

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
19. März 2015 (19.03.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/036136 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 35/103 (2006.01) **C04B 35/106** (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/063658
- (22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juni 2014 (27.06.2014)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
13184031.6 12. September 2013 (12.09.2013) EP
- (71) Anmelder: **REFRACTORY INTELLECTUAL
PROPERTY GMBH & CO. KG** [AT/AT];
Wienerbergstraße 11, A-1100 Wien (AT).
- (72) Erfinder: **MÜLLER, Mira-Annika**; Kreuth 20, A-9531
Bleiberg-Kreuth (AT). **NILICA, Roland**; Ringsiedlung 8,
A-8715 Feistritz (AT). **WIESEL, Martin**; Haiderhofweg
17, A-8793 Trofaiach (AT). **MÜHLHÄUSSER, Jürgen**;
Türkengasse 3, A-8700 Leoben (AT). **GRASSET-
BOURDET, Renaud**; Eisenbichl 2, Tür 17, A-8770 St.
Michael (AT).
- (74) Anwälte: **BERKENBRINK, Kai** et al.; Turmstraße 22,
40878 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: BATCH FOR PRODUCING A CARBON-BONDED OR RESIN-BONDED SHAPED FIRE-RESISTANT PRODUCT, A METHOD FOR PRODUCING SUCH A PRODUCT, A PRODUCT OF SAID TYPE, AND A USE OF MAGNESIA SPINEL ZIRCONIUM OXIDE

(54) Bezeichnung : VERSATZ ZUR HERSTELLUNG EINES KOHLENSTOFFGEBUNDENEN ODER HARZGEBUNDENEN GEFORMTEN FEUERFESTEN ERZEUGNISSES, EIN VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SOLCHEN ERZEUGNISSES, EIN SOLCHES ERZEUGNIS SOWIE EINE VERWENDUNG VON MAGNESIASPINELL-ZIRKONOXID

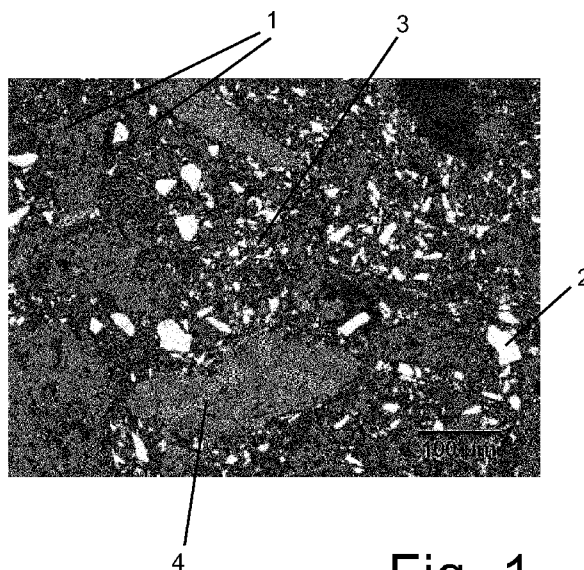


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a batch for producing a carbon-bonded or resin-bonded shaped fire-resistant product, a method for producing such a product, a product of said type, and a use of magnesia spinel zirconium oxide.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Versatz zur Herstellung eines kohlenstoffgebundenen oder harzgebundenen geformten feuerfesten Erzeugnisses, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Erzeugnisses, ein solches Erzeugnis sowie eine Verwendung von Magnesiumspinel-Zirkonoxid.

Versatz zur Herstellung eines kohlenstoffgebundenen oder harzgebundenen geformten feuerfesten Erzeugnisses, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Erzeugnisses, ein solches Erzeugnis sowie eine Verwendung von Magnesiaspinell-Zirkonoxid

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft einen Versatz zur Herstellung eines kohlenstoffgebundenen oder harzgebundenen geformten feuerfesten Erzeugnisses, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Erzeugnisses, ein solches Erzeugnis sowie eine Verwendung von Magnesiaspinell-Zirkonoxid.

Kohlenstoffgebundene und harzgebundene geformte feuerfeste Erzeugnissen werden aus einem Versatz hergestellt, der Kohlenstoff umfassende Komponenten umfasst. Soweit aus einem solchen Versatz kohlenstoffgebundene Erzeugnisse hergestellt werden, wird der Versatz derart mit Temperatur beaufschlagt, dass die Kohlenstoff umfassenden Komponenten verkoken und ein Koksgerüst bilden, in das die weiteren

-2-

Komponenten des Versatzes fest eingebunden sind. Soweit aus einem Kohlenstoff umfassende Komponenten aufweisenden Versatz ein harzgebundenes Erzeugnis hergestellt werden soll, liegt wenigstens eine Kohlenstoff umfassende Komponente in Form von Harz vor. Dieses Harz kann selbsttätig oder unter Verwendung eines Härters aushärten. Nach dem Aushärten des Harzes ist aus dem Versatz ein harzgebundenes Erzeugnis erstellt, in dem das ausgehärtete Harz die übrigen Komponenten des Versatzes fest miteinander verbindet und dem Erzeugnis eine feste Struktur gibt.

Sowohl bei kohlenstoffgebundenen als auch bei harzgebundenen Erzeugnissen bildet sich die endgültige Kohlenstoffbindung in der Regel erst während des Einsatzes des jeweiligen Erzeugnisses und den dabei herrschenden Einsatztemperaturen aus.

Typische kohlenstoffgebundene oder harzgebundene geformte feuerfeste Erzeugnisse sind beispielsweise Schieberplatten in Stahlstranggussystemen. In Stahlstranggussystemen bilden Schieberplatten zusammen mit dem sie umgebenden Metallgehäuse einen Schieberverschluss. Solche Schieberverschlüsse dienen in Form von Pfannen-Schieberverschlüssen zur Regulierung der Durchflussmenge der Stahlschmelze durch das Pfannenverteilerrohr zwischen Gießpfanne und Tundish (Zwischenpfanne) oder in Form von Tundish-Schieberverschlüssen zur Regulierung der Durchflussmenge der Stahlschmelze durch den Eintauchguss zwischen Tundish und Kokille.

Zur Regulierung der Durchflussmenge von Stahlqualitäten mit einer hochkorrosiven Pfannenschlacke werden insbesondere auch kohlenstoffgebundene oder harzgebundene Schieberplatten auf Basis Alumina eingesetzt. Zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit der Schieberplatte gegenüber der hochkorrosiven Pfannenschlacke kann die Schieberplatte Anteile an Zirkon-Korund aufweisen. Aufgrund dieses Anteils an Zirkon-Korund weisen solche Schieberplatten in der Regel einen geringen Anteil an Kieselsäure auf, wodurch die Korrosionsbeständigkeit der Schieberplatte erhöht ist.

Durch eine Erhöhung des Anteils an Zirkon-Korund in solchen Schieberplatten kann zwar die Korrosionsbeständigkeit dieser Platten erhöht werden. Allerdings kann der Anteil an Zirkon-Korund nicht beliebig erhöht werden, da die Sprödigkeit der Platten mit einem steigenden Gehalt an Zirkon-Korund ebenfalls zunimmt, wodurch die Thermoschockbeständigkeit und damit die Lebensdauer der Platten reduziert wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Versatz zur Verfügung zu stellen, durch den ein kohlenstoffgebundenes oder harzgebundenes geformtes feuerfestes Erzeugnis, insbesondere in Form einer Schieberplatte, herstellbar ist, welches eine hohe Korrosionsbeständigkeit insbesondere gegenüber korrosiven Pfannenschlacken beim Stahlstrangguss aufweist. Insbesondere ist es eine Aufgabe der Erfindung, einen solchen Versatz zur Verfügung zu stellen, durch den Schieberplatten herstellbar sind, die sich gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten kohlenstoffgebundenen oder

-4-

harzgebundenen Schieberplatten auf Basis Alumina und Zirkon-Korund durch eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit auszeichnen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines solch kohlenstoffgebundenen oder harzgebundenen geformten feuerfesten Erzeugnisses aus einem solchen Versatz zur Verfügung zu stellen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein solch kohlenstoffgebundenes oder harzgebundenes geformtes feuerfestes Erzeugnis zur Verfügung zu stellen.

