

(19)



(11)

EP 2 190 262 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

26.05.2010 Patentblatt 2010/21

(51) Int Cl.:

H05B 7/085 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08169907.6**

(22) Anmeldetag: **25.11.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA MK RS

(71) Anmelder: **SGL Carbon SE**

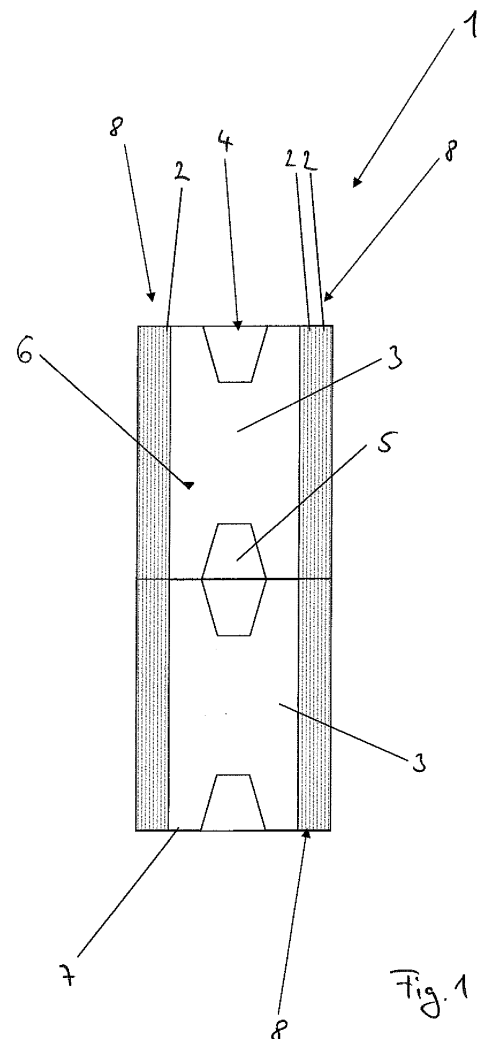
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:

- **Schwartz, Matthieu**
75012, Paris (FR)
- **Langer, Werner**
86450, Altenmünster (DE)
- **Hudler, Bastian**
86641, Rain (DE)
- **Öttinger, Oswin**
86405, Meitingen (DE)
- **Christ, Martin**
86159, Augsburg (DE)

(54) **Kohlenstoffelektrode mit verlängerter Standzeit**

(57) Die Erfindung betrifft eine Kohlenstoffelektrode (1) mit einem Kohlenstoffelektrodenkern (3), wobei um den Kohlenstoffelektrodenkern (3) wenigstens teilbereichsweise eine Umhüllung (8) mit einer Graphitfolie (2) vorgesehen ist, sowie eine Kohlenstoffelektrode, die im Wesentlichen aus Wicklungen einer Graphitfolie (2) gebildet ist. Die Kohlenstoffelektrode (1) findet insbesondere als Elektrode für einen Lichtbogenschmelzofen Verwendung und wird durch Aufwickeln einer Graphitfolie (2) hergestellt.



EP 2 190 262 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Kohlenstoffelektrode insbesondere zur Verwendung in einem Lichtbogenofen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Des weiteren betrifft die Erfindung einen Elektrodenstrang aus solchen Kohlenstoffelektroden und deren Verwendung.

[0002] Die Herstellung von carbonisierten oder graphitierten Kohlenstoffkörpern, darunter auch Kohlenstoffelektroden und deren Verbindungsstücke, ist eine inzwischen seit über einhundert Jahren beherrschte Technik, die im industriellen Maßstab großtechnisch angewandt wird und deshalb in vielen Punkten ausgefeilt und bezüglich der Kosten optimiert ist. Eine der Beschreibungen dieser Technik findet man in ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, Vol. A5, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2002, S. 23 bis 36. Unter dem Begriff Kohlenstoffelektroden sind nachfolgend sowohl karbonisierte, teilgraphitierte oder graphitierte Kohlenstoffelektroden zu verstehen, welche in den verschiedensten Dimensionen insbesondere in Lichtbogenöfen sowie anderen industriellen Prozessen als Elektroden zum Einsatz kommen. Ein Lichtbogenofen zur Erzeugung von Stahl enthält mindestens einen Strang aus Kohlenstoffelektroden. Ein solcher Strang wird am oberen Ende von einem Tragarm gehalten, über den auch der elektrische Strom in den Elektrodenstrang gelangt. Im Ofenbetrieb geht von der unteren Spitze des Stranges der Lichtbogen in das im Ofen befindliche Schmelzgut. Verursacht durch den Lichtbogen und die hohen Temperaturen im Ofen brennt der Elektrodenstrang an seinem unteren Ende langsam ab. Die Verkürzung des Elektrodenstranges wird dadurch ausgeglichen, dass der Strang stückweise in den Ofen nachgeschoben wird und bei Bedarf am oberen Ende des Stranges eine zusätzliche Elektrode aufgeschraubt wird.

