(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 275 453 A2

# (12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
**15.01.2003 Patentblatt 2003/03**

(51) Int Cl.[7]: **B22D 41/60**, B22D 41/54

(21) Anmeldenummer: **02009195.5**

(22) Anmeldetag: **25.04.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **10.07.2001 DE 10132575**

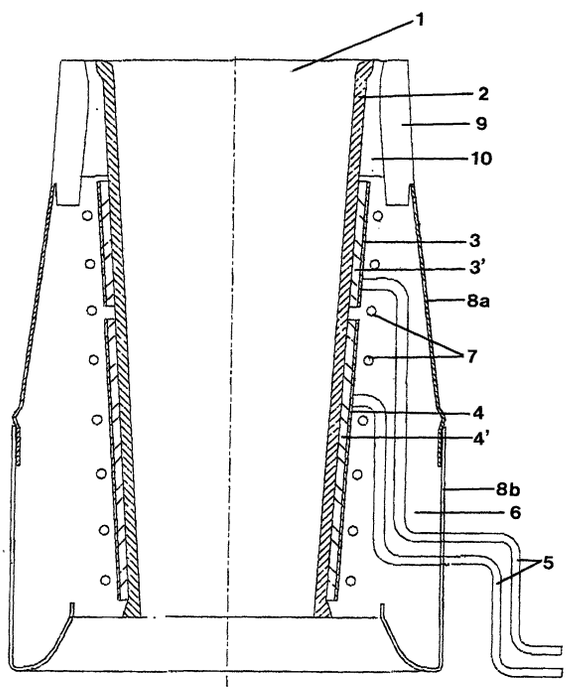
(71) Anmelder: **Heraeus Electro-Nite International N.V.**
**3530 Houthalen (BE)**

(72) Erfinder:
- **Kendall, Martin**
  **3500 Hasselt (BE)**
- **Vaes, Hilaire**
  **3520 Zonhoven (BE)**
- **Swennen, Jos**
  **3670 Meeuwen (BE)**

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian**
**Heraeus Holding GmbH,**
**Stabsstelle Schutzrechte,**
**Heraeusstrasse 12-14**
**63450 Hanau (DE)**

## (54) Feuerfester Ausguss

(57) Die Erfindung betrifft einen feuerfesten Ausguss zur Anordnung in der Wandung von metallurgischen Gefäßen, insbesondere für Stahlschmelzen, mit einer ein oberes und ein unteres Ende aufweisenden Durchlauföffnung, einer die Durchlauföffnung seitlich umschließenden Innenwand aus einem Festelektrolytmaterial, mit wenigstens einer an der der Durchlauföffnung abgewandten Außenseite des Festelektrolytmaterials elektrisch leitend angeordneten Elektrode, an welcher Anschlussleitungen angeordnet sind und mit einem die Außenseite des Festelektrolytmaterials und die Elektrode mindestens teilweise umschließenden thermischen Isoliermaterial. Um die bekannten Lösungen zu verbessern und eine hohe Funktionssicherheit zu schaffen, ist der Ausguss dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Elektrode im wesentlichen aus einem Metall, das einen Schmelzpunkt von mindestens 1400°C aufweist und/oder aus mindestens einem seiner Oxide gebildet ist.




EP 1 275 453 A2

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft einen feuerfesten Ausguss zur Anordnung in der Wandung von metallurgischen Gefäßen, insbesondere für Stahlschmelzen mit einer ein oberes und ein unteres Ende aufweisenden Durchlauföffnung, einer die Durchlauföffnung seitlich umschließenden Innenwand aus einem Festelektrolytmaterial, mit wenigstens einer an der der Durchlauföffnung abgewandten Außenseite des Festelektrolytmaterials elektrisch leitend angeordneten Elektrode und mit einem die Außenseite des Festelektrolytmaterials und die Elektrode mindestens teilweise umschließenden thermischen Isoliermaterial.

**[0002]** Ein derartiger Ausguss ist beispielsweise aus US 4,850,572 bekannt. Hier wird mittels eines elektrochemischen Prozesses verhindert, dass das durch den Ausguss fließende Material sich an der Oberfläche der Innenwand des Ausgusses festsetzt.