Zur Lösung der erstgenannten Aufgabe wird erfindungsgemäß zur Verfügung gestellt ein Versatz zur Herstellung eines kohlenstoffgebundenen oder harzgebundenen geformten feuerfesten Erzeugnisses, der die folgenden Komponenten umfasst:

- eine oder mehrere Alumina umfassende Komponente;
 - eine oder mehrere Kohlenstoff umfassende Komponenten;
 - ein oder mehrere Antioxidantien zur Unterdrückung der Oxidierung des Kohlenstoffs;
 - gegebenenfalls eine oder mehrere weitere Komponenten;
- dadurch gekennzeichnet, dass der Versatz ferner
- wenigstens eine Komponente in Form von Magnesiaspinell-Zirkonoxid aufweist.

Die Erfindung beruht auf der Grunderkenntnis, dass die Korrosionsbeständigkeit von kohlenstoffgebundenen oder

-5-

harzgebundenen geformten feuerfesten Erzeugnissen auf Basis Alumina, insbesondere in Form von Schieberplatten, gegenüber hochkorrosiven Pfannenschlacken dadurch verbessert werden kann, dass der Versatz zur Herstellung solcher Erzeugnisse wenigstens eine Komponente in Form von Magnesiaspinell-Zirkonoxid umfasst.

Bei Magnesiaspinell-Zirkonoxid handelt es sich um einen Rohstoff, der aus Magnesiaspinell (also MA-Spinell, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) und Zirkonoxid (also Zirkonia, ZrO_2) aufgebaut ist.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, dass durch die Verwendung von Magnesiaspinell-Zirkonoxid in Versätzen zur Herstellung kohlenstoffgebundener oder harzgebundener geformter feuerfester Erzeugnisse nicht nur die Korrosionsbeständigkeit der Erzeugnisse, sondern auch deren Thermoschockbeständigkeit verbessert werden kann. Im Gegensatz zur Verwendung von Zirkonkorund wird durch die Verwendung von Magnesiaspinell-Zirkonoxid die Thermoschockbeständigkeit der Erzeugnisse damit nicht verschlechtert sondern verbessert.

Die besten Werte für die Korrosionsbeständigkeit und Thermoschockbeständigkeit der aus dem erfindungsgemäßen Versatz hergestellten Erzeugnisse wurde festgestellt, wenn der Magnesiaspinell des Magnesiaspinell-Zirkonoxids im erfindungsgemäßen Versatz stöchiometrisch vorliegt, also mit einem Molverhältnis von MgO zu Al_2O_3 von 1:1. Erfindungsgemäß kann daher insbesondere vorgesehen sein, dass der Magnesiaspinell des Magnesiaspinell-Zirkonoxids im

-6-

Versatz stöchiometrisch oder im wesentlich stöchiometrisch vorliegt, also beispielsweise mit einer Abweichung von maximal 10 % oder von maximal 5 % von der stöchiometrischen Zusammensetzung, also mit einem Molverhältnis von MgO zu Al_2O_3 im Bereich 1,1 bis 0,9 oder im Bereich von 1,05 bis 0,95. Nach einer Fortbildung dieses Erfindungsgedankens kann die Abweichung des Molverhältnisses von der stöchiometrischen Zusammensetzung auch maximal nur 4 %, 3 %, 2 % oder auch nur 1 % betragen. Es kann vorgesehen sein, dass der Magnesiaspinell des gesamten Magnesiaspinell-Zirkonoxids des Versatzes mit diesem Molverhältnis von MgO zu Al_2O_3 vorliegt. Es kann jedoch auch vorgesehen sein, dass Magnesiaspinell teilweise abweichend von diesem Molverhältnis vorliegt, beispielsweise in Randbereichen der Magnesiaspinell-Zirkonoxid-Körner des Versatzes beziehungsweise der daraus hergestellten Erzeugnisse.

Der Anteil an Zirkonoxid am Magnesiaspinell-Zirkonoxid kann beispielsweise im Bereich von 10 bis 65 Masse-% liegen, bezogen auf die Gesamtmasse des Magnesiaspinell-Zirkonoxids. Demnach kann der Anteil an Zirkonoxid am Magnesiaspinell-Zirkonoxid beispielsweise bei wenigstens 10, 13, 15, 18, 20, 22, 24, 26, 27, 28 oder 29 Masse-% liegen. Ferner kann der Anteil an Zirkonoxid am Magnesiaspinell-Zirkonoxid beispielsweise bei höchstens 65 Masse-% liegen, also beispielsweise auch bei höchstens 60, 55, 50, 45, 42, 40, 38, 36, 34, 33, 32 oder 31 Masse-%.

Bekanntermaßen wird Zirkonoxid in feuerfesten Erzeugnissen regelmäßig in stabilisierter Form eingesetzt, beispielsweise in durch Yttriumoxid

-7-

stabilisierter Form. Erfindungsgemäß kann jedoch bevorzugt vorgesehen sein, dass Zirkonoxid im Magnesiaspinell-Zirkonoxid des erfindungsgemäßen Versatzes in unstabilisierter oder nur teilstabilisierter Form vorliegt.

Bevorzugt liegt die Magnesiaspinell-Zirkonoxid-Komponente des erfindungsgemäßen Versatzes in hochreiner Form vor, also als im wesentlichen reines Magnesiaspinell-Zirkonoxid. Das Magnesiaspinell-Zirkonoxid liegt im erfindungsgemäßen Versatz bevorzugt in Form von Schmelzrohstoff vor. Der Schmelzrohstoff kann beispielsweise gewonnen werden durch Erschmelzen der MgO , Al_2O_3 und ZrO_2 umfassenden Ausgangsrohstoffe und das anschließende Abkühlen der Schmelze. Die Schmelze kann anschließend zu körnigem Gut aufbereitet und in dieser Form im erfindungsgemäßen Versatz verwendet werden. Besonders bevorzugt liegt die Magnesiaspinell-Zirkonoxid-Komponente im erfindungsgemäßen Versatz in Form solcher Schmelzkörner vor. Ein Verfahren zur Herstellung eines Magnesiaspinell-Zirkonoxid-Schmelzrohstoffes wird beispielsweise in US 3,498,769 beschrieben.

Magnesiaspinell-Zirkonoxid kann im erfindungsgemäßen Versatz beispielsweise in einem Anteil im Bereich von 2 bis 35 Masse-% vorliegen, bezogen auf die Gesamtmasse des Versatzes. Demnach kann die Komponente in Form von Magnesiaspinell-Zirkonoxid im erfindungsgemäßen Versatz beispielsweise in einem Anteil von wenigstens 2 Masse-%, also beispielsweise auch in einem Anteil von wenigstens 4, 6, 8 oder 10 Masse-% vorliegen. Ferner kann Magnesiaspinell-Zirkonoxid im erfindungsgemäßen Versatz demnach

-8-

beispielsweise in einem Anteil von höchstens 35 Masse-% vorliegen, also beispielsweise auch in einem Anteil von höchstens 32, 30, 28, 27, 26 oder 25 Masse-%.