Die in Lichtbogenöfen, besonders zur Erzeugung von Stahl, eingesetzten, oberhalb des Ofendeckels an einer Tragevorrichtung mit Kontaktbacken aufgehängten Kohlenstoffelektroden, werden durch die im Lichtbogen erzeugte Wärmeenergie und die Entwicklung Joulescher Wärme innerhalb der Elektroden auf Temperaturen erhitzt, bei denen Kohlenstoff mit dem Sauerstoff der umgebenden Luft zu Kohlenoxiden reagiert. Die kurz als Abbrand bezeichneten Reaktionen sind nicht auf die Mantelfläche der zylindrischen Elektrode beschränkt, sondern erstrecken sich ab etwa 600 °C fast über das ganze, durch das Porensystem zugängliche Volumen der Elektrode. Der Abbrand der Mantelfläche bewirkt eine Verringerung des Elektroden durchmessers, der Abbrand im Inneren der Elektrode auch eine weitgehende Zerrüttung des Gefüges, wodurch kleinere Gefügeelemente gelockert und abgesplittet werden. Insgesamt beträgt der unmittelbare und mittelbare Abbrandverlust rund 50% des auf den erzeugten Stahl bezogenen spezifischen Elektrodenverbrauchs von etwa 3 bis 6 kg/t Stahl. Bereits kurze Zeit nach Aufnahme der Elektrodenherstellung versuchte man, den Mantelabbrand durch Überziehen des Elektrodenmantels mit oxidationsbeständigen Schutzschichten wenigstens zu verringern. Durch die US 1,000,761 ist es beispielsweise bekannt, die Mantelfläche mit Substanzen zu beschichten, die beim Erhitzen der Elektrode einen dichten glasartigen Film bilden. Zur Herstellung des Films wurden Alkali- und Erdalkalisalze in Verbindung mit Flussmitteln, wie Borax, verwendet. Ein wesentlicher Nachteil dieser Filme ist ihr großer elektrischer Widerstand. Sie eignen sich daher nicht für Elektroden, z.B. für Lichtbogen-, Schmelz- oder Reduktionsöfen, bei denen der elektrische Strom über Kontaktbacken zugeführt wird, die am Elektrodenmantel anliegen. Für diese Elektroden sind deshalb metallische Schutzschichten vorgeschlagen worden, die den elektrischen Strom gut leiten, deren Temperaturbeständigkeit aber häufig nicht ausreicht. Eine bessere thermische Beständigkeit erreicht man durch Einarbeiten keramischer Füllstoffe in eine metallische Matrix (DE 12 71 007) oder auch durch Verwendung von Silicium als Beschichtungsmaterial, das durch Plasmaspritzen im Vakuum aufgebracht wird (DE 34 46 286). Metallische Schutzschichten haben jedoch den Nachteil, dass sie leicht mit den aus Kupfer bestehenden gekühlten Kontaktbacken verschweißen oder -kitten und die Kontakte beschädigt oder zerstört werden. Zur Vermeidung der Schäden sind besondere graphithaltige Schichten vorgeschlagen worden, die man auf die Kontaktbacken oder die metallisierte Mantelfläche der Elektrode aufträgt (DE 30 28 348, DE 32 15 831).

