



(10) **DE 11 2009 004 278 T5** 2012.09.20

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2010/071196**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2009 004 278.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2009/071124**
(86) PCT-Anmeldetag: **18.12.2009**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **24.06.2010**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **20.09.2012**

(51) Int Cl.: **C04B 35/64** (2011.01)
C04B 35/00 (2011.01)
C22C 21/02 (2011.01)
C22C 21/06 (2011.01)

(30) Unionspriorität:
2008-322609 **18.12.2008** **JP**

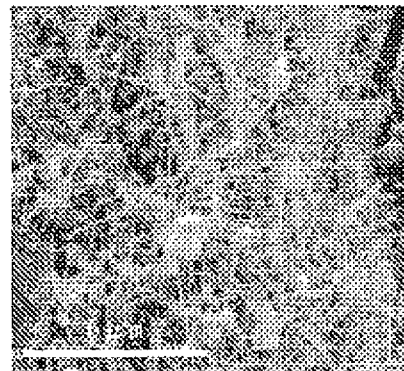
(72) Erfinder:
AKAMINE, Keiichiro, -, Kitakyushu-shi, JP;
Morikawa, Katsumi, Fukuoka, JP; YOSHITOMI,
Joki c/o Krosaki Harima Corporation, Kitakyushu-
shi, Fukuoka 806-8586, JP; KAYAMA, Tsuneo,
Kitakyuashu, JP

(71) Anmelder:
Krosakiharima Corp., Kitakyushu-shi, Fukuoka,
JP

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675, München, DE

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer Ziegelplatte und Ziegeiplatte**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer Ziegelplatte beschrieben, das umfasst: Zugabe eines organischen Bindemittels zu einem feuerfesten Rohmaterialgemisch enthaltend Aluminium und/oder eine Aluminiumlegierung; Kneten der Stoffe; Formen des gekneteten Gemisches in einen Formkörper; und Brennen des Formkörpers in einer Stickstoffgasatmosphäre bei einer Temperatur von 1000 bis 1400°C, wobei wenn eine Temperatur der Ofenatmosphäre 300°C oder höher ist, die Atmosphäre auf eine Stickstoffgasatmosphäre eingestellt wird; und wenn die Temperatur der Ofenatmosphäre 1000°C oder höher ist, eine Sauerstoffgaskonzentration von 100 Volumen ppm oder weniger in der Atmosphäre aufrecht erhalten wird, und die Summe der Kohlenmonoxidgaskonzentration und der Kohlendioxidgaskonzentration bei 1,0 Volumen-% oder weniger aufrecht erhalten wird. Das erlaubt die Bildung einer großen Menge an feinem und gleichmäßigem Aluminiumnitrid in einer Ziegelplatte zur Verhinderung von mikrostrukturellem Abbau aufgrund von durch die Bildung von Aluminiumcarbid hervorgerufener Hydratation und zur Unterdrückung der Oxidation einer Kohlenstoffbindung, um die Oberflächenaufrauungsbeständigkeit zu verbessern.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Ziegelplatte zur Verwendung in einer Vorrichtung mit Gleitdüse, die so ausgestaltet ist, dass sie die Fließgeschwindigkeit von geschmolzenem Metall steuern kann, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Ziegelplatte.

STAND DER TECHNIK

[0002] Bei der Stahlherstellung wird eine Gleitdüsenvorrichtung verwendet, um die Fließgeschwindigkeit von geschmolzenem Stahl zu steuern, der von einem Metallschmelzebehälter wie einer Gießpfanne oder einem Stahlverteiler abgegossen wird. In der Gleitdüsenvorrichtung werden zwei oder drei feuerfeste Ziegelplatten mit einem Düsenloch verwendet. Die Ziegelplatten sind überlagert angeordnet und so ausgestaltet, dass sie gegeneinander verschiebbar sind und gleichzeitig ein Oberflächendruck zwischen ihnen ausgeübt wird zum Einstellen eines Öffnungsgrads des Düsenlochs, um die Fließgeschwindigkeit von geschmolzenem Stahl einzustellen.

[0003] Die Ziegelplatte wird typischerweise aus einem Aluminiumoxid/Kohlenstoff-Material hergestellt und je nach ihrem Herstellungsverfahren als gebrannte Platte oder ungebrannte Platte eingestuft. Die gebrannte Platte wird als relativ große Ziegelplatte verwendet, weil sie eine ausgezeichnete Festigkeit aufweist, obwohl sie höherpreisig ist als die ungebrannte Platte.

[0004] In vielen Fällen wird die Gebrauchsdauer der Ziegelplatte durch den auf der als Betriebsfläche dienenden Gleitfläche entstehenden Schaden bestimmt. Es wurde in Betracht gezogen, dass eine Ursache des Schadens an der Gleitfläche der Ziegelplatte (nachstehend als "Oberflächenaufrauung" bezeichnet) eine Lockerung der Mikrostruktur durch Wärmeschock, eine chemische Reaktion mit geschmolzenem Stahl, Abrieb durch den Gleitvorgang sowie eine Oxidation der Kohlenstoffbindungen umfasst.

[0005] Um zum Beispiel die Oberflächenaufrauungsbeständigkeit zu verbessern, und im Hinblick auf eine Verbesserung der Wärmeschockbeständigkeit, wird ein feuerfestes Rohmaterial mit einem niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten, wie Zirkondioxid-Mullit oder Aluminiumoxid-Zirkondioxid, verwendet. Weiterhin wird im Hinblick auf die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit die Verwendung eines hochreinen und dichten Rohmaterials untersucht, das eine geringere Tendenz hat, mit Schlacke wie geschmolzenem Aluminiumoxid zu reagieren, sowie die entsprechende Auswahl/Einstellung einer Kohlenstoffart und -menge. Im Hinblick auf die Verbesserung der Gleitabriebsbeständigkeit wird zum Beispiel ein Verfahren angewandt, bei dem die Teilchengrößenverteilung des Rohmaterials entsprechend ausgewählt wird, um eine dichte Mikrostruktur und damit eine höhere Festigkeit zu erreichen; ebenso wird ein Verfahren zur Verbesserung der Poliergenauigkeit der Gleitfläche angewandt. Im Hinblick auf die Vermeidung von Oxidation wird ein Antioxidationsmittel, wie zum Beispiel Siliziumcarbid oder Aluminiumnitrid, zugegeben.

[0006] Wie oben ausgeführt, wird im Hinblick auf die Verbesserung der Oberflächenaufrauungsbeständigkeit der Ziegelplatte eine Kombination verschiedener feuerfester Materialien untersucht. Gleichzeitig wird eine Verbesserung beim Herstellungsverfahren, wie zum Beispiel eine Brennbedingung, untersucht.

[0007] Als ein typisches Herstellungsverfahren für eine gebrannte Ziegelplatte ist zum Beispiel ein Verfahren bekannt, das umfasst: Zugeben eines organischen Bindemittels zu einem feuerfesten Rohmaterialgemisch umfassend Metall wie zum Beispiel Silizium; Kneten der Stoffe, Formen des gekneteten Gemisches in einen Formkörper; und Brennen des Formkörpers bei 1000°C oder mehr unter der Bedingung, dass er in ein Gefäß mit Koksteilchen gegeben wird. Eine Bindungsmikrostruktur dieser gebrannten Ziegelplatte umfasst hauptsächlich eine Kohlenstoffbindung und eine Siliziumcarbidbindung, wobei eine gesinterte Bindung auf Oxidbasis und andere damit verwickelt sind. Die Kohlenstoffbindung hat einen niedrigen Elastizitätsmodul und hervorragende Wärmeschockbeständigkeit verglichen mit einer keramischen Bindung, und die Siliziumcarbidbindung bewirkt Festigkeit sowie Oxidations- und Abriebsbeständigkeit, so dass die Bindungsmikrostruktur hervorragende Eigenschaften zur Vermeidung von Schäden während des Gebrauchs aufweist. Wenn das Siliziumcarbid jedoch oxidiert wird, entsteht SiO₂, welches mit einem Fremdbestandteil wie FeO oder CaO zu einem niedrigschmelzenden Material reagiert und damit eine Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit herbeiführt. Weiterhin besteht das Problem, dass SiO₂ die Tendenz hat, bei hohen Temperaturen als SiO-Gas zu entweichen; daher ist es schwierig, die oben beschriebene Wirkung über längere Betriebszeiten hinaus aufrecht zu erhalten.

[0008] Bei der gebrannten Variante ist es auch bekannt, statt Silizium Aluminium zu verwenden. Das nachstehende Patentdokument 1 offenbart zum Beispiel ein Verfahren zum Formen eines Formkörpers unter Verwendung eines Aluminium enthaltenden feuerfesten Rohmaterialgemisches und Brennen des Formkörpers in Kohlenstoff in einer reduzierenden Atmosphäre zum Erhalt einer reaktionsgesinterten Bindung auf Aluminiumcarbid- oder Aluminiumnitridbasis. Es wird beschrieben, dass die erhaltene Ziegelplatte im Vergleich zur herkömmlichen Variante mit Kohlenstoffbindung eine ausgezeichnete mechanische Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit aufweist.