**[0003]** Aus JP 62104655 A ist ein weiterer feuerfester Ausguss ähnlicher Art bekannt, bei dem eine Festelektrolytschicht die Innenwand der Durchlauföffnung bildet, die von einer äußeren Elektrode aus Graphitpulver kontaktiert ist. Daran schließt sich ein Isoliermaterial an.

**[0004]** Aus JP 57085659 A ist ein ähnlicher Ausguss bekannt.

**[0005]** Des weiteren ist es bekannt, feuerfeste Ausgüsse für Metallschmelzen zu beheizen. In US 3,722,821 ist offenbart, dass eine Widerstandsheizung um die Innenwand des Ausgusses herum angeordnet ist mit dem Ziel, thermomechanischen Spannungen entgegenzuwirken und ein Erstarren des durchlaufenden Materials an der Wand des Ausgusses zu vermeiden.

**[0006]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen feuerfesten Ausguss zu schaffen, der die bekannten Lösungen verbessert und eine hohe Funktionssicherheit des Ausgusses bewirkt.

**[0007]** Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass die mindestens eine Elektrode im wesentlichen aus einem Metall mit einem Schmelzpunkt von mindestens 1400°C und/oder aus mindestens einem seiner Oxide gebildet ist. Derartige Elektroden haben sich als stabil erwiesen, so dass ein mit ihr ausgerüsteter feuerfester Ausguss eine hohe Funktionssicherheit aufweist bei gleichzeitig hoher Stabilität und niedrigem Preis. Insbesondere hat es sich als vorteilhaft erwiesen, dass die mindestens eine Elektrode im wesentlichen aus Stahl, Chrom und/oder einem Chromoxid gebildet ist.

**[0008]** Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, dass zwischen Innenwand aus Festelektrolytmaterial und Elektrode zumindest teilweise eine Chromschicht auf dem Festelektrolytmaterial angeordnet ist, die vorzugsweise eine Dicke von etwa 50 μm aufweist. Ein Oxid des Metalls der mindestens einen Elektrode sollte eine Leitfähigkeit von mindestens $10^{-2}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ bei einer Temperatur von 1400°C aufweisen. Die bekannten Kupferelektroden sind im Gegensatz zu der erfindungsgemäßen Anordnung schwer mit üblichem Festelektrolytmaterial zu kontaktieren, das bekannte Graphit-Elektrodenmaterial oxidiert leicht unter Bildung von Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid, was zur Zerstörung des Ausgusses führen kann. Dahingegen ist die Verwendung von Chrom insofern zweckmäßig, als selbst die Oxidation des Materials unschädlich ist, da Chromoxide ebenfalls gut elektrisch leitfähig sind. Die Anordnung weist daher auch langzeitstabil eine niedrigen elektrischen Widerstand auf. Chrom kann vorteilhaft mit Zirkondioxid gemischt sein.

**[0009]** Weiterhin ist es zweckmäßig, dass auf der dem Festelektrolytmaterial abgewandten Seite der Elektrode eine Metalleinlage, insbesondere ein Drahtnetz angeordnet ist. Weiterhin ist es vorteilhaft, dass mindestens zwei Elektroden in Richtung der Durchlauföffnung gesehen hintereinander angeordnet sind bzw. dass die Elektroden das Festelektrolytmaterial ring-, rohr- oder spiralförmig umfassen. Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ergibt sich dadurch, dass zwischen den Enden der Durchlauföffnung und der mindestens einen Elektrode jeweils ein elektrisch isolierendes Material angeordnet ist. Das isolierende Material des feuerfesten Ausgusses ist vorzugsweise aus mindestens einem Material aus der Gruppe Aluminiumoxid, Zirkondioxid und Mullit, insbesondere Zirkondioxid-Mullit mit vorzugsweise etwa 37 Gewichts-% Zirkondioxid und etwa 63 Gewichts-% Mullit gebildet.