Es ist schließlich auch bekannt, glasartige, keramische Schichten ausschließlich unterhalb der Kontaktbacken auf den Elektrodenmantel aufzutragen. Auf die unbeschichtete Mantelfläche der Elektrode unterhalb der Kontaktbacken kann dann eine feuerfeste, oxidationsbeständige Beschichtung aufgetragen werden, die ein elektrischer Isolator sein kann (DE 576 938, EP 0 070 100). Diese Art der Beschichtung wird durch die hohen Temperaturen am Ofen erheblich erschwert, so dass es zur Erzeugung einer geschlossenen Schicht mit ausreichender Haftfestigkeit eines großen technischen Aufwands bedarf (EP 0 200 983). Es ist schließlich vorgeschlagen worden, die Oberfläche der Elektrode zwischen Kontaktbacke und Ofendeckel direkt mit Wasser zu kühlen (Metal Bulletin Monthly, Nr. 204, Dez. 1987, S. 56). Bei diesem Verfahren wird der Elektrodenmantel mit Wasser berieselt, das über einen am Elektrodenhalter befestigten Düsenring zugeführt wird. Die Schutzwirkung beruht auf Kühlung der Elektrodenoberfläche unter die kritische Reaktionstemperatur und der Bildung eines den Luftzutritt behindernden Dampfmantels. Der Elektrodenverbrauch konnte durch das Kühlverfahren in einigen Öfen um bis zu 15% vermindert werden, in anderen Öfen war die Verbrauchsminderung wesentlich geringer, z. T. nahm der Mantelabbrand sogar zu. Ursachen der unterschiedlichen Ergebnisse sind vermutlich Instabilitäten des Wasserfilms und Dampfmantels, ausgelöst etwa durch thermische Konvektionsströmungen, und die Adsorption von Wasser im Porensystem der Kohlenstoffelektrode. Das adsorbierte Wasser reagiert bei höheren Temperaturen mit dem Kohlenstoff und es entstehen die für feuchte Elektroden typischen schwammartigen weichen Zonen.

Ein Verfahren zur direkten Kühlung der zwischen den Kontaktbacken und dem Ofendeckel befindlichen Elektrodenoberfläche ist auch in EP 0 309 583 beschrieben. Durch dieses Verfahren wird eine bessere Ausnutzung des der Elektrode über ringförmig unterhalb der Kontaktbacken angeordnete Düsen zugeführten Wassers für die Kühlung bewirkt. Zur weiteren Senkung der Oxidationsrate können dem Kühlwasser nach Verdampfen des Wassers bei höherer Temperatur oxidationshemmende, filmbildende Substanzen, wie z. B. Calciumphosphat in einer Größenordnung von 10 Gew.-% zugesetzt werden. Die Aufbringung einer solchen filmartigen Schutzschicht führt zu einer nur geringen Verbesserung des Oxidationsschutzes von 1 bis 2 %. Dieses Verfahren ist im wesentlichen mit den gleichen Nachteilen behaftet, wie sie im Vorstehenden für die Direktkühlung mit Wasser beschrieben sind, wie z.B. die Ausbildung von durch In-Poren-Oxidation des Wasserdampfes verursachten schwammigen Zonen. Die Wirkung der auf diese Weise erzeugten Beschichtung ist gering und zudem ungleichmäßig. Beim Betrieb der Elektroden unterhalb des Ofendeckels existieren dann ungenügend geschützte Zonen und Zonen, an denen die Beschichtung wegen zu großer Schichtdicke aufreißen kann. Die Folge ist eine zonenweise oxidative Schwächung des Elektrodenstranges unterhalb des Ofendeckels. Darüber hinaus haben herkömmliche Oxidationsschutz-Beschichtungen den Nachteil, dass sie unterhalb des Ofendeckels aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten Risse bekommen, abplatzen und in die Schmelze fallen. Damit ist die Mantelfläche der Kohlenstoffelektrode ohne weiteren Schutz unmittelbar den aggressiven Einflüssen oberhalb der Schmelze ausgesetzt. Hinzu kommen noch weitere, mechanische, Belastungen des Elektrodenstranges. Beim Betrieb eines Ofens wirken wiederholt beträchtliche Biegemomente durch das Schwenken des Ofengefäßes einschließlich des Stranges auf den Elektrodenstrang, beziehungsweise ist der Elektrodenstrang einer anhaltenden Vibration ausgesetzt; auch Schläge auf den Strang durch das Chargiergut belasten die mechanische Integrität der Kohlenstoffelektroden sowie den Zusammenhalt des Stranges. Speziell die Schläge durch das Chargiergut können zum Abplatzen von Elektrodenstücken und damit später oder unmittelbar zum Absturz der Spitze des Elektrodenstranges in die Stahlschmelze führen.