[0009] Wenn jedoch eine Ziegelplatte von der Art, die eine auf der Addition von Aluminium basierende Aluminiumnitridbindung enthält, wie in Patentdokument 1 offenbart, in Kohlenstoff in einer reduzierenden Atmosphäre gebrannt wird, entsteht eine große Menge an Aluminiumcarbid, was zu dem Problem der Verschlechterung der Hydrationsbeständigkeit führt. Insbesondere in Fällen, in denen eine Ziegelplatte wegen Einsatzplänen oder ähnlichem abmontiert und dann wieder verwendet wird, wird sie bis zu ihrem späteren Einsatz eine bestimmte Zeit lang gelagert. Hierdurch wird das Aluminiumcarbid durch Wasserdampf in der Umgebungsluft hydriert, was zu dem Problem der Verschlechterung der Festigkeit und Haltbarkeit der Ziegelplatte führt. Weiterhin wird in Fällen, in denen eine Ziegelplatte nach Gebrauch entfernt und recycelt wird, die entfernte Ziegelplatte erneut Schleifverfahren oder maschineller Bearbeitung unterworfen. Somit wird das Aluminiumcarbid während der maschinellen Bearbeitung durch Wasser hydriert, was zur Verschlechterung der Festigkeit und Haltbarkeit der Ziegelplatte führt. Das Patentdokument 1 offenbart auch eine Methode zum Brennen des Formkörpers in einer Stickstoffgasatmosphäre. Wenn das Brennen jedoch lediglich in der Stickstoffgasatmosphäre durchgeführt wird, wird die Entstehung von Aluminiumnitrid von Gasen wie CO und CO₂ in flüchtigen Stoffen, die durch den Abbau eines Bindemittels wie eines Phenolharzes enthalten in dem zu brennenden Formkörper entstehen, behindert. Damit wird die Wirkung einer Verbesserung der Oberflächenaufrauungsbeständigkeit einer Ziegelplatte unzureichend, so dass das erwünschte Niveau dieser Wirkung nicht erreicht werden kann.

[0010] Was die Brennbedingung angeht, so offenbart das folgende Patentdokument 2 eine Methode zum Brennen und leichten Oxidieren eines Formkörpers in einer Atmosphäre mit einem Teildruck des Sauerstoffgases von 10 bis 10000 ppm.

[0011] Wenn die Ziegelplatte enthaltend eine auf der Addition von Aluminium basierende Aluminiumnitridbindung jedoch unter den in Patentdokument 2 offenbarten Brennbedingungen gebrannt wird, wird die Bildung von Aluminiumnitrid wie oben beschrieben von Gasen wie CO und CO₂ in flüchtigen Stoffen, die durch den Abbau eines Bindemittels wie eines Phenolharzes enthalten in dem zu brennenden Formkörper entstehen, behindert. Damit wird die Ausbeute an Aluminiumnitrid reduziert und somit kann die Wirkung der Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit (Oberflächenaufrauungsbeständigkeit) nicht in zufriedenstellendem Maße erzielt werden.

[0012] Weiterhin ist unter den in Patentdokument 2 offenbarten Brennbedingungen die Anwesenheit von CO und CO₂ erlaubt (siehe Absatz [0022] in Patentdokument 2). Sind jedoch CO und CO₂ in der Brennatmosfera in großen Mengen vorhanden, so besteht das Problem, dass die Entstehung von Aluminiumnitrid basierend auf einer Reaktion von Stickstoffgas mit Aluminium behindert wird.

[0013] Obwohl die Oberflächenaufrauungsbeständigkeit einer Ziegelplatte wie oben beschrieben durch eine Kombination von Rohmaterialien und Brennbedingungen verbessert wird, weisen die herkömmlichen Verfahren die oben beschriebenen Probleme auf. Daher ist die Oberflächenaufrauung auch heutzutage noch ein entscheidender Faktor bei der Gebrauchsdauer der Ziegelplatte.

DOKUMENTE AUS DEM STAND DER TECHNIK

[PATENTDOKUMENTE]

Patentdokument 1: JP 57-27971A

Patentdokument 2: JP 2003-171187A

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[VON DER ERFINDUNG ZU LÖSENDES PROBLEM]

[0014] Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Oxidationsbeständigkeit einer gebrannten Ziegelplatte zu verbessern, insbesondere einer Ziegelplatte, die eine Aluminiumnitridbindung aufweist, um damit ihre Oberflächenaufrauungsbeständigkeit zu verbessern.

[MITTEL ZUR LÖSUNG DES PROBLEMS]

[0015] Basierend auf einer Analyse gebrauchter Ziegelplatten ging der Erfinder davon aus, dass es zur Vermeidung von Oberflächenaufrauung nötig ist, mikrostrukturellen Abbau aufgrund von Oxidation und dem Verschwinden von Rohmaterial auf Kohlenstoffbasis und einer Kohlenstoffbindung während des Gebrauchs entgegen zu wirken und dass es daher entscheidend ist, die Oxidationsbeständigkeit der Kohlenstoffbindung zu verbessern. Unter der Annahme, dass Aluminiumnitrid als Antioxidationsmittel eine höhere Wirksamkeit als Siliziumcarbid und Borcarbid besitzt, hat der Erfinder dann sein Augenmerk auf eine Ziegelplatte mit einer Aluminiumnitridbindung gerichtet, um die Oxidationsbeständigkeit der Ziegelplatte zu erhöhen. Weiterhin fand der Erfinder nach verschiedenen Untersuchungen der Brennbedingungen für die Ziegelplatte, dass eine kleine Menge eines Gases mit Ausnahme von Stickstoffgas während des Brennvorgangs die Oxidationsbeständigkeit der Ziegelplatte stark beeinflusst.

[0016] Die vorliegende Erfindung stellt insbesondere ein Verfahren zur Herstellung einer Ziegelplatte bereit. Das Verfahren umfasst: Zugabe eines organischen Bindemittels zu einem feuerfesten Rohmaterialgemisch enthaltend Aluminium und/oder eine Aluminiumlegierung; Kneten der Stoffe; Formen des gekneteten Gemisches in einen Formkörper; und Brennen des Formkörpers in einer Stickstoffgasatmosphäre bei einer Temperatur von 1000 bis 1400°C, wobei wenn eine Temperatur der Ofenatmosphäre 300°C oder höher ist, die Atmosphäre auf eine Stickstoffgasatmosphäre eingestellt wird; und wenn die Temperatur der Ofenatmosphäre 1000°C oder höher ist, eine Sauerstoffgaskonzentration von 100 Volumen ppm oder weniger in der Atmosphäre aufrecht erhalten wird, und die Summe der Kohlenmonoxidgaskonzentration und der Kohlendioxidgaskonzentration bei 1,0 Volumen-% oder weniger aufrecht erhalten wird.

[0017] Merkmale der vorliegenden Erfindung werden nachstehend ausführlich beschrieben.

[0018] Das organische Bindemittel, zum Beispiel ein Phenolharz, ist in dem als Ziegelplatte zu brennenden Formkörper enthalten. Wenn der Formkörper erhitzt wird, entsteht durch die Kondensation des organischen Bindemittels daher Wasser. Wird die Temperatur des Formkörpers weiter erhöht, wird ein Teil des organischen Bindemittels unter Bildung von Wasserdampf, Kohlenmonoxidgas, Kohlendioxidgas und Gas auf Kohlenwasserstoffbasis abgebaut. In einer Brennatmosphäre wird die Umgebungsluft meist kontinuierlich durchgemischt, wobei Sauerstoffgas, Kohlendioxidgas und Wasserdampf in der Umgebungsluft enthalten sind. Sauerstoffgas, Kohlenmonoxidgas oder Kohlendioxidgas reagiert mit Aluminium in der Ziegelplatte während des Brennens unter Bildung von Aluminiumoxid, was die Bildung von Aluminiumnitrid behindert.

[0019] Weiterhin reagiert geschmolzenes Aluminium oder gasifiziertes Aluminium während des Brennens mit Stickstoffgas in der Ziegelplatte ab einer Temperatur von etwa 1000°C, bei der die Bildung von Aluminiumnitrid beginnt. Eine Voraussetzung für die Verbesserung der Ausbeute an Aluminiumnitrid ist daher die Notwendigkeit, die Sauerstoffgas-, Kohlenmonoxidgas- und Kohlendioxidgaskonzentration zu reduzieren, da diese Gase die Bildung von Aluminiumnitrid bei 1000°C oder mehr behindern. Insbesondere wird die Sauerstoffgaskonzentration auf 100 Volumen ppm oder weniger, und die Summe der Kohlenmonoxidgaskonzentration und der Kohlendioxidgaskonzentration auf 1,0 Volumen-% eingestellt.