Es kann vorgesehen sein, dass das Magnesiaspinell-Zirkonoxid in einer verhältnismäßig geringen Korngröße im Versatz vorliegt, beispielsweise in einer Korngröße von höchstens 3 mm, also beispielsweise auch in einer Korngröße von höchstens 2,5 mm, 2 mm, 1,5 mm oder 1,0 mm. Ferner kann vorgesehen sein, dass das Magnesiaspinell-Zirkonoxid im Versatz in einer Korngröße von nicht unter 0,1 mm vorliegt, also beispielsweise auch in einer Korngröße von nicht unter 0,2 oder 0,3 mm.

Der erfindungsgemäße Versatz basiert auf Alumina, also Al_2O_3 beziehungsweise Tonerde beziehungsweise Korund.

Die Alumina umfassenden Komponenten können in einem Anteil von 60 bis 90 Masse-% im Versatz vorliegen, bezogen auf die Gesamtmasse des Versatzes. Demnach können die Alumina umfassenden Komponenten beispielsweise in einem Anteil von wenigstens 60 Masse-%, also beispielsweise auch in einem Anteil von wenigstens 62, 64, 66, 68, 70, 71, 72, 73 oder 74 Masse-% im Versatz vorliegen. Ferner können die Alumina umfassenden Komponenten beispielsweise in einem Anteil von wenigstens 90 Masse-% im Versatz vorliegen, also beispielsweise auch in einem Anteil von höchstens 88, 86, 84, 82, 80, 79, 78, 77 oder 76 Masse-%.

Die Alumina umfassenden Komponenten können in Form von reiner Alumina oder hoch Alumina haltigen Rohstoffen vorliegen, insbesondere mit einem Anteil von Alumina von über 95, 96, 97, 98 oder 99 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Alumina umfassenden Komponenten.

Beispielsweise können die Alumina umfassenden Komponenten in Form wenigstens einer der folgenden Komponenten vorliegen: Sinterkorund, Schmelzkorund, brauner Korund, Hohlkugelskorund, Tabulartonerde oder kalzinierter Tonerde. Nach einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Alumina umfassenden Komponenten in Form von Tabulartonerde und kalzinierter Tonerde vor.

Nach einer Ausführungsform ist vorgesehen, dass die Alumina umfassenden Komponenten mit einer Korngröße von höchstens 5 mm im Versatz vorliegen, also beispielsweise auch in einer Korngröße von höchstens 4 mm, 3 mm, 2,5 mm oder 2 mm. Es kann vorgesehen sein, dass die Alumina umfassenden Komponenten im Bereich der folgenden Korngrenzen jeweils beispielsweise im Bereich der folgenden Massenanteile im Versatz vorliegen, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Versatzes:

> 0,045 bis 5 mm: 44 bis 60 Masse-%;

> 0 bis 0,045 mm: 16 bis 30 Masse-%.

Kohlenstoff umfassende Komponenten, also Kohlenstoffträger, können in einem Anteil im Bereich von 2 bis 9 Masse-% im Versatz vorliegen, bezogen auf die Gesamtmasse des Versatzes. Demnach können die Kohlenstoff umfassenden Komponenten beispielsweise in einem Anteil

von wenigstens 2 Masse-%, 2,5 Masse-%, 3 Masse-%, 3,5 Masse-% oder 4 Masse-% im Versatz vorliegen. Ferner können die Kohlenstoff umfassenden Komponenten beispielsweise in einem Anteil von höchstens 9, 8, 7, 6 oder 5 Masse-% im Versatz vorliegen.

Grundsätzlich können die Kohlenstoff umfassenden Komponenten in Form beliebiger Komponenten vorliegen, die aus der Feuerfesttechnologie bekannt sind, um Kohlenstoff zur Erzeugung einer Kohlenstoffbindung oder Harzbindung in einen feuerfesten Versatz einzutragen. Beispielsweise kann vorgesehen sein, dass die Kohlenstoff umfassenden Komponenten in Form einer oder mehrerer der folgenden Komponenten im Versatz vorliegen: Ruß, Petrolkoks, Graphit oder Harz.

Die Kohlenstoff umfassenden Komponenten dienen zum Einbringen von Kohlenstoff in den Versatz. Je nach Art dieser Komponenten bilden diese in einem ersten Schritt entweder eine Kohlenstoffbindung beziehungsweise Koksbindematrix oder eine Harzbindematrix aus. In einem zweiten Schritt, in der Regel beim Einsatz der jeweiligen Erzeugnisse und den dabei herrschenden Einsatzbedingungen, bilden die jeweiligen Matrices eine endgültige Kohlenstoffbindung aus.

Soweit aus dem Versatz ein kohlenstoffgebundenes Erzeugnis hergestellt werden soll, wird der Versatz mit Temperatur derart beaufschlagt, dass die Kohlenstoff umfassende Komponenten eine Kohlenstoffbindung beziehungsweise Koksbindematrix ausbilden.

-11-

Soweit der Kohlenstoff in Form von Harz in den Versatz eingebracht ist, lässt man das Harz aushärten, so dass dieses eine Harzbindematrix ausbildet und mit den weiteren Komponenten des Versatzes ein harzgebundenen Erzeugnis bildet.

Harz als Kohlenstoff umfassende Komponente kann im Versatz insbesondere in Form wenigstens eines Kunstharzes vorliegen, insbesondere in Form wenigstens eines Kunstharzes aus der Gruppe der Phenol-Formaldehydharze. Beispielsweise kann Harz in Form wenigstens eines der folgenden Kunstharze vorliegen: Novolak oder Resol. Harz kann im Versatz, wie aus dem Stand der Technik bekannt, als Flüssigkeit oder in Form eines Pulvers vorliegen.

Die Kohlenstoff umfassenden Komponenten in Form von Ruß, Petrolkoks, Graphit können jeweils mehlfein, insbesondere beispielsweise in einer Korngröße unter 0,05 mm im Versatz vorliegen.

Der Versatz kann wenigstens ein Antioxidans zur Unterdrückung der Oxidierung des Kohlenstoffs aufweisen. Entsprechende Antioxidantien unterdrücken demnach die Oxidierung des Kohlenstoffs der Kohlenstoff umfassenden Komponenten während des Einsatzes einer aus dem Versatz hergestellten Schieberplatte, so dass der Kohlenstoff der Kohlenstoff umfassenden Komponenten nicht oxidiert.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, gattungsgemäßen Versätzen auf Basis von Alumina zur Herstellung kohlenstoffgebundener oder harzgebundener geformter feuerfester Erzeugnisse metallisches Silizium

-12-

als Antioxidans beizufügen. Metallisches Silizium dient im Versatz nicht nur als Antioxidans für den Kohlenstoff, sondern kann mit dem Kohlenstoff auch Siliziumkarbid bilden, was die Festigkeit des aus dem Versatz gebildeten Erzeugnisses erhöht.

Zusätzlich zu metallischem Silizium als Antioxidans kann der Versatz metallisches Aluminium oder Borkarbid als Antioxidans aufweisen.

Insofern kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, dass der erfindungsgemäße Versatz sowohl metallisches Silizium als auch metallisches Aluminium als Antioxidantien zur Unterdrückung der Oxidierung des Kohlenstoffs aufweist.