**[0010]** An seiner Oberseite ist das isolierende Material vorteilhafterweise von einem vorzugsweise gesinterten Zirkondioxid-Mullit-Ring begrenzt, der das Festelektrolytmaterial umgibt, wobei der Zirkondioxid-Mullit-Ring am oberen Ende der Durchlauföffnung angeordnet sein kann und wobei zwischen dem Zirkondioxid-Mullit-Ring und dem Festelektrolytmaterial ein Zement angeordnet sein kann. Der Zement kann beispielsweise auf Basis von Aluminiumoxid gebildet sein. Vorteilhafterweise hat der Zement eine höhere absolute Wärmeausdehnung als der Zirkondioxid-Mullit-Ring und/oder das Festelektrolytmaterial, um bei Erwärmung eine Spannung in Richtung Zentrum des Ausgusses entstehen zu lassen und so die Festigkeit der Vorrichtung zu erhöhen. In diesem Fall wirkt der Zement ähnlich wie ein Spannring, der die Festigkeit der Vorrichtung erhöht.

**[0011]** Es ist vorteilhaft, dass die Außenseite des Festelektrolytmaterial der Innenwand zumindest teilweise von einem Heizer, vorzugsweise einer Widerstandsheizung umgeben ist, die vorzugsweise die Elektroden umgibt. Der Heizer ermöglicht ein Vorheizen des Ausgusses, um Spannungen und Materialzerstörungen durch plötzlichen Temperaturwechsel möglichst zu vermeiden. Der Heizer ist vorteilhafterweise ring-, rohr- oder spiralförmig um die Außenseite des Festelektrolytmaterials angeordnet, vorzugsweise innerhalb des thermisch isolierenden Materials. Der Heizer kann aus Kohlenstoff oder Graphit, aus einem hochschmelzenden Metall, insbesondere aus Molybdän, aus einem Karbid, insbesondere aus Siliziumkarbid oder einem Oxid, insbesondere

aus einem Chromoxid, wie Chromdioxid, oder einer Mischung oder einer Legierung aus mindestens zwei dieser Materialien gebildet sein. Als Festelektrolytmaterial der Innenwand wird vorzugsweise Zirkondioxid eingesetzt. Dieses weist vorteilhaft eine Dichte größer als 5,2 g/cm$^3$ und einen Gehalt an Siliziumdioxid kleiner als 1,5 Gew.-% auf und ist vorzugsweise gesintert.

**[0012]** Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird nachfolgend anhand einer Zeichnung erläutert. Die Zeichnung zeigt einen Querschnitt durch einen feuerfesten Ausguss.

**[0013]** Der Ausguss weist eine Durchlauföffnung 1 auf, deren Innenwand 2 aus Zirkondioxid gebildet ist. Zur oberen Öffnung der Durchlauföffnung 1 hin vergrößert sich der Durchmesser dieser Durchlauföffnung 1 kontinuierlich. An der Außenseite des Zirkondioxid liegen zwei ringförmig übereinander angeordnete Elektroden 3; 4 an, wobei zwischen Innenwand 2 aus Festelektrolytmaterial und Elektroden 3;4 zumindest teilweise eine verdichtete Chromschicht 3';4' auf dem Festelektrolytmaterial angeordnet ist, die eine Dicke von etwa 50 µm aufweist, wobei die Elektroden 3;4 oder Chromschicht 3';4' aus Chrompulver gebildet sein können. Die Elektroden 3; 4 können auch aus Stahl gebildet sein, das Material der Chromschicht 3'; 4' kann mit Zirkondioxid gemischt sein. Von den Elektroden 3;4 aus sind Anschlusselektroden 5 nach außen geführt. Die Elektroden 3;4 sind von einem elektrisch isolierenden Material 6, nämlich Zirkondioxid-Mullit umgeben, in das ein Heizer 7 eingebettet ist. Der Ausguss wird an seinem äußeren Umfang von einer Stahlhülle 8 umgeben. Diese ist aus einem Oberteil 8 a und einem Unterteil 8 b gebildet. Am oberen Ende des Oberteils 8 a bildet ein Ring 9 aus Zirkondioxid-Mullit den äußeren Abschluss des Ausgusses. Zwischen dem Zirkondioxid-Mullit-Ring 9 und der Innenwand aus Zirkondioxid ist ein Zement 10 auf Basis von Aluminiumoxid angeordnet.