[0020] Aluminium wird sogar von kleinen Mengen Sauerstoffgas oxidiert, da Sauerstoffgas mit Aluminium hochreaktiv ist. Daher wird die Sauerstoffgaskonzentration vorzugsweise auf ein Minimum beschränkt und sie kann gleich null sein. Wenn die Sauerstoffgaskonzentration höher ist als 100 Volumen ppm, ist die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid nicht ausreichend und damit wird auch die Oxidationsbeständigkeit unzureichend.

[0021] Obgleich sowohl Kohlenmonoxidgas als auch Kohlendioxidgas eine weitaus geringere Reaktivität als Sauerstoffgas besitzen, so reagieren sie dennoch mit Aluminium zu Aluminiumoxid. Daher wird die Kohlenmonoxid- oder Kohlendioxidgaskonzentration vorzugsweise auf ein Minimum beschränkt und sie kann gleich null sein. Wenn die Summe der Kohlenmonoxidgaskonzentration und der Kohlendioxidgaskonzentration höher ist als 1,0 Volumen-%, ist die Menge an entstehendem Aluminiumnitrid nicht ausreichend und damit wird auch die Oxidationsbeständigkeit unzureichend.

[0022] Wenn die Brenntemperatur niedriger ist als 1000°C, ist die Menge an entstehendem Aluminiumnitrid nicht ausreichend. Wenn die Brenntemperatur höher ist als 1400°C, wird ein Übermaß an keramischen Bindungen entwickelt, die hohe Elastizität herbeiführen, was eine Verschlechterung der Wärmeschockbeständigkeit zur Folge hat.

[0023] In einer unter den oben beschriebenen Bedingungen herzustellenden Ziegelplatte reagiert während des Brennens geschmolzenes oder gasifiziertes Aluminium mit Stickstoffgas in der Atmosphäre, innerhalb einer Matrix, zu Aluminiumnitrid. Dies wird durch die Tatsache belegt, dass Aluminiumnitrid eine feine faserartige Form mit einem Durchmesser von 0,1 bis 0,2 μm aufweist und einen Raum in der Mikrostruktur besetzt, wie in **Fig. 1** gezeigt, die das Ergebnis einer Rasterelektronenmikroskopuntersuchung einer erfindungsgemäßen Ziegelplatte darstellt.

[0024] In der erfindungsgemäßen Ziegelplatte liegt Aluminiumnitrid in der obengenannten Form vor und hat daher eine extrem hohe Aktivität. Insbesondere wird Kohlenstoff in der Betriebsfläche der Ziegelplatte während des Gebrauchs durch FeO oder andere Bestandteile des geschmolzenen Stahls oxidiert und das entstehende CO-Gas reagiert sofort mit dem Aluminiumnitrid. Dadurch werden Aluminiumoxid und Kohlenstoff produziert und das Aluminiumoxid und der Kohlenstoff bilden eine neue Mikrostruktur, so dass die Matrixmikrostruktur verdichtet wird. Basierend auf diesem Mechanismus wird oxidiertes Kohlenstoff wieder hergestellt und die Oberflächenmikrostruktur wird verdichtet, um das Eindringen von FeO und anderen Bestandteilen des geschmolzenen Stahls zu verhindern. Dies würde es ermöglichen, die Oxidation einer Kohlenstoffbindung zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit zu unterdrücken und damit der Platte Oberflächenaufrauungsbeständigkeit zu verleihen.

[0025] Andererseits ist es in Fällen, bei denen gemäß herkömmlichen Verfahren Aluminiumnitrid in Pulverform dem feuerfesten Rohmaterialgemisch zugegeben wird, schwierig, das zugegebene Aluminiumnitrid gleichmäßig zu verteilen, und das zugegebene Aluminiumnitrid weist eine größere Teilchengröße auf. Verglichen mit durch Reaktion gebildetem Aluminiumnitrid ist das zugegebene Aluminiumnitrid daher minderwertig, was seine Mitwirkung an der Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit betrifft, und unfähig, eine Bindungsmikrostruktur zu bilden.

[0026] Beim Ziegelplattenherstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung kann das feuerfeste Rohmaterial eines oder mehrere aus der Gruppe umfassend Zirkondioxid, Zirkondioxid-Mullit und Aluminiumoxid-Zirkondioxid in einer Menge von 4 bis 20 Massen-% als ZrO_2 -Komponente enthalten.

[0027] In einen typischen herkömmlichen Verfahren zur Herstellung einer Ziegelplatte, bei dem der Brennvorgang unter solchen Bedingungen durchgeführt wird, dass das zu brennende Objekt in Koksteilchen eingebettet ist, kommt es oft zur Rißbildung im gebrannten Objekt wenn ein Zirkondioxid enthaltendes Rohmaterial in einem Aluminium und/oder eine Aluminiumlegierung enthaltenden feuerfesten Rohmaterialgemisch verwendet wird. Obwohl der Grund für dieses Phänomen nicht klar ist, wird folgendes angenommen. Sauerstoffgas in Koksteilchen reagiert mit dem Koks bei hohen Temperaturen zu Kohlenmonoxidgas und das Objekt enthält Aluminium als starkes Reduktionsmittel, so dass Poren in der Ziegelplatte einer starken Reduktionsatmosphäre unterworfen werden. In einer starken Reduktionsatmosphäre bei hohen Temperaturen wird Zirkondioxid bevorzugt zu Zirkonium oder Zirkoniumcarbid reduziert. Dann bildet das Zirkonium oder Zirkoniumcarbid durch eine heftige Reaktion mit einer kleinen Menge Sauerstoffgas Zirkondioxid, wobei die Reaktion eine erhebliche Volumenänderung mit sich bringt, die eine Rißbildung zur Folge hat.

[0028] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Ziegelplatte entsteht dagegen selbst bei Verwendung eines Zirkondioxid enthaltenden Rohmaterials kein Riß in dem gebrannten Produkt. Der Grund dafür ist, dass die Brennatmosfera hauptsächlich aus Stickstoffgas besteht und eine Reduktionsgaskonzentration, wie zum Beispiel eine Kohlenmonoxidgaskonzentration lediglich 1,0 Volumen-% oder weniger beträgt, so dass keine starke Reduktionsatmosphäre gebildet und daher die Bildung von Zirkondioxid oder Zirkoniumcarbid unterdrückt wird. Eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Ziegelplatte kann daher eine Wärmeschockbeständigkeit verbessernde Wirkung basierend auf Zirkondioxid enthaltendem Rohmaterial aufweisen, so dass die Oberflächenaufrauungsbeständigkeit drastisch verstärkt wird.

[0029] Wenn die Menge des einen oder mehreren aus der Gruppe umfassend Zirkondioxid, Zirkondioxid-Mullit und Aluminiumoxid-Zirkondioxid enthalten im feuerfesten Rohmaterialgemisch als ZrO_2 -Komponente weniger als 4 Massen-% beträgt, kann keine ausreichende Wirkung der Verbesserung der Wärmeschockbeständigkeit erzielt werden. Wenn die Menge mehr als 20 Massen-% beträgt, verschlechtert sich die FeO-Beständigkeit, was voraussichtlich zu einer Verschlechterung der Gebrauchsdauer führt.

[0030] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Ziegelplatte kann das feuerfeste Rohmaterialgemisch Silizium in einer Menge von 0,5 bis 5 Massen-% enthalten. In Fällen, bei denen Aluminium dem Kohlenstoff enthaltenden feuerfesten Rohmaterialgemisch zugegeben wird, ist es bekannt, dass während des Brennvorgangs geschmolzenes Aluminium mit Kohlenstoff reagiert und zum Teil Aluminiumcarbid bildet.

Aluminiumcarbid ist leicht hydratisierbar und führt damit zum Bruch der Mikrostruktur. Es ist jedoch bekannt, dass, wenn dem Aluminiumcarbid Silizium zugesetzt wird, dieses im Aluminiumcarbid als feste Lösung eingelagert wird und die Hydratisierbarkeit des Aluminiumcarbids herabsetzt. Dies ermöglicht eine Verbesserung der Hydrationsbeständigkeit. Wenn die Menge an Silizium weniger als 0,5 Massen-% beträgt, ist die Antihydrationswirkung unzureichend. Wenn die Menge mehr als 5 Massen-% beträgt, verschlechtern sich FeO- und CaO-Beständigkeit, was wiederum zu einer Verschlechterung der Gebrauchsdauer führt.

[0031] Die vorliegende Erfindung stellt auch eine Ziegelplatte zur Verfügung, die Aluminiumnitrid in einer Menge von 1,5 bis 7,0 Massen-% enthält und eine Hydrationsreaktion induzierte Gewichtssteigerungsgeschwindigkeit von 0,5% oder weniger aufweist, gemessen nach 3 Stunden bei 150°C unter einem Druck von 0,49 MPa in einem Hydrationsstest unter Verwendung eines Autoklavs.