[0003] Es wurden in den letzten Jahrzehnten unterschiedliche Maßnahmen ergriffen, um die mechanische Festigkeit von Kohlenstoffelektroden zu verbessern. Im Wesentlichen wurde dabei an der Rezeptur der Ausgangsstoffe optimiert sowie zusätzliche Nachverdichtungs-Zyklen eingeführt. Vor kurzem wurde auch die Zugabe von Carbonfasern in die Ausgangsstoffe als Verstärkungskomponente vorgeschlagen (US 7,276,284).

[0004] Während man den beeinflussbaren bzw. kalkulierbaren mechanischen Belastungen durch das Schwenken sowie durch Vibrationen zumindest teilweise mittels verbesserter Elektrodenrezepturen sowie Fahrweise des Ofens gerecht werden kann, ist bislang noch keine wirkungsvolle Maßnahme gegen die Einwirkung von Schlägen durch das Chargiergut auf die Elektrode gefunden worden.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Kohlenstoffelektrode bereitzustellen, auf deren Mantelfläche mit einfachen technischen Mitteln eine dauerhafte oxidationsbeständige Schutzschicht aufgebracht ist, die bei einem Einsatz im Lichtbogenofen gleichzeitig die Einwirkung von Schlägen durch das Chargiergut auf die Elektrode abmildert.

[0006] Die Aufgabe wird gemäß der Erfindung durch eine Kohlenstoffelektrode nach Anspruch 1 gelöst, um deren Kohlenstoffelektrodenkern wenigstens teilbereichsweise eine Umhüllung mit einer Graphitfolie vorgesehen ist, sowie durch ein Verfahren zur Herstellung einer Kohlenstoffelektrode nach Anspruch 18.

[0007] Graphitfolie wird hergestellt durch thermische Expansion einer Graphitinterkalationsverbindung und anschließende Verdichtung der durch die Expansion erhaltenen ziehharmonikaförmigen Partikel (Expandat). Diese Partikel werden beim Verdichten unter Druck so miteinander verzahnt, dass daraus ohne Zusatz von Bindern stabile, flexible flächige Gebilde wie Folien oder Platten hergestellt werden können. Vor der Verdichtung können dem Expandat Additive, z.B. mit oxidationshemmender Wirkung, zugegeben werden, indem sie mit dem Expandatpulver vermischt werden. Besonders geeignet ist dieses Verfahren für pulverförmige Additive. Graphitfolie zeichnet sich aus durch Beständigkeit gegen hohe Temperaturen und aggressive Medien, relativ geringe Durchlässigkeit für Fluide, hohe Kompressibilität von beispielsweise 40 %, gutes Rückfederungsvermögen von beispielsweise 8 % und eine sehr geringe Kriechneigung unter Druck. Dies bezieht sich insbesondere auf die Dickenrichtung von Graphitfolie. Diese Eigenschaften begründen die Eignung von Graphitfolie als Dichtungsmaterial, wofür sie herkömmlicherweise eingesetzt wird.

[0008] Aufgrund der gerichteten Druckeinwirkung während der Verdichtung des Expandats weisen Graphitfolien eine strukturelle Anisotropie auf. Wegen der Vorzugsorientierung der Graphitschichtebenen parallel zur Plattenfläche ist in den Graphitfolien die Strom- und Wärmeleitung parallel zur Folienebene (d.h. in der Folienfläche) bevorzugt gegenüber der Strom- und Wärmeleitung senkrecht zur Folienfläche. Die Anisotropie der Strom- und Wärmeleitung liegt je nach Dicke der Graphitfolie im Bereich von 10:1 bis 200:1. Eine der Beschreibungen der Herstellung und Verwendung von Graphitfolie findet man in ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, Vol. A5, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2002, S. 44 bis 45.