Die Gesamtmasse der Antioxidantien metallisches Silizium und metallisches Aluminium im Versatz kann beispielsweise im Bereich von 2 bis 10 Masse-% liegen, also beispielsweise auch bei wenigstens 3 Masse-%, 3,5 Masse-%, 4 Masse-% oder 4, 5 Masse-%. Die Obergrenze kann demnach bei einer Gesamtmasse von beispielsweise 10, 9, 8, 7 oder 6 Masse-% liegen. Die vorbezeichneten Massenangaben beziehen sich jeweils auf die Anteile an der Gesamtmasse des Versatzes.

Bevorzugt liegen metallisches Silizium und metallisches Aluminium in einer Korngröße unter 1 mm vor, beispielsweise auch in einer Korngröße unter 0,5 oder 0,1 mm.

Erfindungsgemäß kann vorgesehen sein, dass der erfindungsgemäße Versatz neben den vorbeschriebenen Komponenten, also wenigstens einer

Alumina umfassenden Komponente, wenigstens einer Kohlenstoff umfassenden Komponente, wenigstens einem Antioxidans und wenigstens einer Komponente in Form von Magnesiaspinell-Zirkonoxid eine oder mehrere weitere Komponenten aufweist, bevorzugt jedoch in einer Gesamtmasse unter 5 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Versatzes, also beispielsweise auch eine Gesamtmasse unter 4, 3, 2 oder 1 Masse-%.

Bevorzugt weist der Versatz keine oder nur geringe Anteile an Zirkonkorund auf, da durch die Anwesenheit von Zirkonkorund im Versatz die Flexibilität eines aus dem Versatz hergestellten Erzeugnisses verschlechtert werden kann. Soweit der Versatz Anteile an Zirkonkorund aufweist, kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, dass diese Anteile unter 5 Masse-% liegen, bezogen auf die Gesamtmasse des Versatzes, also beispielsweise auch unter 4, 3, 2 oder 1 Masse-%.

Insbesondere dann, wenn die Kohlenstoff umfassenden Komponenten nicht in Form von Harz vorliegen, kann zur Verarbeitung des Versatzes, insbesondere um diesem nach der Formgebung eine ausreichende Grünfestigkeit verleihen zu können, der Versatz mit einem Binder beziehungsweise einem Primärbinder versehen werden, wobei insoweit auf die aus dem Stand der Technik bekannten Primärbindersysteme für kohlenstoffhaltige Versätze zurückgegriffen werden kann, insbesondere also beispielsweise auch auf Binder auf Basis von Harz beziehungsweise Kunstharz, beispielsweise Novolak. Binder können dem Versatz beispielsweise in Anteilen im Bereich von 3 bis 5 Masse-% zugegeben werden, bezogen auf 100 Masse-% des Versatzes ohne den Binder.

Soweit ein harzbasierter Primärbinder verwendet wird, kann der Versatz einen Härter zur Vernetzung des Harzes aufweisen, wobei insoweit auf die aus dem Stand der Technik bekannten Härter für harzbasierte Primärbinder zurückgegriffen werden kann.

Soweit eine Kohlenstoff umfassende Komponenten in Form eines Harzes verwendet wird, um aus dem Versatz ein harzgebundenes Erzeugnis herzustellen, kann der Versatz eine weitere Komponente in Form eines Härters zur Aushärtung des Harzes aufweisen, soweit das Harz nicht selbsthärtend ist. Insoweit kann auf die aus dem Stand der Technik bekannten Härten zurückgegriffen werden. Beispielsweise kann Hexamethylentetramin als Härter für Novolakharze verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung eines kohlenstoffgebundenen oder harzgebundenen geformten feuerfesten Erzeugnisses, das die folgenden Schritte umfasst:

Zur Verfügungstellung eines erfindungsgemäßen Versatzes;

Formung des Versatzes zu einem Grünkörper;

Verkoken des Grünkörpers zu einem feuerfesten kohlenstoffgebundenen Erzeugnis oder Aushärten des Grünkörpers zu einem feuerfesten harzgebundenen Erzeugnis.

Der Versatz kann vor der Formgebung mit einem wie oben beschriebenen Binder und gegebenenfalls mit einem Härter gemischt werden. Die Mischung des Versatzes mit dem Binder und dem Härter kann beispielsweise in einem Zwangsmischer durchgeführt werden.

Der Versatz kann durch Pressen, insbesondere durch uniaxiales Pressen geformt werden. Durch das Pressen wird der Versatz zu einem geformten, ungebrannten Grünkörper geformt.

Nach der Formung des Versatzes zu einem Grünkörper wird dieser unterschiedlich behandelt, je nachdem ob ein kohlenstoffgebundenes oder harzgebundenes Erzeugnis aus dem Versatz erstellt werden soll und der damit einhergehenden, unterschiedlichen Zusammensetzung des Versatzes.

Zur Herstellung eines kohlenstoffgebundenen Erzeugnisses aus dem Versatz wird der Grünkörper anschließend in reduzierender Atmosphäre verkocht, wodurch sich eine Kohlenstoffbindung beziehungsweise eine Koksbindematrix ausbildet. Die Verkokung kann beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 1.000 bis 1.400 °C durchgeführt werden.

Zur Herstellung eines harzgebundenen Erzeugnisses aus dem Versatz lässt man das Harz in dem Grünkörper aushärten. Die Aushärtung des Harzes kann in der Regel dadurch beschleunigt werden, dass man den Grünkörper erhöhten Temperaturen aussetzt, beispielsweise im Bereich von 100 bis 400 °C.

Bevorzugt wird der erfindungsgemäße Versatz zur Herstellung von Schieberplatten für Anlagen zum Stranggießen von Stahl verwendet. Dabei kann der Versatz sowohl zur Herstellung von Tundish-Schieberplatten als auch zur Herstellung von Pfannen-Schieberplatten Verwendung finden.

-16-

Soweit aus dem Versatz Schieberplatten hergestellt werden, ist der Grünkörper des erfindungsgemäßen Verfahrens demnach der Grünkörper einer Schieberplatte, der zu einer Schieberplatte für einen Tundish- oder Pfannen-Schieberverschluss für ein Stranggussystem verkocht wird.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein kohlenstoffgebundenes oder harzgebundenes feuerfestes Erzeugnis, das durch ein erfindungsgemäßes Verfahren hergestellt ist.

Ein solches Erzeugnis kann, wie zuvor ausgeführt, insbesondere eine Schieberplatte sein. Ein erfindungsgemäßes Erzeugnis in Form einer Schieberplatten kann, wie aus dem Stand der Technik bekannt, vor seinem Einsatz noch pechgetränkt werden. Gegenstand der Erfindung ist demnach auch eine solch pechgetränkte Schieberplatte.

Charakteristisch für ein erfindungsgemäßes Erzeugnis ist in chemischer Hinsicht insbesondere der höhere Gehalt an Magnesiumoxid (MgO) im Vergleich zu gattungsgemäßen Erzeugnissen nach dem Stand der Technik. Dieser Gehalt an Magnesiumoxid wird durch das Magnesiaspinell-Zirkonoxid in den erfindungsgemäßen Versatz und damit in das aus dem erfindungsgemäßen Versatz hergestellte Erzeugnis eingetragen. Typischerweise liegt der Anteil an Magnesiumoxid in erfindungsgemäßen Versätzen und den daraus hergestellten Erzeugnissen im Bereich von 1,5 bis 6 Masse-%, insbesondere im Bereich von 2 bis 5 oder von 2 bis 4 Masse-%. Demgegenüber liegen die Anteile an Magnesiumoxid in Versätzen und Erzeugnissen nach dem Stand der

-17-

Technik typischerweise unter 1 Masse-% und regelmäßig auch unter 0,5 Masse-%.