[0032] Ein Metall wie Aluminium, eine Aluminiumlegierung oder Silizium, das dem feuerfesten Rohmaterial beigemischt wird, bildet während des Brennens Carbid, Nitrid oder Oxid, wie zum Beispiel Aluminiumcarbid, Aluminiumnitrid, Aluminiumoxid, Siliziumcarbid, Siliziumnitrid oder Siliziumdioxid.

[0033] Von diesen Verbindungen reagiert Aluminiumnitrid sofort mit CO-Gas, das dadurch entsteht, dass Kohlenstoff in der Betriebsfläche der Ziegelplatte während des Gebrauchs durch FeO oder andere Bestandteile des geschmolzenen Stahls oxidiert wird. Dadurch entstehen Aluminiumoxid und Kohlenstoff, was eine Verdichtung der Matrixmikrostruktur ermöglicht. Aluminiumnitrid verbessert daher die Oxidationsbeständigkeit in hohem Maße. Ein derartiger Effekt lässt sich mit Aluminiumoxid nicht erzielen. Je größer die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid, desto stärker der Effekt der Oxidationsbeständigkeit. Wenn die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid 1,5 Massen-% oder weniger beträgt, ist der Effekt der Oxidationsbeständigkeit unzureichend. Obwohl die gleiche Oxidationsbeständigkeitswirkung auch von Aluminiumcarbid erwartet werden kann, bildet Aluminiumcarbid Gas, wie Methan, Carbid oder Acetylen, welches durch eine Hydrationsreaktion Aluminiumhydroxid bildet. Diese Reaktion bringt eine Volumenvergrößerung mit sich, was zu Rissen und Bruch führt, so dass es schwierig ist, die Ziegelplatte als feuerfestes Produkt zu verwenden. Als Ergebnis der Hydrationsreaktion von Aluminiumcarbid entsteht Aluminiumhydroxid. Damit erhöht sich das Gewicht der Ziegelplatte. Wenn die Gewichtssteigerungsgeschwindigkeit im Hydrationsstest unter Verwendung eines Autoklavs höher ist als 0,5%, treten Schwierigkeiten bei langfristiger Lagerung oder Wiederverwendung oder recycelter Verwendung in einem Hochofen auf, wie zum Beispiel ein Ablättern oder ein Bruch einer hydratisierten Oberfläche, und die oben beschriebene Wirkung kann nicht in ausreichendem Maße aufrecht erhalten werden.

[0034] In der erfindungsgemäßen Ziegelplatte beträgt eine Dicke einer decarbonisierten Schicht in einer Betriebsfläche davon 1500 µm oder weniger, gemessen nach einer 300 Minuten dauernden Reaktion mit geschmolzenem Stahl, der so eingestellt ist, dass er eine Sauerstoffkonzentration von 30 bis 120 Masse ppm und eine Temperatur von 1550 bis 1650°C aufweist.

[0035] Die Dicke der decarbonisierten Schicht kennzeichnet die Oxidationsbeständigkeit. Basierend auf einer in der JP 2009-204594A offenbarten Methode zur Bewertung der Oxidationsbeständigkeit wird ein feuerfestes Produkt konkret einer 300 Minuten dauernden Reaktion mit geschmolzenem Stahl unterworfen, der so eingestellt ist, dass er eine Sauerstoffkonzentration von 30 bis 120 Masse ppm und eine Temperatur von 1550 bis 1650°C aufweist, und ein Höchstwert der Dicke einer decarbonisierten Schicht in der Betriebsfläche wird bewertet. Bei der Bewertungsmethode der Oxidationsbeständigkeit wird der Kohlenstoff in dem feuerfesten Produkt durch Sauerstoff im geschmolzenen Stahl oxidiert und bildet damit die decarbonisierte Schicht. Wenn die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid relativ hoch ist, reagiert das durch die Oxidation entstandene Kohlenmonoxid mit dem Aluminiumnitrid unter Bildung einer dichten Aluminiumoxidschicht und Ablagerung von Kohlenstoff, so dass die Bildung der decarbonisierten Schicht unterdrückt wird. Selbst im praktischen Einsatz im Hochofen wird, wenn die Höchstdicke der decarbonisierten Schicht 1,500 µm oder weniger beträgt, die Oxidation der Gleitfläche unterdrückt, um Schaden an der Gleitfläche zu mindern. Wenn die Höchstdicke jedoch höher ist als 1,500 µm, wird die durch Sauerstoff im geschmolzenen Stahl hervorgerufene Entkohlung beschleunigt und die oben beschriebene Wirkung kann nicht in ausreichendem Maße erzielt werden.

[0036] Die erfindungsgemäße Ziegelplatte kann durch das Verfahren zur Herstellung einer Ziegelplatte gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten werden.

[WIRKUNG DER ERFINDUNG]

[0037] Die gemäß der vorliegenden Erfindung erhaltene Ziegelplatte weist eine hervorragende Oxidationsbeständigkeit auf, so dass es möglich ist, ihre Oberflächenaufrauungsbeständigkeit zu verbessern und damit ihre Gebrauchsdauer zu verlängern.

KURZE BESCHREIBUNG DER FIGUREN

[0038] Fig. 1 zeigt das Ergebnis einer Rasterelektronenmikroskopuntersuchung einer Ziegelplatte erhalten durch ein Verfahren zur Herstellung einer Ziegelplatte gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0039] Fig. 2 ist ein Diagramm zur Erklärung einer Bewertungsmethode der Oxidationsbeständigkeit unter Verwendung eines Hochfrequenzinduktionsofens.

BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0040] Aluminium und/oder eine Aluminiumlegierung, die gewöhnlich bei der Herstellung von Ziegelplatten verwendet werden, können ohne besondere Probleme verwendet werden. Die Aluminiumlegierung kann eine Legierung von Aluminium und wenigstens einem der Bestandteile Silizium oder Magnesium sein. Unter solchen Aluminiumlegierungen ist im Hinblick auf eine hohe Ausbeute an Aluminiumnitrid eine Al-Mg-Legierung, eine Al-Si-Legierung oder eine Al-Mg-Si-Legierung, die Al in einer Menge von 50 Massen-% oder mehr enthält, bevorzugt. Es wird bevorzugt, Aluminium und/oder eine Aluminiumlegierung in Pulverform mit einer Teilchengröße von 200 µm oder weniger zu verwenden, da es der herzustellenden Ziegelplatte eine bessere Oxidationsbeständigkeit verleihen kann.

[0041] Aluminium und/oder eine Aluminiumlegierung ist in dem feuerfesten Rohmaterialgemisch enthalten, bevorzugt in einer Menge von 1 bis 10 Massen-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis 5 Massen-%, bezogen auf Aluminium. Wenn die Menge 1 Massen-% oder weniger beträgt, ist die Menge an Aluminiumnitrid nicht ausreichend, was wiederum zu einer unzureichenden Oxidationsbeständigkeit führt. Wenn die Menge höher ist als 10 Massen-%, wird ein Übermaß an Aluminiumnitrid gebildet, das eine hohe Festigkeit und einen hohen Elastizitätsmodul herbeiführt, was eine Verschlechterung der Wärmeschockbeständigkeit zur Folge hat. Weiterhin ist eine Verschlechterung der Wasserstoffbeständigkeit wahrscheinlich. Darüberhinaus tritt während des Brennens eine starke Volumenänderung auf, die häufig zu Problemen wie der Rißbildung im gebrannten Produkt führt.

[0042] In einem Verfahren zur Herstellung einer Ziegelplatte wird ein feuerfestes Rohmaterialgemisch enthaltend Aluminium und/oder eine Aluminiumlegierung verwendet. Abgesehen von dem Aluminium und/oder der Aluminiumlegierung, kann als feuerfestes Rohmaterial jedes für herkömmliche Ziegelplatten verwendete feuerfeste Rohmaterial verwendet werden. Das feuerfeste Rohmaterial kann zum Beispiel hauptsächlich aus einem Metalloxid bestehen und eines oder mehrere aus der Gruppe umfassend ein Metallnitrid, ein Metallcarbid, ein Metall außer Aluminium und einer Aluminiumlegierung, und einen Stoff auf Kohlenstoffbasis enthalten. Besonders bevorzugt kann das feuerfeste Rohmaterialgemisch 80 bis 98 Massen-% eines Metalloxids und 1 bis 10 Massen-% eines oder mehrere aus der Gruppe umfassend ein Metallnitrid, ein Metallcarbid, ein Metall außer Aluminium und einer Aluminiumlegierung, und einen Stoff auf Kohlenstoffbasis enthalten.