[0009] Es ist überraschend, dass eine erfindungsgemäße Kohlenstoffelektrode, deren Mantelfläche wenigstens teilbereichsweise eine Umhüllung mit Graphitfolie aufweist, entwickelt werden konnte, denn die dauerhafte Gewährleistung des Zusammenhalts eines Kohlenstoffelektrodenkerns mit einer, diese umhüllenden, Graphitfolie im Lichtbogenofen war vor der vorliegenden Erfindung nicht vorstellbar. Bei der Zuführung der Elektrode zur Schmelze hin unterliegt diese einem starken Thermoschock. Die damit verbundene Ausdehnung der Elektrode ist aufgrund der unterschiedlichen

Wärmeausdehnungskoeffizienten nicht kompatibel mit der Ausdehnung der Graphitfolie. Während der Wärmeausdehnungskoeffizient (bei Temperaturen zwischen 20 und 1000 °C) einer Kohlenstoffelektrode mit hoher Isotropie zwischen $0,5$ bis $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegt, weist die Graphitfolie einen Wärmeausdehnungskoeffizienten (bei Temperaturen zwischen 20 und 1000 °C) von ca. $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}$ parallel zur Schichtung und ca. $30 \cdot 10^{-6} \text{ K}$ senkrecht zur Schichtung auf. Darüber hinaus wirken während des Schmelzvorgangs auf die Elektrode, insbesondere durch die Bildung eines Lichtbogens, enorme thermomechanische Kräfte, welche den Zusammenhalt zwischen Graphitfolie und Elektrode bedrohen.

[0010] Im Gegensatz zu herkömmlichen Oxidationsschutz-Beschichtungen bleibt die Graphitfolie während des Schmelzvorgangs deutlich länger erhalten, schützt also die Kohlenstoffelektrode länger vor Oxidation.

[0011] Da die Graphitfolie während des Schmelzvorgangs länger erhalten bleibt, schützt diese die Kohlenstoffelektrode nicht nur vor Oxidation, sondern mildert auch die Wirkung von starken Schlägen durch das Chargiergut ab. Durch sowohl hohe Kompressibilität als auch gutes Rückfederungsvermögen der Graphitfolie wird die mechanische Krafteinwirkung auf die Kohlenstoffelektrode je nach Anzahl der Graphitfolien-Wicklungen teilweise abgefedert. Auch können scharfkantige Stücke des Chargierguts nicht unmittelbar an der Kohlenstoffelektrode ihre Wirkung entfalten, sondern werden durch die Graphitfolie abgebremst. Dies gilt insbesondere für eine Mehrzahl von Wicklungen.

[0012] Vorteilhafte Aus- und Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Kohlenstoffelektrode sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0013] Vorteilhafterweise weist die Kohlenstoffelektrode in dem Längsrichtungsabschnitt, in dem sie eine Umhüllung mit Graphitfolie aufweist, im Wesentlichen am gesamten Außenumfang eine Umhüllung mit der Graphitfolie auf. Dies ist zum Abmildern von Schlägen auf die Kohlenstoffelektrode nicht zwingend notwendig, gewährleistet aber einen hohen Oxidationsschutz, da so der gesamte Außenumfang der Kohlenstoffelektrode geschützt ist und nicht an einzelnen freiliegenden Stellen der Mantelfläche eine verstärkte Oxidation auftritt.

[0014] Der Kohlenstoffelektrodenkern kann entweder aus Kohlenstoff, teilweise graphitiertem Kohlenstoff oder aus Graphit bestehen. Die Kohlenstoffelektrode ist in ihren Dimensionen in keiner Weise eingeschränkt, sondern prinzipiell kann die Erfindung auf jeden Kohlenstoffelektrodenkern vor allem für den Einsatz im Lichtbogenofen angewandt werden. Dies hat den Vorteil, dass herkömmliche Kohlenstoffelektroden erfindungsgemäß als Kohlenstoffelektrodenkerne eingesetzt werden können, ohne dass die Notwendigkeit besteht, spezielle Kohlenstoffelektrodenkerne zu fertigen.

[0015] Bevorzugt besitzt die Umhüllung mindestens eine Wicklung, so dass sich die Graphitfolie wenigstens in einem Teilbereich selbst überlappt.

[0016] Es kann aber auch vorteilhaft sein, dass sich die Graphitfolie wenigstens teilbereichsweise nicht selbst überlappt, so dass zwischen Enden der Graphitfolie ein Zwischenraum vorliegt.