Das Gefüge eines erfindungsgemäßen kohlenstoffgebundenen Erzeugnisses zeichnet sich durch eine Kohlenstoff- beziehungsweise Koksbindematrix aus, in die Alumina und Magnesiaspinell-Zirkonoxid als Hauptphasen eingebunden sind. Daneben können Nebenphasen vorliegen, beispielsweise Silizium und Siliziumkarbid, Aluminium und Aluminiumkarbid, Borkarbid, etwaige weitere Nebenphasen sowie Reaktionsprodukte aus diesen Haupt- und Nebenphasen.

Das Gefüge eines erfindungsgemäßen harzgebundenen Erzeugnisses zeichnet sich durch eine ausgehärtete Harzbindematrix aus, in die Alumina und Magnesiaspinell-Zirkonoxid als Hauptphasen eingebunden sind. Daneben können die vorgenannten Nebenphasen vorliegen.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Erzeugnisse und den dabei herrschenden Einsatztemperaturen bildet sich aus der Koksbindematrix oder der Harzbindematrix eine "echte" Kohlenstoffbindematrix in Form eines festen Kohlenstoffgerüsts aus, in das die vorgenannten Haupt- und Nebenphasen eingebunden sind.

Wie zuvor ausgeführt, zeichnen sich aus dem erfindungsgemäßen Versatz hergestellte, erfindungsgemäße Erzeugnisse durch hervorragende feuerfeste Eigenschaften aus.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind Bereiche von Werten für mögliche feuerfeste beziehungsweise physikalische Eigenschaften von erfindungsgemäßen Erzeugnissen angegeben.

Physikalische Eigenschaft	Wertebereich
Rohdichte [g/cm^3]	2,95-3,05
Porosität [Vol.-%]	11,0-12,5
Dynamisches Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur (Schalllaufzeitmessung) [GPa]	60-68
Dynamisches Elastizitätsmodul bei 1.400 °C reduzierender Atmosphäre (Schalllaufzeitmessung) [GPa]	64-72
Heißbiegefestigkeit bei 1.400 °C reduzierender Atmosphäre [MPa]	14-16
Brucharbeit Gf bei 1.400 °C reduzierender Atmosphäre [J/m^2]	220-280
Nominelle Kerbzugfestigkeit σ_{NT} bei 1.400 °C reduzierender Atmosphäre [MPa]	5,5-6,3
Charakteristische Länge bei 1.400 °C reduzierender Atmosphäre [mm]	460-500
Thermoschockparameter R nach Kingery bei 1.400 °C [K]	7,5-8,5
Thermoschockparameter Rst nach Hasselmann bei 1.400 °C [$\text{Km}^{1/2}$]	3,5-4,5

Tabelle 1

Die vorstehenden physikalischen Eigenschaften sind nach den folgenden Normen beziehungsweise Verfahren bestimmt:

Rohdichte und Porosität gemäß DIN 993-1:1995.

Dynamisches Elastizitätsmodul gemäß DIN 51942:2002.

Heißbiegefestigkeit gemäß DIN EN 993-7:1998.

Brucharbeit, charakteristische Länge und nominelle Kerbzugfestigkeit gemäß den Angaben in der folgenden Literaturstelle, wobei die Messungen bei 1.100 °C durchgeführt werden: Harmuth H., Manhart Ch., Auer Th., Gruber D.: "Fracture Mechanical Characterisation of Refractories and Application for Assessment and Simulation of the Thermal Shock Behaviour", CFI Ceramic Forum International, Vol. 84, Nr. 9, pp. E80 – E86 (2007).

Thermoschockparameter R nach Kingery gemäß den Angaben in der folgenden Literaturstelle: Kingery WD.: "Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramics Materials", J. Am. Ceram. Soc. 1955; 38 (1): 3-15.

Thermoschockparameter Rst nach Hasselmann gemäß den Angaben in der folgenden Literaturstelle: Hasselmann DPH: "Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 1969; 52 (11): 600-04.

Ferner zeichnen sich die erfindungsgemäßen Erzeugnisse durch hohe Festigkeiten bei der Durchführung des Keilspalttestes aus. Messkurven, die bei der Durchführung von Keilspalttests an Ausführungsbeispielen erfindungsgemäßer Erzeugnisse erstellt worden sind, sowie ein Vergleichsbeispiels für ein Erzeugnis nach dem Stand der Technik, sind

bei der nachfolgenden Darstellung von Ausführungsbeispielen der Erfindung näher erläutert.

Der Keilspalttest wird durchgeführt gemäß der oben angegebenen Literaturstelle in CFI Ceramic Forum International, Vol. 84, Nr. 9, pp. E80 – E86 (2007).

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein kohlenstoffgebundenes oder harzgebundenes geformtes feuerfestes Erzeugnis, das wenigstens eine der in Tabelle 1 angegebenen physikalischen Eigenschaften in dem jeweils angegebenen Bereich aufweist.

Schließlich ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung von Magnesiaspinell-Zirkonoxid in einem Versatz auf Basis von Alumina zur Herstellung von kohlenstoffgebundenen oder harzgebundenen Schieberplatten für ein Stahlstranggussystem.

Die Verwendung kann mit der Maßgabe erfolgen, dass der Versatz erfindungsgemäß konfektioniert ist und dass das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind zwei Versatzbeispiele V1 und V2 angegeben, wobei Versatzbeispiel V1 ein Versatz gemäß dem Stand der Technik und Versatz V2 ein erfindungsgemäßes Versatzbeispiel in Form eines Versatzes zur Herstellung eines kohlenstoffgebundenen Erzeugnisses darstellt.

Rohstoff	V1	V2
Tabulartonerde > 0,045-2,0 mm	50	50
Zirkonkorund 0,3-1,0 mm	15	-
Magnesiaspinell-Zirkonoxid 0,3-1,0 mm	-	15
Tabulartonerde > 0,0-0,045 mm	25	25
Antioxidantien	6	6
Kohlenstoffträger	4	4

Tabelle 2

Die Angaben zu den Versätzen V1 und V2 sind Anteile in Masse-% der Rohstoffe gemäß Spalte 1, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des jeweiligen Versatzes.

Der nicht erfindungsgemäße Versatz V1 sowie der erfindungsgemäße Versatz V2 wurden anschließend gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt. Insofern wurden die Versätze V1 und V2 zunächst jeweils mit 4,4 Masse-% Bindemittel in Form eines Harzes, bezogen auf 100 Masse-% des jeweiligen Versatzes ohne dieses Bindemittel, in einem Zwangsmischer gemischt und anschließend durch uniaxiales Pressen zu einem Grünkörper geformt. Der jeweilige Grünkörper wies die Form einer aus diesem herzustellenden Schieberplatte auf.

Der Grünkörper wurde schließlich bei 1.200 °C zu einem feuerfesten kohlenstoffgebundenen Erzeugnis in Form einer Schieberplatte verkocht.

In der nachfolgenden Tabelle 3 sind die physikalischen Eigenschaften der danach hergestellten Schieberplatten angegeben, wobei die aus dem nicht erfindungsgemäßen Versatz V1 hergestellte Schieberplatte mit S1 und die aus dem erfindungsgemäßen Versatz V2 hergestellte Schieberplatte mit S2 bezeichnet ist.