[0043] Das Metalloxid kann eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Aluminiumoxid, Mullit, Zirkondioxid-Mullit, Aluminiumoxid-Zirkondioxid, Magnesia, Spinell, Ton, Glas und Ziegelbruch sein. Das Metallnitrid kann eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Siliziumnitrid, Aluminiumnitrid und Bornitrid sein. Das Metallcarbid kann eines oder mehrere von Siliziumcarbid und Borcarbid sein. Das Metall außer Aluminium und einer Aluminiumlegierung kann eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Silizium, Magnesium, Eisen und Nickel, sowie eine Legierung davon sein. Der Stoff auf Kohlenstoffbasis kann einer oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pech, Teer, Ruß und Graphit sein.

[0044] Es wird bevorzugt, als Metalloxid Aluminiumoxid in einer Menge von 50 bis 80 Massen-% zu verwenden. Aluminiumoxid ist geeignet, die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern. In Fällen, in denen es nötig ist, der Korrosionsbeständigkeit Vorrang einzuräumen, kann Magnesium oder Spinell als Metalloxid eingesetzt werden.

[0045] Obgleich das organische Bindemittel jedes herkömmlich verwendete Bindemittel sein kann, das während des Formvorgangs Festigkeit verleiht und eine Kohlenstoffbindung bildet, wird es bevorzugt, ein duro-

plastisches Bindemittel zu verwenden. Insbesondere kann mindestens eines von Phenolharz und Furanharz verwendet werden, nachdem es mit einem Lösungsmittel wie Phenol, Ethylenglykol oder -ethanol zur Einstellung seiner Viskosität verdünnt worden ist. Alternativ hierzu können ein Phenolharz und ein Furanharz in Pulverform unabhängig voneinander oder in Kombination verwendet werden.

[0046] In der vorliegenden Erfindung wird das organische Bindemittel dem feuerfesten, Aluminium und/oder eine Aluminiumlegierung enthaltenden Rohmaterialgemisch zugesetzt, und das Gemisch in herkömmlicher Art und Weise geknetet. Dann wird das geknetete Gemisch in einen Formkörper als zu brennendes Objekt geformt. Das Brennen findet in einer Stickstoffgasatmosphäre statt.

[0047] Ein Brennofen kann ein Chargenofen oder ein Durchlaufofen sein. In beiden Fällen kann jede Art von Ofen verwendet werden so lange er geeignet ist, das Eindringen von Gas außer Stickstoffgas, zum Beispiel Umgebungsluft oder Verbrennungsgas, zu verhindern, und die Zufuhrmenge an Stickstoffgas, die Ableitungsmenge von Gichtgas und die Brenntemperatur zu steuern. Der Brennofen kann jeder beliebige für das Brennen von feuerfestem oder keramischem Material bekannte und im Handel erhältliche Brennofen sein.

[0048] Während des Brennens, wenn eine Temperatur der Ofenatmosphäre mindestens 300°C oder mehr ist, wird die Ofenatmosphäre auf eine Stickstoffgasatmosphäre eingestellt, um die Oxidation des Objekts zu verhindern. Wenn eine Temperatur der Ofenatmosphäre weniger als 300°C beträgt, kann die Ofenatmosphäre auf eine Umgebungsluftatmosphäre eingestellt werden. Im Hinblick auf den Aufwand für den Fall, dass es nötig ist, die Ofenatmosphäre während des Brennens zu ändern, wird es besonders bevorzugt, die Ofenatmosphäre während eines Zeitraums zwischen dem Beginn und dem Ende des Brennens auf eine Stickstoffgasatmosphäre einzustellen.

[0049] Im Laufe des Erhitzens, wenn die Temperatur der Ofenatmosphäre weniger als 1000°C beträgt, wird vom Bindemittel Gas gebildet. Das Brennen kann daher durchgeführt werden, während Gichtgas abgeleitet und Stickstoffgas zugeführt wird.

[0050] Wenn die Temperatur der Ofenatmosphäre 1000°C oder mehr beträgt, wird die Ofenatmosphäre basierend auf der Zufuhr von Stickstoffgas und dem Ableiten von Gichtgas gesteuert, um eine Sauerstoffgaskonzentration in der Atmosphäre von 100 Volumen ppm oder weniger und eine Summe einer Kohlenmonoxidgaskonzentration und einer Kohlendioxidgaskonzentration von 1,0 Volumen-% oder weniger aufrecht zu erhalten. Besonders bevorzugt wird, wenn die Temperatur der Ofenatmosphäre 1000°C oder mehr beträgt, die Steuereinstellung so gesetzt, dass die Sauerstoffgaskonzentration bei 10 Volumen ppm oder weniger und die Summe der Kohlenmonoxidgaskonzentration und der Kohlendioxidgaskonzentration bei 0,1 Volumen-% oder weniger aufrecht erhalten wird.

[0051] Ein Höchstwert der Temperatur der Ofenatmosphäre kann auf jeden beliebigen Wert im Bereich von 1000 bis 1400°C eingestellt werden und das Objekt kann in diesem Atmosphärentemperaturbereich für einen Zeitraum von 1 bis 100 Stunden verweilen.

[0052] Im Laufe des Abkühlens, nachdem die Temperatur der Ofenatmosphäre auf weniger als 1000°C reduziert wird, findet der Brennvorgang bis zum Ende im Wesentlichen in einer Stickstoffgasatmosphäre statt, um die Oxidation des Objekts durch von außen in den Ofen eindringende Luft zu verhindern. Während des Abkühlens bildet das Objekt kein Gas. Daher kann die Unterdrückung des Eindringens von Umgebungsluft in den Ofen in einem Temperaturbereich der Ofenatmosphäre von 1000 bis 300°C gesteuert werden. Vorzugsweise, als grober Anhaltspunkt, wird die Ofenatmosphäre während des Abkühlens so gesteuert, dass die Sauerstoffgaskonzentration bei 1000 Volumen ppm oder weniger aufrecht erhalten wird und die Summe der Kohlenmonoxidgaskonzentration und der Kohlendioxidgaskonzentration bei 1,0 Volumen-% oder weniger aufrecht erhalten wird. Weiterhin kann im Hinblick auf das Einsparen von Stickstoffgas das Abkühlen durch das Einleiten von Umgebungsluft in einem Temperaturbereich der Ofenatmosphäre von weniger als 300°C durchgeführt werden. In diesem Fall ist der Einfluß auf die Oxidation unbedeutend.

[0053] In einem Chargenofen wird es vorgezogen, in einem Arbeitsgang auf herkömmliche Weise die Ofenatmosphäre während des Einleitens von Stickstoffgas durch Stickstoffgas zu ersetzen.

[0054] Während des Brennens in einem Durchlaufofen wie einem Tunnelofen kann Stickstoffgas so zugeführt werden, dass ein Stickstoffgasstrom von der Seite einer Auslassöffnung zu einer Einlassöffnung des Ofens hin gebildet wird. Dadurch kann das vom Objekt bei 1000°C oder weniger gebildete Gas zu einem Bereich mit einer niedrigeren Temperatur fließen, so dass eine Stickstoffgaskonzentration in der Atmosphäre bei 1000°C

oder mehr auf einem hohen Niveau aufrecht erhalten werden. Grundsätzlich ist es im Durchlaufofen bevorzugt, dass die Ofenatmosphäre an der Stelle, an der ein Schlitten in den Ofen eingeführt wird, auf eine Stickstoffgasatmosphäre eingestellt wird. Allerdings kann im Hinblick auf das Einsparen von Stickstoffgas auch nur eine Stelle mit einer Temperatur der Ofenatmosphäre von 300°C oder mehr einer Stickstoffgasatmosphäre unterworfen werden, während eine Stelle mit einer Temperatur der Ofenatmosphäre von weniger als 300°C einer Umgebungsluftatmosphäre unterworfen wird. Außerdem wird es in einem niedrigen Temperaturbereich der Ofenatmosphäre von 800°C oder weniger bevorzugt, eine Entfettungszone bereit zu stellen, um das gebildete Gas vom Objekt zu entfernen.

[0055] In Fällen, in denen ein duroplastisches Harz wie ein Phenolharz als organisches Bindemittel verwendet wird, kann das Objekt in einen weiteren Ofen gelegt und einer Wärmebehandlung in Umgebungsluftatmosphäre bei einer Temperatur von 300 bis 100°C unterzogen werden, bei der eine geringere Tendenz besteht, eine Oxidation von Aluminium hervorzurufen, um vorab Lösungsmittel und Wasser als Reaktionsprodukt zu entfernen.

[0056] Bei Brennvorgängen, die unter der Bedingung ausgeführt werden, dass ein Formkörper in Kohlenstoffteilchen wie zum Beispiel Koksteilchen eingebettet ist, ist die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid klein, und es kommt oft zur Rißbildung während des Brennens. Daher kann diese Methode in der vorliegenden Erfindung nicht angewandt werden. In der vorliegenden Erfindung findet der Brennvorgang ohne den Einsatz von Kohlenstoffteilchen und unter einer Stickstoffgasatmosphäre statt, wobei die Konzentration von Sauerstoffgas, Kohlenmonoxidgas und Kohlendioxidgas auf einem extrem niedrigen Wert gehalten wird.