[0017] Die Anzahl der Wicklungen und damit die Dicke der Graphitfolien-Hülle im Verhältnis zum Durchmesser des Kohlenstoffelektrodenkerns hängen von den Dimensionen der Kohlenstoffelektrode sowie den Einsatzbedingungen ab. Obwohl bereits eine Wicklung einen hohen Oxidationsschutz gewährleistet, kann es insbesondere wegen der mechanischen Belastung im Einsatz sinnvoll sein, eine höhere Anzahl von Wicklungen vorzusehen. Um Material und damit Kosten zu sparen wird man jedoch versuchen, die Anzahl der Wicklungen möglichst niedrig zu halten. Somit kann eine Wicklungsanzahl zwischen 2 und 10 vorteilhaft sein.

[0018] Die Graphitfolie kann auch nur in zumindest einem der beiden Bereiche der Mantelfläche, die unmittelbar an die beiden Elektrodenenden angrenzen, aufgebracht sein. Bevorzugt ist die Graphitfolie nur in dem Bereich der Mantelfläche aufgebracht, der unmittelbar an das Elektrodenende angrenzt, welches im Einsatz der Elektrode einer Schmelze zugewandt ist.

[0019] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Graphitfolie nur in dem Bereich der Mantelfläche, der unmittelbar an ein Elektrodenende angrenzt, aufgebracht, jedoch über das Elektrodenende hinausragend. Beim Anschrauben einer solchen Elektrode an einen Elektrodenstrang bestehend aus mehreren Kohlenstoffelektroden wird somit der überstehende Teil der Graphitfolie als Hülse über das Ende der benachbarten Elektrode geschoben. Dadurch wird ein zusätzlicher Schutz der Verbindungsfläche der beiden Elektroden erreicht. Vorzugsweise ist die Graphitfolie wiederum an dem nach unten gerichteten Elektrodenende, welches der Schmelze zugewandt ist, aufgebracht.

[0020] Es kann aber auch eine zumindest nahezu vollständig mit Graphitfolie umhüllte Kohlenstoffelektrode einen überstehenden Teil Graphitfolie aufweisen. Es muss allerdings gewährleistet sein, dass eine benachbarte Elektrode, die mit der Kohlenstoffelektrode verbunden werden soll, einen nicht umhüllten Bereich aufweist, über den der überstehende Teil der Graphitfolie geschoben werden kann.

[0021] Die vor Oxidation schützende Wirkung der Graphitfolie ist vorteilhafterweise dadurch erhöht, dass die Graphitfolie ein Oxidationsschutzmittel aufweist, das wenigstens teilbereichsweise in der Graphitfolie und/oder auf der Graphitfolie vorliegt.

[0022] Das Oxidationsschutzmittel enthält vorzugsweise zumindest ein carbidbildendes Metall und/oder zumindest einen Glasbildner. Dadurch kann die Graphitfolie bei ihrem Einsatz veraschen, ohne dass ihre schützende Wirkung völlig verloren geht. Die carbidbildenden Metalle und/oder Glasbildner können in der noch intakten Graphitfolie als Partikel aus Oxidationsschutzmittel aufgefasst werden, die in einer Matrix aus Graphit-Binder eingebunden sind. Während eines Veraschens des Binders Graphit schmelzen die Partikel aus Oxidationsschutzmittel so weit auf, bzw. sintern

so weit zusammen, dass sie eine möglichst zusammenhängende Fläche bilden. Dadurch sinkt die Notwendigkeit des Vorhandenseins eines Binders immer weiter, bis das Oxidationsschutzmittel selbst eine folienartige Schicht bildet. Eine elektrische Leitfähigkeit der ehemaligen Graphitfolie ist dann im unteren Bereich der Kohlenstoffelektrode, die einer Schmelze zugewandt ist, nicht mehr gegeben, jedoch für einen Einsatz der Kohlenstoffelektrode im Lichtbogenverfahren auch nicht mehr nötig. Es sind für eine erfindungsgemäße Funktionsfähigkeit der Graphitfolie bis zu 80 Vol.-% an Oxidationsschutzmittel möglich, vorzugsweise bis zu 50 Vol.-%.