Physikalische Eigenschaft	S1	S2
Rohdichte [g/cm^3]	3,02	3,0
Porosität [Vol.-%]	12,7	11,7
Dynamisches Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur (Schalllaufzeitmessung) [GPa]	69	64
Dynamisches Elastizitätsmodul bei 1.400 °C oxidierender Atmosphäre (Schalllaufzeitmessung) [GPa]	82	68
Brucharbeit Gf bei 1.400 °C reduzierender Atmosphäre [J/m^2]	186	250
Nominelle Kerbzugfestigkeit σ_{NT} [MPa]	5,9	5,9
Charakteristische Länge [mm]	433,4	485,6
Thermoschockparameter Rst nach Kingery bei 1.400 °C [K]	6,9	7,9
Thermoschockparameter Rst nach Hasselmann bei 1.400 °C [$\text{Km}^{1/2}$]	3,2	3,9

Tabelle 3

Die chemische Analyse der Schieberplatten S1 und S2 ist in der nachfolgenden Tabelle 4 angegeben.

Oxid	S1	S2
MgO	0,2	3,0
Al ₂ O ₃	86,0	81,8
SiO ₂	9,7	9,9
ZrO ₂	3,8	4,8
Rest	0,3	0,5

Tabelle 4

In Tabelle 4 sind die Anteile an den Oxiden wiederum in Anteilen in Masse-% angegeben, bezogen auf die Gesamtmasse des jeweiligen Erzeugnisses.

Zur Überprüfung der Korrosionsbeständigkeit der aus den Versätzen V1 und V2 herstellbaren feuerfesten Erzeugnisse wurden aus den Versätzen V1 und V2 gemäß dem Ausführungsbeispiel zur Herstellung der Schieberplatten S1 und S2 Steinsegmente hergestellt, und zwar Steinsegmente F1 aus dem Versatz V1 und Steinsegmente F2 aus dem Versatz V2. Diese Steinsegmente F1 und F2 wurden als Teil einer Ofenausmauerung verwendet, an der ein Korrosionstest gemäß dem sogenannten "Induktion Tiegel Ofen Test" (ITO-Test) wie folgt durchgeführt wurde: Zunächst wurde ein Ofen errichtet, dessen feuerfeste Ausmauerung wandseitig aus Steinsegmenten gebildet war. Im späteren Schlackenbereich war die Ausmauerung aus den Steinsegmenten F1 und F2 gebildet. Die feuerfeste Ausmauerung umschloss einen kreiszylindrischen Ofenraum, in den ein passender, kreiszylindrischer

Metalleinsatz (60 kg Stahl) gesetzt wurde. Der Metalleinsatz wurde durch Spulen, die ringförmig außen um die Ausmauerung geführt waren, auf 1.600 °C erhitzt und erschmolzen. Auf die Stahlschmelze wurde ein Schlackenpulver (3 kg mit der chemischen Zusammensetzung gemäß Tabelle 5) aufgegeben, welches aufschmolz und einen Schlackenbereich mit einer korrosiven Schlacke bildete. Die Schlacke reagierte in diesem Schlackenbereich mit den Steinsegmenten F1 und F2 und beschädigte diese hierdurch korrosiv. Die Steinsegmente wurden insgesamt etwa 5 Stunden durch die Schlacke korrodiert, wobei die Schlacke etwa jede Stunde erneuert wurde. Anschließend wurde die Ausmauerung ausgebaut und an den Steinsegmenten F1 und F2 der Korrosionsgrad getestet, nämlich die Verschleißtiefe und die Verschleißfläche.

Bestandteil der Schlacke	Anteil in der Schlacke [Masse-% in Bezug auf die Gesamtmasse der Schlacke]
CaO	37,6
MgO	4,2
MnO	11,1
Al ₂ O ₃	10,0
SiO ₂	10,1
Fe ₂ O ₃	26,1
F	0,5
S	0,4

Tabelle 5

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse dieses Korrosionstests wiedergegeben. Dabei wurden die gemessene Verschleißfläche und Verschleißtiefe der Steinsegmente F1 jeweils normalisiert mit 100 % festgesetzt und in Bezug zu den entsprechenden Werten für die Steinsegmente F2 gesetzt. Die Verschleißfläche ist die maximale Querschnittsfläche der korrodierten Bereiche während die Verschleißtiefe ist die maximale Verschleißtiefe der korrodierten Bereiche ist. Wie die Werte in Tabelle 6 zeigen, beträgt der Verschleiß der erfindungsgemäßen Steinsegmente F2 nur 62 % der Verschleißfläche und nur 80 % der Verschleißtiefe der Steinsegmente F1 nach dem Stand der Technik.

Größe	F1	F2
Normalisierte Verschleißfläche	100 %	62 %
Normalisierte Verschleißtiefe	100 %	80 %

Tabelle 6

In den nachfolgenden Abbildungen zeigen die Figuren 1 bis 2 Schliffbilder der Schieberplatten gemäß S1 und S2. Der schwarze Balken unten rechts in den Figuren entspricht jeweils einer Länge von 100 µm.

Figur 1 zeigt das Schliffbild der Schieberplatte S1 gemäß dem Stand der Technik. Zu erkennen sind die Phasen Tabulartonderde (1), Antioxidans (2) sowie Kohlenstoffträger (3). Daneben liegt als weitere Phasen Zirkonkorund (4) vor.

Figur 2 zeigt das Schliffbild des Ausführungsbeispiels der erfindungsgemäßen Schieberplatte S2. Zu erkennen sind wiederum die Phasen Tabulartonderde (1), Antioxidans (2) sowie Kohlenstoffträger (3). Daneben ist als weitere Phase Magnesiaspinell-Zirkonoxid (5) zu erkennen.

Schließlich zeigt Figur 3 Messverläufe bei der Durchführung des Keilspalttests an den Erzeugnissen S1 und S2. Die Keilspalttests wurden bei 1.400 °C unter reduzierenden Bedingungen durchgeführt.

Dabei ist in Figur 3 die Messkurve bei der Durchführung des Keilspalttests an der Schieberplatte S1 mit S1 und bei der Durchführung des Keilspalttests an der Schieberplatte S2 mit S2 gekennzeichnet. Die Keilspalttests wurden bei 1.400 °C in reduzierender Atmosphäre durchgeführt. Zu erkennen ist, dass bei beiden Schieberplatten S1 und S2 eine ähnliche maximale vertikale Kraft von etwa 500 N gemessen worden ist. Jedoch ist die gemessene Brucharbeit, die durch die Fläche unter der jeweiligen Kurve repräsentiert wird, bei der erfindungsgemäßen Schieberplatte S2 deutlich größer als bei der Schieberplatte S1, auch ist die horizontale Position des Kraftmaximums von S2 größer als jene von S1. Durch die höhere Brucharbeit und die größere horizontale Position des Kraftmaximums weist die Schieberplatte S2 gegenüber der Schieberplatte S1 eine deutlich höhere Flexibilität auf.