[BEISPIEL 1]

[0057] Die Tabelle 1 zeigt Erfindungsbeispiele und Vergleichsbeispiele. Ein Phenolharz wurde einem feuerfesten Rohstoffgemisch wie in Tabelle 1 beschrieben in einer vorgegebenen Menge zugesetzt, die nicht in den 100 Massen-% des feuerfesten Rohstoffgemischs miteinbezogen ist, und das Gemisch wird geknetet. Dann wird das geknetete Gemisch unter Verwendung einer hydraulischen Presse zu einem Formkörper für eine Ziegelplatte geformt.

[0058] Im Erfindungsbeispiel 1 gemäß Tabelle 1 wurde das Brennen mittels eines geschlossenen Chargenofens (elektrischer Ofen) ausgeführt. Der Formkörper wurde in den Ofen gegeben und der Brennvorgang wurde unter der Bedingung begonnen, dass eine Sauerstoffkonzentration im Ofen auf 1000 Volumen ppm oder weniger eingestellt wurde, indem die Ofenatmosphäre durch Stickstoffgas ersetzt wurde. Während des Erhitzens wurde kontinuierlich Stickstoffgas zugeführt, während im Ofen gebildetes Gas und der Überschuss des Stickstoffgases nach außen abgeleitet wurde. Mit Ansteigen der Brenntemperatur wird die Sauerstoffkonzentration gesenkt und sowohl die Kohlenmonoxidkonzentration und die Kohlendioxidkonzentration wird aufgrund des Abbaus des Phenolharzes und anderer Bestandteile erhöht. Die Ofenatmosphäre wurde jedoch 2 Stunden lang in der Mitte des Erhitzens bei 900°C aufrecht erhalten, wobei die Zufuhrmenge an Stickstoffgas und die Ableitmenge an Gichtgas so angepasst wurden, dass die Sauerstoffgaskonzentration auf 100 Volumen ppm oder weniger und die Summe der Kohlenmonoxidgaskonzentration und der Kohlendioxidgaskonzentration auf 1,0 Volumen-% oder weniger eingestellt werden konnten. Daraufhin wurde die Temperatur der Ofenatmosphäre bei Beibehaltung der oben beschriebenen Gaskonzentrationen erhöht und die Ofenatmosphäre bei einer Höchsttemperatur (Brenntemperatur) von 1300°C 3 Stunden lang aufrecht erhalten. Es dauerte 20 Stunden, von Raumtemperatur auf 1300°C zu erhitzen. Dann wurde das Erhitzen eingestellt und die Ofenatmosphäre derart auf 150°C abgekühlt, dass die Sauerstoffgaskonzentration bei 100 Volumen ppm oder weniger und die Summe der Kohlenmonoxidgaskonzentration und der Kohlendioxidgaskonzentration bei 1,0 Volumen-% oder weniger aufrecht erhalten werden, während Stickstoffgas zugeführt wird, um den Ofendruck auf einen Wert höher als der Umgebungsdruck zu erhöhen. Schließlich wurde bei 150°C ein gebranntes Produkt aus dem Ofen entfernt. Im Erfindungsbeispiel 1 hatte das Stickstoffgas eine N₂-Reinheit von 99.99% oder mehr, eine Sauerstoffgaskonzentration von 5 Volumen ppm oder weniger und eine Summe der Kohlenmonoxidgaskonzentration und der Kohlendioxidgaskonzentration von 100 Volumen ppm oder weniger.

[0059] Ein Rohr wurde im Ofen zum Auffangen des Gichtgases montiert, um die Gichtgaskonzentration zu messen. Weiterhin wurden die Zufuhrmenge an Stickstoffgas und die Ableitmenge an Gichtgas gesteuert, indem die Gichtgaskonzentration kontinuierlich mittels eines elektrochemischen Sauerstoffgaskonzentrationsmeßgeräts und eines Infrarot-Kohlendioxid-Analysegeräts gemessen wurde. Außerdem wurden die Sauerstoffgaskonzentration, die Kohlenmonoxidgaskonzentration und die Kohlendioxidgaskonzentration durch die Zufuhr von Sauerstoffgas, Kohlenmonoxidgas und Kohlendioxidgas reguliert. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit von Meßgeräten wurde die Sauerstoffgaskonzentration bis auf eine Genauigkeit von 1 Volumen ppm

und die Kohlenmonoxidgaskonzentration und Kohlendioxidgaskonzentration jeweils bis auf eine Genauigkeit von 0,1 Volumen-% gemessen.

[0060] In Tabelle 1 stellen die Sauerstoffgaskonzentration und die Summe der Kohlenmonoxidgaskonzentration und der Kohlendioxidgaskonzentration Messergebnisse bei 1300°C dar.

[0061] In den Erfindungsbeispielen 2 und 3 sowie den Vergleichsbeispielen 1 und 2 wurde derselbe Formkörper wie in Erfindungsbeispiel 1 verwendet und die Zufuhrmenge an Stickstoffgas und die Ableitmenge an Gichtgas wurden von 1000°C angepasst, während zur Steuerung der Sauerstoffgaskonzentration eine kleine Menge an Sauerstoffgas zugeführt wurde, um die in Tabelle 1 aufgeführten Gaskonzentrationen zu erhalten. In den Erfindungsbeispielen 4 und 5 sowie den Vergleichsbeispielen 3 und 4 wurde derselbe Formkörper wie in Erfindungsbeispiel 1 verwendet und Gas enthaltend Kohlenmonoxidgas und Kohlendioxidgas im Verhältnis von 1:1 wurde von 1000°C zugeführt, um jede Gaskonzentration auf einen bestimmten Wert einzustellen. Die Brennbedingung in Erfindungsbeispielen 6 bis 10 und Vergleichsbeispiel 5 wurde so gewählt, dass sie der von Erfindungsbeispiel 1 entsprach. Das Abkühlen in Erfindungsbeispielen 2 bis 10 und Vergleichsbeispielen 1 bis 5 wurde unter der gleichen Bedingung wie in Erfindungsbeispiel 1 durchgeführt.

[0062] Im Vergleichsbeispiel 5 wurde der Formkörper unter der Bedingung gebrannt, dass er in einem anderen Tunnelgasofen in einem Siliziumcarbidbehälter in Kokspulver eingebettet war und die Brenntemperatur so eingestellt war wie die in den Erfindungsbeispielen.

[0063] In Tabelle 1 umfasste das geschmolzene Aluminiumoxid 99 Massen-% Al_2O_3 und das calcinierte Aluminiumoxid 99 Massen-% Al_2O_3 . Weiterhin umfasste das Zirkondioxid-Mullit 55 Massen-% Al_2O_3 , 38 Massen-% ZrO_2 und 17 Massen-% SiO_2 . Das Al-Pulver, das Al-Si-Pulver und das Al-Mg-Pulver hatten jeweils eine Teilchengröße von 200 μm oder weniger. In allen Erfindungs- und Vergleichsbeispielen wurde das Zirkondioxid-Mullit in einer Menge von 33 Massen-% gemischt. Mit anderen Worten, das feuerfeste Rohmaterialgemisch in jedem der Erfindungs- und Vergleichsbeispiele enthält eine ZrO_2 -Komponente in einer Menge von 13 Massen-%.

[0064] Die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid wurde mittels einer internen Vergleichsmethode basierend auf Röntgenbeugung quantitativ bestimmt. Die in Tabelle 1 gezeigte Menge an gebildetem Aluminiumnitrid wird als Ergebnis des Brennens erhalten. In Fällen, in denen das feuerfeste Rohmaterialgemisch kein Aluminiumnitrid enthält, entspricht sie einer in einer Ziegelplatte enthaltenen Menge an Aluminiumnitrid.

[0065] Der Stickstoffgehalt wurde mittels einer Wärmeleitfähigkeitsmethode unter Verwendung eines simultanen Sauerstoff & Stickstoff Analysegeräts (hergestellt von der Firma LECO Co.) quantitativ bestimmt. Der Kohlenstoffgehalt wurde anhand der Methode für die chemische Analyse von feuerfesten Ziegeln, wie in JIS R2011 beschrieben, ausgewertet.

[0066] Die scheinbare Porosität wurde anhand des Meßverfahrens für die scheinbare Porosität von feuerfesten Ziegeln, wie in JIS R2205 beschrieben, ausgewertet.

[0067] Die Oxidationsbeständigkeit wurde ausgewertet, indem man eine Probe in Umgebungsluft bei 800°C 2 Stunden lang unter Verwendung eines Drehofens oxidierte, die oxidierte Probe gemäß der British Standard Method mit Schleifkörnern abstrahlte, und das Ergebnis als Index darstellte, unter der Annahme, dass das Ergebnis einer Probe gemäß Erfindungsbeispiel 1 100 ist. Ein niedrigerer Wert deutet auf eine höhere Oxidationsbeständigkeit hin.