## Patentansprüche

1. Feuerfester Ausguss zur Anordnung in der Wandung von metallurgischen Gefäßen, insbesondere für Stahlschmelzen, mit einer ein oberes und ein unteres Ende aufweisenden Durchlauföffnung, einer die Durchlauföffnung seitlich umschließenden Innenwand aus einem Festelektrolytmaterial, mit wenigstens einer an der der Durchlauföffnung abgewandten Außenseite des Festelektrolytmaterials elektrisch leitend angeordneten Elektrode, an welcher Anschlussleitungen angeordnet sind und mit einem die Außenseite des Festelektrolytmaterials und die Elektrode mindestens teilweise umschließenden thermischen Isoliermaterial, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Elektrode (3;4) im wesentlichen aus einem Metall, das einen Schmelzpunkt von mindestens 1400°C aufweist und/oder aus mindestens einem seiner Oxide gebildet ist.

2. Feuerfester Ausguss nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Elektrode (3;4) im wesentlichen aus Stahl, Chrom und/oder einem Chromoxid gebildet ist.

3. Feuerfester Ausguss nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen Innenwand (2) aus Festelektrolytmaterial und Elektrode (3;4) zumindest teilweise eine Chromschicht (3';4') auf dem Festelektrolytmaterial angeordnet ist, die vorzugsweise eine Dicke von etwa 50 µm aufweist.

4. Feuerfester Ausguss nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf der dem Festelektrolytmaterial abgewandten Seite der Elektrode (3;4) eine Metalleinlage, vorzugsweise ein Drahtnetz angeordnet ist.

5. Feuerfester Ausguss nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens zwei Elektroden (3;4) in Richtung der Durchlauföffnung (1) hintereinander angeordnet sind.

6. Feuerfester Ausguss nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektroden (3;4) das Festelektrolytmaterial ring-, rohr- oder spiralförmig umfassen.

7. Feuerfester Ausguss nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen den Enden der Durchlauföffnung (1) und der mindestens einen Elektrode (3;4) jeweils ein elektrisch isolierendes Material (6) angeordnet ist.

8. Feuerfester Ausguss nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das isolierende Material (6) aus mindestens einem Material aus der Gruppe Aluminiumoxid, Zirkondioxid und Mullit, insbesondere aus Zirkondioxid-Mullit mit vorzugsweise etwa 37 Gewichts-% Zirkondioxid und etwa 63 Gewichts-% Mullit gebildet ist.

9. Feuerfester Ausguss nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das isolierende Material (6) an seiner Oberseite von einem vorzugsweise gesinterten Zirkondioxid-Mullit-Ring (9) begrenzt ist, der das Festelektrolytmaterial umgibt.

10. Feuerfester Ausguss nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zirkondioxid-Mullit-Ring (9) am oberen Ende der Durchlauföffnung (1) angeordnet ist.

11. Feuerfester Ausguss nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen dem Zir-

kondioxid-Mullit-Ring (9) und dem Festelektrolytmaterial ein Zement (10) angeordnet ist.

**12.** Feuerfester Ausguss nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zement (10) vorzugsweise auf Basis von Aluminiumoxid gebildet ist.

**13.** Feuerfester Ausguss nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zement (10) eine höhere absolute Wärmeausdehnung aufweist als der Zirkondioxid-Mullit-Ring (9) und/oder das Festelektrolytmaterial.

**14.** Feuerfester Ausguss nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Außenseite des Festelektrolytmaterials der Innenwand (2) zumindest teilweise von einem Heizer (7), vorzugsweise einer Widerstandsheizung umgeben ist, die vorzugsweise die Elektroden (3;4) umgibt.