-27-

Versatz zur Herstellung eines kohlenstoffgebundenen oder harzgebundenen geformten feuerfesten Erzeugnisses, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Erzeugnisses, ein solches Erzeugnis sowie eine Verwendung von Magnesiaspinell-Zirkonoxid

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1 Versatz zur Herstellung eines kohlenstoffgebundenen oder harzgebundenen geformten feuerfesten Erzeugnisses, umfassend die folgenden Komponenten:
 - 1.1 eine oder mehrere Alumina umfassende Komponenten,
 - 1.2 eine oder mehrere Kohlenstoff umfassende Komponenten,
 - 1.3 ein oder mehrere Antioxidantien zur Unterdrückung der Oxidierung des Kohlenstoffs,
 - 1.4 gegebenenfalls eine oder mehrere weitere Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass der Versatz ferner
 - 1.5 wenigstens eine Komponente in Form von Magnesiaspinell-Zirkonoxid aufweist.
2. Versatz nach Anspruch 1, bei dem das Magnesiaspinell-Zirkonoxid in Form von Schmelzrohstoff vorliegt.

3. Versatz nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Magnesiaspinell-Zirkonoxid in einem Anteil im Bereich von 2 bis 35 Masse-% vorliegt, bezogen auf die Gesamtmasse des Versatzes.
4. Versatz nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Magnesiaspinell des Magnesiaspinell-Zirkonoxids stöchiometrisch vorliegt.
5. Versatz nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Anteil an Zirkonoxid am Magnesiaspinell-Zirkonoxids im Bereich von 10 bis 65 Masse-% vorliegt, bezogen auf die Gesamtmasse des Magnesiaspinell-Zirkonoxids.
6. Versatz nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Magnesiaspinell-Zirkonoxid in einer Korngröße von maximal 3,0 mm vorliegt.
7. Versatz nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Alumina umfassenden Komponenten in einem Anteil im Bereich von 60 bis 90 Masse-% vorliegen, bezogen auf die Gesamtmasse des Versatzes.
8. Versatz nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Kohlenstoff umfassenden Komponenten in einem Anteil in Bereich von 2 bis 9 Masse-% vorliegen, bezogen auf die Gesamtmasse des Versatzes.

9. Versatz nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche mit wenigstens einem der folgenden Antioxidantien: Metallisches Silizium, metallisches Aluminium oder Borkarbid.
10. Verfahren zur Herstellung eines kohlenstoffgebundenen geformten feuerfesten Erzeugnisses, umfassend die folgenden Schritte.
 - 10.1 Zur Verfügungstellung eines Versatzes nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche;
 - 10.2 Formen des Versatzes zu einem Grünkörper;
 - 10.3 Verkoken des Grünkörpers zu einem feuerfesten kohlenstoffgebundenen Erzeugnis oder Aushärten des Grünkörpers zu einem feuerfesten harzgebundenen Erzeugnis.
11. Kohlenstoffgebundenes oder harzgebundenes geformtes feuerfestes Erzeugnis, hergestellt durch ein Verfahren nach Anspruch 10.
12. Verwendung von Magnesiaspinell-Zirkonoxid in einem Versatz auf Basis von Alumina zur Herstellung von kohlenstoffgebundenen oder harzgebundenen Schieberplatten für ein Stahlstranggussystem.