[0068] Weiterhin wurde die Oxidationsbeständigkeit mittels der in der JP 2009-204594A offenbarten Bewertungsmethode der Oxidationsbeständigkeit ausgewertet. Insbesondere wurde, wie in Fig. 2 gezeigt, ein feuerfestes Produkt als Probe angeordnet auf einem Reaktionsbehälter (nicht gezeigt) eines Hochfrequenzinduktionsofens 300 Minuten lang einer Reaktion mit geschmolzenem Stahl unterworfen, der von dem Reaktionsbehälter aufgenommen wird und so eingestellt ist, dass er eine Sauerstoffkonzentration von 30 bis 120 Masse ppm und eine Temperatur von 1550 bis 1650°C aufweist, und die Dicke einer durch die Reaktion auf einer Betriebsfläche (Stahlbadregion) gebildeten decarbonisierten Schicht wurde ausgewertet. Bei dieser Oxidationsbeständigkeitsauswertung wurde die Sauerstoffkonzentration des geschmolzenen Stahls so eingestellt, dass sie in den Bereich von 30 bis 120 Massen ppm fiel, durch Messung der Sauerstoffkonzentration mittels eines Sauerstoffkonzentrationsmessgeräts. Außerdem wurde der geschmolzene Stahl mit einer Rührvorrichtung gerührt.

[0069] Die Hydrationsbeständigkeit wurde ausgewertet, indem die Gewichtssteigerungsgeschwindigkeit einer Probe unter Verwendung eines Autoklavs gemessen und die Gewichtssteigerungsgeschwindigkeit unter der Annahme ausgedrückt wurde, dass die Gewichtssteigerungsgeschwindigkeit einer Probe gemäß Erfindungsbeispiel 1 100 ist. Als Hydrationsbeständigkeit wurde auch eine Hydrationsreaktion induzierte Gewichtssteigerungsgeschwindigkeit, gemessen nach 3 Stunden bei 150°C unter einem Druck von 0,49 MPa in einem Hydrationsstest unter Verwendung eines Autoklavs, untersucht. Ein niedrigerer Wert in jeder der obigen Hydrationsbeständigkeitsuntersuchungen deutet auf eine höhere Hydrationsbeständigkeit hin.

[0070] Zur Auswertung der Oberflächenaufrauung in der Praxis in einem Ofen wurden fünf Ziegelplatten entsprechend jeder Art von Ziegelplatte gemäß Tabelle 1 vorbereitet und in die Gießpfanne des gleichen Stahlwerks gegeben. Nach Gebrauch in drei Gusszyklen wurde die Gleitfläche jeder Ziegelplatte optisch untersucht, um basierend auf dem Grad der Oberflächenaufrauung zu bestimmen, ob die Ziegelplatte verwendbar ist. Eine durchschnittliche Anzahl der verwendbaren Zyklen der fünf Ziegelplatten wird in Tabelle 1 gezeigt.

[0071] In den Erfindungsbeispielen 1 bis 3, in denen jede Ziegelplatte bei einer anderen Sauerstoffkonzentration hergestellt wird, wird die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid bei Erhöhung der Sauerstoffkonzentration reduziert. Die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid ist jedoch 1,5 Massen-% oder mehr und die Dicke der decarbonisierten Schicht in der Oxidationsbeständigkeitsauswertung mittels eines Hochfrequenzinduktionsofens ist niedrig, genauer gesagt 1500 µm oder weniger, was bedeutet, dass die Erfindungsbeispiele 1 bis 3 eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit aufweisen. Im Gegensatz dazu beträgt in den Vergleichsbeispielen 1 und 2, in denen die Sauerstoffkonzentration außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung liegt, die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid weniger als 1,5 Massen-% und die Dicke der decarbonisierten Schicht in der Oxidationsbeständigkeitsauswertung mittels eines Hochfrequenzinduktionsofens ist hoch, genauer gesagt höher als 1500 µm, was bedeutet, dass die Vergleichsbeispiele 1 und 2 eine geringere Oxidationsbeständigkeit als die Erfindungsbeispiele 1 bis 3 aufweisen. Es wird angenommen, dass die Vergleichsbeispiele 1 und 2 eine geringere Oxidationsbeständigkeit aufweisen, weil Aluminium durch eine kleine Menge Sauerstoffgas zu Aluminiumoxid umgesetzt wird und das Aluminiumoxid die Bildung von Aluminiumnitrid behindert. Bei der Oberflächenaufrauungsuntersuchung in der praktischen Anwendung in einem Ofen beträgt die Anzahl der verwendbaren Zyklen 4,4 im Vergleichsbeispiel 1 und 3,2 im Vergleichsbeispiel 2, was verglichen mit 5,0 bis 5,4 in den Erfindungsbeispielen 1 bis 3 schlechter ist. Weiterhin beträgt die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid in den Erfindungsbeispielen 1 bis 3 7,0 Massen-% oder weniger und die Gewichtssteigerungsgeschwindigkeit im Hydrationsstest unter Verwendung eines Autoklavs ist 0,5% oder weniger, was bedeutet, dass die Erfindungsbeispiele 1 bis 3 auch eine ausgezeichnete Hydrationsbeständigkeit aufweisen. Dies zeigt, dass es erstrebenswert ist, die Sauerstoffgaskonzentration im Ofen bei 100 Volumen ppm aufrecht zu erhalten.

[0072] In den Erfindungsbeispielen 4 und 5 beträgt die Summe der Kohlenmonoxidgaskonzentration und der Kohlendioxidgaskonzentration 0,5 Volumen-% bzw. 1,0 Volumen-%, was in den Bereich der vorliegenden Erfindung fällt. Sowohl in Vergleichsbeispiel 4 und 5 beträgt die Menge des gebildeten Aluminiumnitrids 1,5 Massen-% oder mehr und die Dicke der decarbonisierten Schicht in der Oxidationsbeständigkeitsauswertung mittels eines Hochfrequenzinduktionsofens ist niedrig, genauer gesagt 1500 µm oder weniger, was bedeutet, dass die Erfindungsbeispiele 4 und 5 eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit aufweisen. Weiterhin beträgt die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid in den Erfindungsbeispielen 4 und 5 7,0 Massen-% oder weniger und die Gewichtssteigerungsgeschwindigkeit im Hydrationsstest unter Verwendung eines Autoklavs ist 0,5% oder weniger, was bedeutet, dass die Erfindungsbeispiele 4 und 5 auch eine ausgezeichnete Hydrationsbeständigkeit aufweisen. Wie oben beschrieben, zeigen die Erfindungsbeispiele 4 und 5 eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit und Hydrationsbeständigkeit, und die Anzahl der in der Praxis verwendbaren Zyklen der Ziegelplatten im Ofen beträgt 5,0, was bedeutet, dass Erfindungsbeispiele 4 und 5 eine ausgezeichnete Gebrauchsdauer aufweisen.

[0073] Im Gegensatz dazu beträgt in den Vergleichsbeispielen 3 und 4, in denen die Summe der Kohlenmonoxidgaskonzentration und der Kohlendioxidgaskonzentration 2,0 Volumen-% bzw. 5,0 Volumen-% beträgt, was außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung liegt, die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid weniger als 1,5 Massen-% und die Dicke der decarbonisierten Schicht in der Oxidationsbeständigkeitsauswertung mittels eines Hochfrequenzinduktionsofens ist höher als 1500 µm, d. h. die Oxidationsbeständigkeit verschlechtert sich. Außerdem ist die Gewichtssteigerungsgeschwindigkeit im Hydrationsstest unter Verwendung eines Autoklavs höher als 0,5%, d. h. die Hydrationsbeständigkeit verschlechtert sich ebenfalls. Bezogen auf dieses Ergebnis wird angenommen, dass Aluminiumcarbid gebildet wird, obwohl die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid 7,0 Massen-% oder weniger beträgt. Die Anzahl der in der Praxis verwendbaren Zyklen der Ziegelplatten im Ofen beträgt 3,2, was verglichen mit den Erfindungsbeispielen deutlich schlechter ist.

[0074] Im Vergleichsbeispiel 5, in dem ein Aluminiumnitridpulver zum feuerfesten Rohmaterialgemisch ohne Verwendung von Aluminium oder einer Aluminiumlegierung gegeben wird, ist die Oxidationsbeständigkeit schlechter als in den Erfindungsbeispielen und die Anzahl der in der Praxis verwendbaren Zyklen der Ziegelplatten im Ofen ist niedrig.