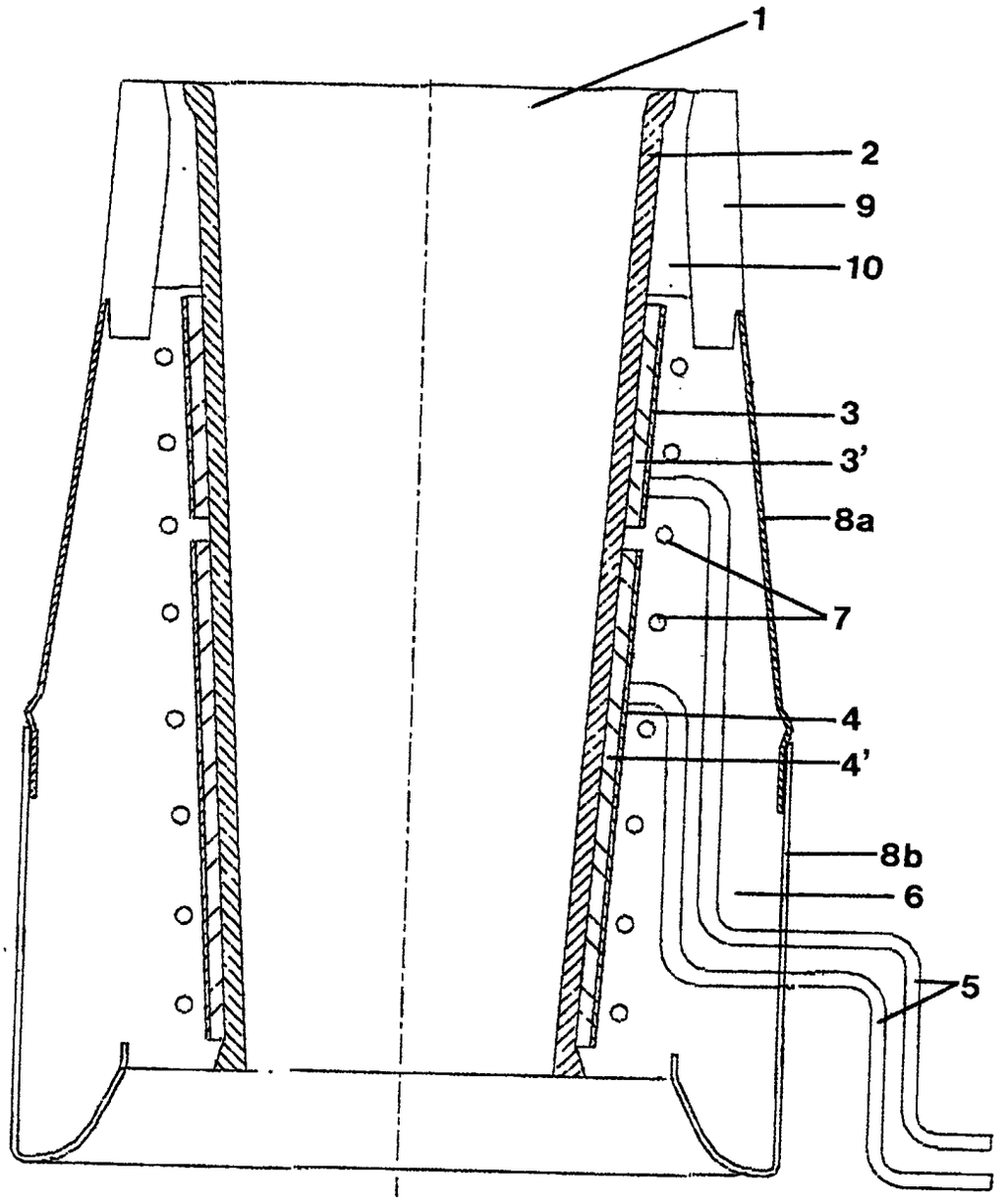
**15.** Feuerfester Ausguss nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Heizer (7) ring-, rohr- oder spiralförmig um die Außenseite des Festelektrolytmaterials herum angeordnet ist.

**16.** Feuerfester Ausguss nach Anspruch 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Heizer (7) in dem thermisch isolierenden Material (6) angeordnet ist.

**17.** Feuerfester Ausguss nach einem der Ansprüche 14 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Heizer (7) aus Kohlenstoff oder Graphit, aus einem hochschmelzenden Metall, insbesondere aus Molybdän, aus einem Karbid, insbesondere aus Siliziumkarbid oder einem Oxid, insbesondere aus $Cr_2O_3$ oder einer Mischung oder einer Legierung aus mindestens zwei dieser Materialien gebildet ist.

**18.** Feuerfester Ausguss nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Festelektrolytmaterial der Innenwand (2) aus Zirkondioxid gebildet ist.

**19.** Feuerfester Ausguss nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Feuerfestmaterial der Innenwand (2) eine Dichte größer 5,2 g/cm$^3$ und einen Gehalt an Siliziumdioxid kleiner 1,5 Gew.-% aufweist und vorzugsweise gesintert ist.


1
2
9
10
3
3'
8a
7
4
4'
8b
6
5