-1/3-

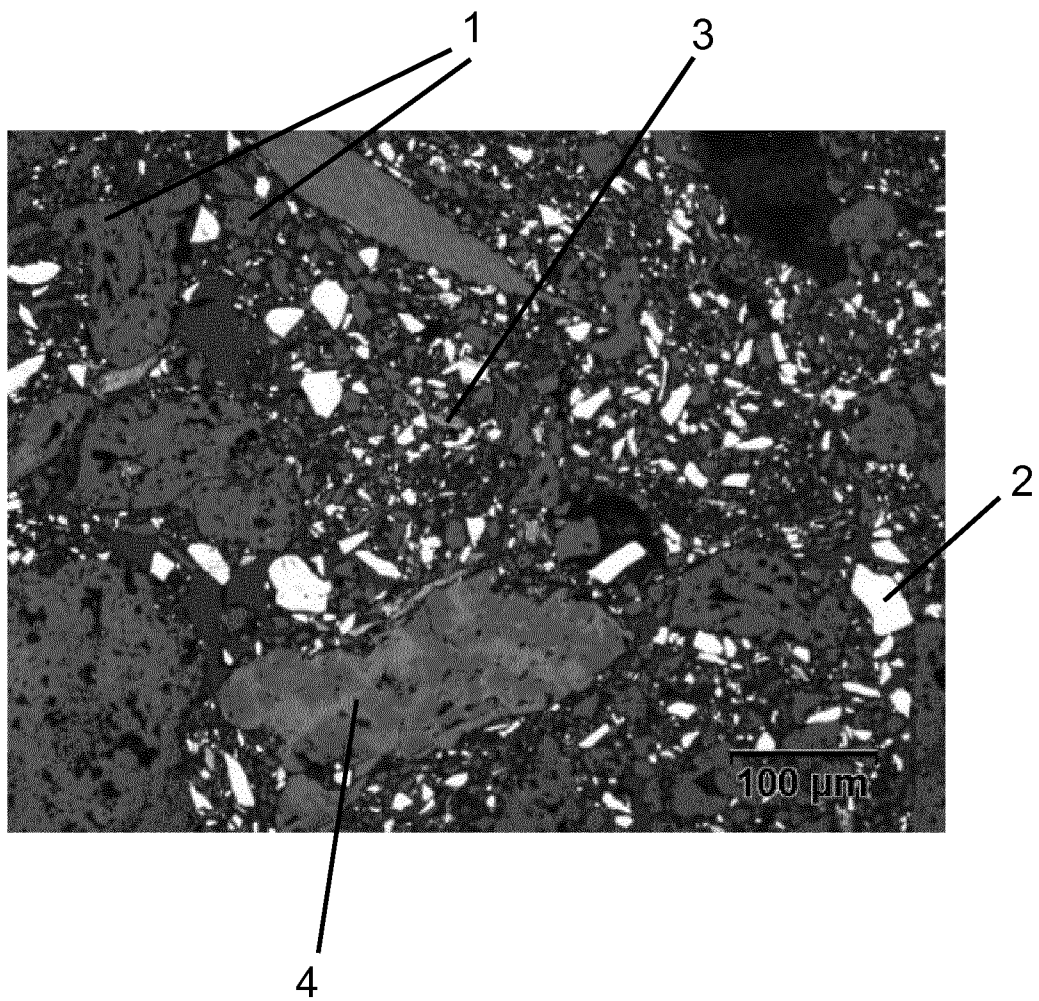


Fig. 1

-2/3-

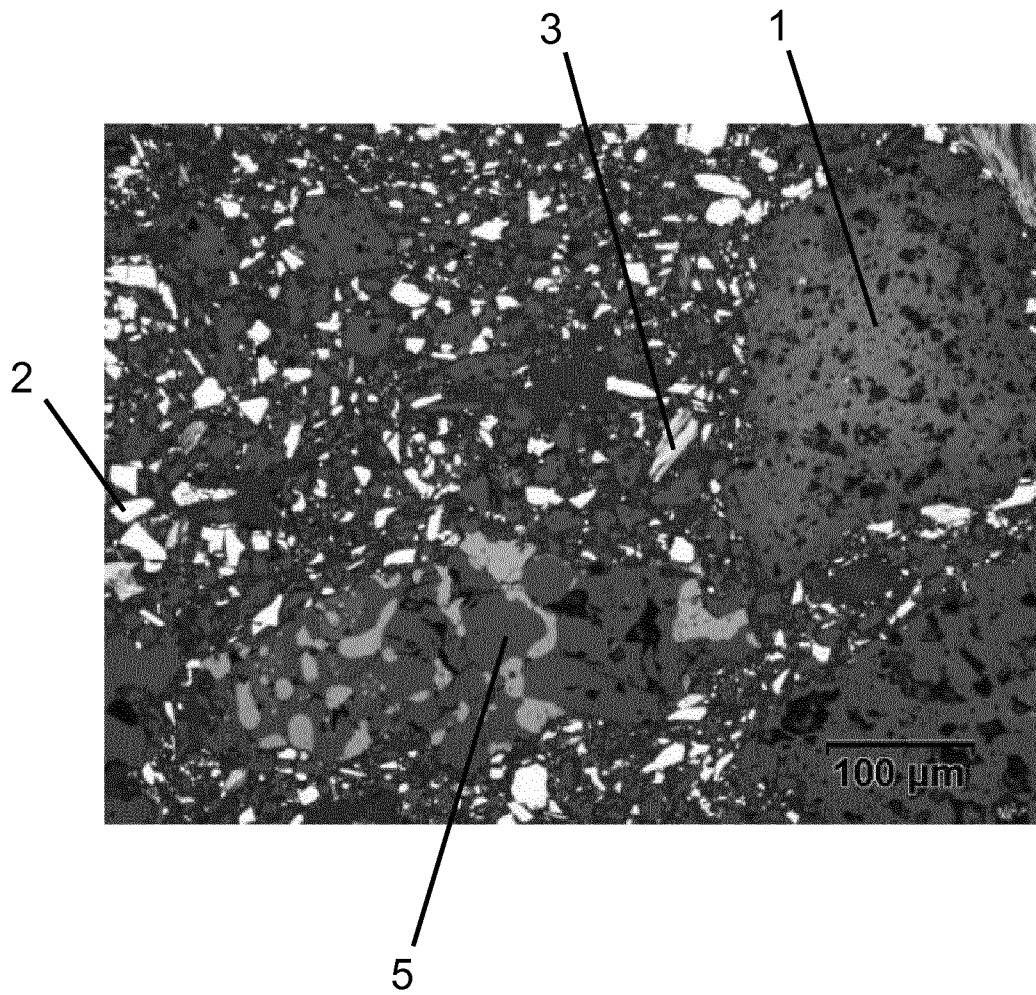


Fig. 2

-3/3-

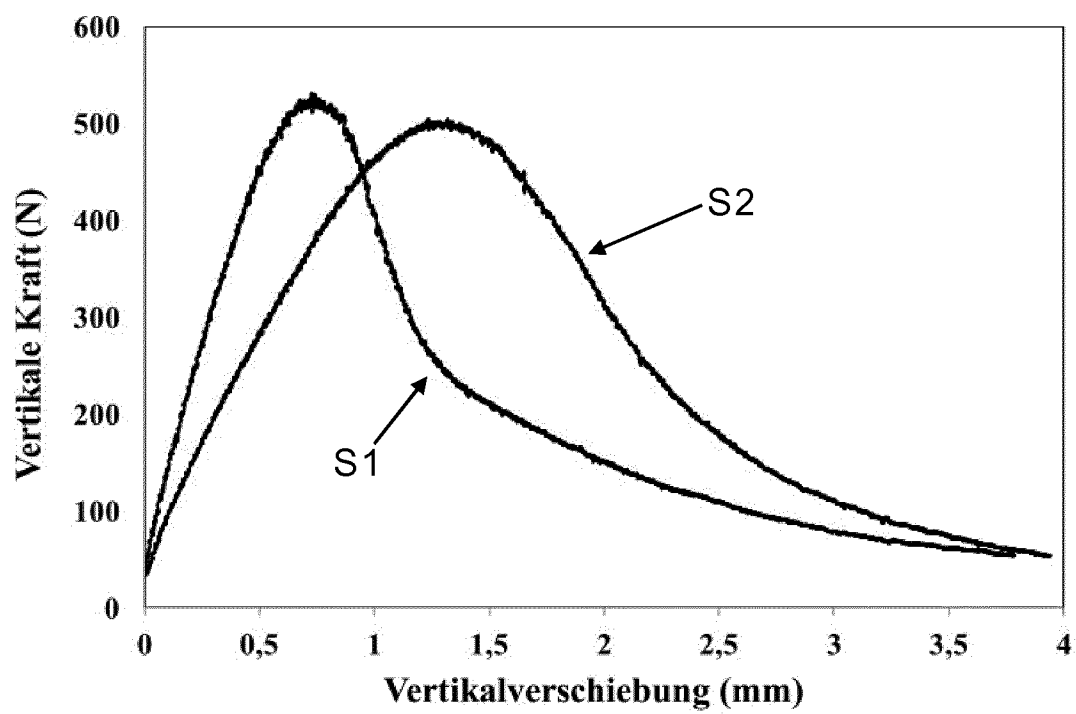


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/063658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B35/103 C04B35/106
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 498 769 A (COES LORING JR) 3 March 1970 (1970-03-03) cited in the application claim 1 abstract	1-12
X	WO 2010/095637 A1 (KROSAKI HARIMA CORP [JP]; NIPPON STEEL CORP [JP]; MISHIMA MASAAKI [JP];) 26 August 2010 (2010-08-26) the whole document ----- -/--	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 2014

Date of mailing of the international search report

28/07/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sow, Eve

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/063658

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 261 983 B1 (GRUVER STEVEN P [US]) 17 July 2001 (2001-07-17) claims 1,2 column 3, lines 11-45 column 5, line 5 - line 9 column 6, lines 7-31 tables I, II, IV column 5, lines 20-47 column 6, lines 35-37 column 7, lines 5-9 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/063658

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3498769	A	03-03-1970	DE 2001728 A1 30-07-1970
			ES 375385 A1 01-05-1972
			FR 2028446 A1 09-10-1970
			GB 1243606 A 25-08-1971
			JP S492233 B1 19-01-1974
			SE 360851 B 08-10-1973
			US 3498769 A 03-03-1970
WO 2010095637	A1	26-08-2010	TW 201100351 A 01-01-2011
			WO 2010095637 A1 26-08-2010
US 6261983	B1	17-07-2001	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C04B35/103 C04B35/106
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 498 769 A (COES LORING JR) 3. März 1970 (1970-03-03) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 Zusammenfassung	1-12
X	WO 2010/095637 A1 (KROSAKI HARIMA CORP [JP]; NIPPON STEEL CORP [JP]; MISHIMA MASAAKI [JP];) 26. August 2010 (2010-08-26) das ganze Dokument	1-12
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juli 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/07/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Sow, Eve

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 261 983 B1 (GRUVER STEVEN P [US]) 17. Juli 2001 (2001-07-17) Ansprüche 1,2 Spalte 3, Zeilen 11-45 Spalte 5, Zeile 5 - Zeile 9 Spalte 6, Zeilen 7-31 Tabellen I, II, IV Spalte 5, Zeilen 20-47 Spalte 6, Zeilen 35-37 Spalte 7, Zeilen 5-9 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/063658

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3498769	A	03-03-1970	DE 2001728 A1 30-07-1970
			ES 375385 A1 01-05-1972
			FR 2028446 A1 09-10-1970
			GB 1243606 A 25-08-1971
			JP S492233 B1 19-01-1974
			SE 360851 B 08-10-1973
			US 3498769 A 03-03-1970

WO 2010095637	A1	26-08-2010	TW 201100351 A 01-01-2011
			WO 2010095637 A1 26-08-2010

US 6261983	B1	17-07-2001	KEINE