[0075] Im Vergleichsbeispiel 6, in dem ein Formkörper unter der Bedingung gebrannt wird, dass er in einem anderen Tunnelgasofen in einem Siliziumcarbidbehälter in Kokspulver eingebettet war, beträgt die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid weniger als 1,5 Massen-% und Dicke der decarbonisierten Schicht in der Oxidationsbeständigkeitsauswertung mittels eines Hochfrequenzinduktionsofens ist hoch, genauer gesagt höher als 1500 µm, was bedeutet, dass die Oxidationsbeständigkeit von Vergleichsbeispiel 6 schlechter ist, als die der Erfindungsbeispiele. Weiterhin ist die Gewichtssteigerungsgeschwindigkeit im Hydrationsstest unter Verwendung eines Autoklavs höher als 0,5%. Bezogen auf dieses Ergebnis wird angenommen, dass Aluminiumcarbid gebildet wird, obwohl die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid 7,0 Massen-% oder weniger beträgt. Weiterhin zeigt das gebrannte Produkt eine Rißbildung. Es wird angenommen, dass dieser Riß auf die Reduktion von Zirkondioxid beim Brennen in einer stark reduzierenden Atmosphäre zurückzuführen ist.

[0076] In den Erfindungsbeispielen 6 und 7, in denen das Si-Pulver zum feuerfesten Rohmaterialgemisch zugegeben wird, ist die Gewichtssteigerungsgeschwindigkeit im Hydrationsstest unter Verwendung eines Autoklavs 0,3% oder weniger, was zeigt, dass die Hydrationsbeständigkeit im Vergleich mit Erfindungsbeispiel 1 verbessert wurde. Das Erfindungsbeispiel 8, in dem Al-Si-Pulver zum feuerfesten Rohmaterialgemisch zugegeben wird und das Erfindungsbeispiel 9, in dem Al-Mg-Pulver zum feuerfesten Rohmaterialgemisch zugegeben wird, zeigten Ergebnisse, die denen der Erfindungsbeispiele mit Al-Pulver gleichwertig waren.

[0077] Im Erfindungsbeispiel 10, wird die Brennbedingung so eingestellt wie die in Erfindungsbeispiel 1, und die Menge an Al-Pulver erhöht. Die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid beträgt 1,5 Massen-% oder mehr und die Dicke der decarbonisierten Schicht in der Oxidationsbeständigkeitsauswertung mittels eines Hochfrequenzinduktionsofens ist niedrig, genauer gesagt 1500 µm oder weniger, was bedeutet, dass Erfindungsbeispiele 10 eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit aufweist. Die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid ist jedoch höher als 7,0 Massen-% und die Gewichtssteigerungsgeschwindigkeit im Hydrationsstest unter Verwendung eines Autoklavs ist höher als 0,5%, was bedeutet, dass die Hydrationsbeständigkeit eine Tendenz zur Verschlechterung zeigt. Daher lässt sich feststellen, dass es vorzuziehen ist, die Menge an gebildetem Aluminiumnitrid bei 7,0 Massen-% oder weniger zu halten.

TABELLE I

	Erfindungs- beispiel 1	Erfindungs- beispiel 2	Erfindungs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Erfindungs- beispiel 4	Erfindungs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4	Vergleichs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 6	Erfindungs- beispiel 6	Erfindungs- beispiel 7	Erfindungs- beispiel 8	Erfindungs- beispiel 9	Erfindungs- beispiel 10
Feuerfestes Rohmaterialgemisch (Massen-%)																
Geschmolzenes Aluminiumoxid 3-1mm	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Geschmolzenes Aluminiumoxid 1mm oder weniger	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Zirkondioxid-Mullit 3-1mm	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
Calciniertes Aluminiumoxid durchschnittl. Teilchengröße µm	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Ruß	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
200µm oder weniger	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Al-Pulver (Al: 99,9 Massen-%) 200µm oder weniger																
Al-Si-Pulver (Al: 85 Massen-%) 200µm oder weniger																
Al-Mg-Pulver (Al: 85 Massen-%) 200µm oder weniger																
Si-Pulver																
200µm oder weniger																
Aluminiumnitrid																
200µm oder weniger																
Bindemittel																
Phenolharz (Massen-% *1)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)
Merkmale des Atmospärraugases																
Sauerstoffkonzentration [Volumen ppm]	8	50	100	200	500	100	50	70	80	100	-	8	8	8	8	8
C-enhaltendes Gas (CO+CO2) [Volumen ppm]	0	0	0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	0	-	0	0	0	0	0
Auswertungsergebnisse																
Menge an gebildetem Aluminiumnitrid (Massen-%)	2,0	1,9	1,8	1,3	1,2	1,7	1,7	1,2	1,1	0,0	1,0	2,0	2,0	2,1	1,8	7,1
Stickstoffgehalt (Massen-%)	0,68	0,65	0,61	0,44	0,41	0,58	0,58	0,41	0,38	0,00	0,34	0,68	0,68	0,72	0,61	2,4
Kohlenstoffgehalt (Massen-%)	4,0	3,8	3,7	3,2	3,0	3,5	3,6	3,2	2,8	4,0	4,2	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Spezifisches Problem																
Scheinbare Porosität (%)	10	10,2	10,5	1,5	1,2	11,2	1,1	12,5	12,8	12,5	13,5	9,8	9,6	9,5	10,5	1,3
Oxidationsbeständigkeit *2 (Index)	100	102	105	120	125	107	108	130	155	135	180	95	90	85	92	50
Oxidationsbeständigkeit *3 (µm)	500	650	800	1550	1700	950	950	1700	1850	3000	2000	500	500	350	800	200
Hydrationsbeständigkeit (Index)	100	100	98	97	96	95	100	125	135	135	200	55	45	105	110	140
Hydrationsbeständigkeit (Gewichtsleistung)	0,40	0,40	0,39	0,39	0,38	0,38	0,40	0,51	0,54	0,54	0,80	0,22	0,18	0,42	0,44	0,56
Anzahl verwendbarer Zyklen im praktischen Hochofen-Fest (Zyklus)	5,4	5,0	5,2	4,4	3,2	5,0	5,0	3,2	3,2	3,2	3,2	5,4	5,4	5,2	5,2	5,2

*1: Massen-%, die 100 Massen-% feuerfestem Rohmaterialgemisch zugesetzt sind
 *2: Auswertung bei Verwendung eines Drehofens
 *3: Auswertung bei Verwendung eines Hochfrequenzinduktionsofens

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 57-27971 A [0013]
- JP 2003-171187 A [0013]
- JP 2009-204594 A [0035, 0068]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- JIS R2011 [0065]
- JIS R2205 [0066]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Ziegelplatte umfassend: Zugabe eines organischen Bindemittels zu einem feuerfesten Rohmaterialgemisch enthaltend Aluminium und/oder eine Aluminiumlegierung; Kneten der Stoffe; Formen des gekneteten Gemisches in einen Formkörper; und Brennen des Formkörpers in einer Stickstoffgasatmosphäre bei einer Temperatur von 1000 bis 1400°C, wobei wenn eine Temperatur der Ofenatmosphäre 300°C oder höher ist, die Atmosphäre auf eine Stickstoffgasatmosphäre eingestellt wird; und wenn die Temperatur der Ofenatmosphäre 1000°C oder höher ist, eine Sauerstoffgaskonzentration von 100 Volumen ppm oder weniger in der Atmosphäre aufrecht erhalten wird, und die Summe der Kohlenmonoxidgaskonzentration und der Kohlendioxidgaskonzentration bei 1,0 Volumen-% oder weniger aufrecht erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das feuerfeste Rohmaterialgemisch eines oder mehrere aus der Gruppe umfassend Zirkondioxid, Zirkondioxid-Mullit und Aluminiumoxid-Zirkondioxid in einer Menge von 4 bis 20 Massen-% als ZrO₂-Komponente enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das feuerfeste Rohmaterialgemisch Silizium in einer Menge von 0,5 bis 5 Massen-% enthält.
4. Ziegelplatte, enthaltend Aluminiumnitrid in einer Menge von 1,5 bis 7,0 Massen-% und aufweisend eine Hydrationsreaktion induzierte Gewichtssteigerungsgeschwindigkeit von 0,5% oder weniger, gemessen nach 3 Stunden bei 150°C unter einem Druck von 0,49 MPa in einem Hydrationsstest unter Verwendung eines Autoklavs.
5. Ziegelplatte nach Anspruch 4, wobei eine Dicke einer decarbonisierten Schicht in einer Betriebsfläche davon 1500 µm oder weniger beträgt, gemessen nach einer 300 Minuten dauernden Reaktion mit geschmolzenem Stahl, der so eingestellt ist, dass er eine Sauerstoffkonzentration von 30 bis 120 Masse ppm und eine Temperatur von 1550 bis 1650°C aufweist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

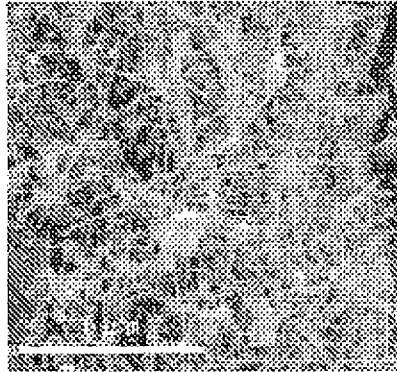


FIG. 2