[0023] Eine Sinteraktivität des Oxidationsschutzmittels wird durch eine höhere Oberfläche erhöht. Daher weist das Oxidationsschutzmittel vorteilhafterweise Korngrößen auf, die im feinen Bereich mit einem d_{90} -Wert unter 10 μm oder im Nanobereich mit einem d_{90} -Wert unter 100 nm liegen.

[0024] Das Oxidationsschutzmittel ist vorteilhafterweise eine Substanz, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Silicium, Siliciumoxid, Silicaten, Aluminosilicaten, MoSi_2 , Boraten, TiB_2 , Silanen, Silazanen, Phosphaten, ZnO_2 , Aluminium, Bor oder eine Kombination aus mindestens zwei dieser Substanzen.

[0025] Bevorzugt weist die Mantelfläche des Kohlenstoffelektrodenkerns eine gewisse Rauigkeit auf, wodurch eine genügend große und dauerhafte Adhäsion zwischen dem Kohlenstoffelektrodenkern und der Graphitfolie gewährleistet ist, insbesondere eine Rauigkeit R_z von 0,5 bis 5 mm.

[0026] Vorteilhafterweise sind die einzelnen Wicklungen der Graphitfolienumhüllung derart eng gelegt, dass durch den Kontakt der Wicklungen untereinander eine große und dauerhafte Adhäsion zwischen den Wicklungen vorliegt. Die engen Wicklungen sind bevorzugt durch eine hohe Zugspannung auf die Graphitfolie bei einem Aufwickeln erzielt.

[0027] Dies gilt insbesondere in Kombination mit der Rauigkeit der Mantelfläche des Kohlenstoffelektrodenkerns, die bei den engen Lagen der Graphitfolienwicklungen eine besonders hohe Adhäsion zwischen Mantelfläche und Kohlenstoffelektrodenkern bewirkt.

[0028] Vorteilhafterweise ist wenigstens teilbereichsweise zwischen dem Kohlenstoffelektrodenkern und der Graphitfolie und/oder zwischen den Wicklagen der Graphitfolie ein geeignetes Haftmittel vorgesehen. Dadurch wird die Adhäsion noch verstärkt.

[0029] Als Haftmittel zwischen dem Kohlenstoffelektrodenkern und der Graphitfolie sowie zwischen den Lagen der Graphitfolie eignen sich bevorzugt Haftmittel, welche auch noch bei hohen Temperaturen, also über 1000 °C, eine Haftwirkung zeigen. Hierzu gehören zum Beispiel Pech, Phenolharze, Furanharze, sowie andere Harze, die vorzugsweise eine hohe Kohlenstoffausbeute aufweisen, und siliciumorganische Verbindungen. Durch eine bevorzugte hohe Kohlenstoffausbeute wandelt sich das Haftmittel bei hohen Temperaturen in eine Haftschrift mit hohem Kohlenstoffgehalt und geringer Porosität um, die dadurch eine hohe Festigkeit und Lebensdauer besitzt.

[0030] Vorzugsweise ist das Haftmittel bei Temperaturen zwischen 160 und 200 °C, insbesondere bei etwa 180 °C ausgehärtet und bei Temperaturen zwischen 750 und 850 °C, insbesondere bei etwa 800 °C carbonisiert.

[0031] Dabei kann es auch sinnvoll sein, für die Haftung zwischen Kohlenstoffelektrodenkern und Graphitfolie ein anderes Haftmittel zu verwenden als für die Haftung zwischen den Lagen der Graphitfolie.

[0032] Dem Haftmittel können diverse Zusatzstoffe und Lösungsmittel, Oxidationsschutzmittel und Verstärkungsmaterialien beigemischt sein. Vorteilhafterweise sind Additive zugemischt, welche den Verbund innerhalb der Graphitfolie verbessern. Hierzu zählen auch Kohlenstoff- oder Graphitpulver.

[0033] Die Wirkung der Adhäsionskräfte gegenüber den im Ofenbetrieb erzeugten thermomechanischen Kräften ist jedoch nur begrenzt. Allerdings kommt es überraschenderweise im Ofenbetrieb dennoch nicht zum Zerreißen der Umhüllung aus Graphitfolie. Dies wäre zu erwarten, denn der Kohlenstoffelektrodenkern dehnt sich beim Erhitzen in radialer Richtung aus, die Graphitfolie jedoch in ihrer Hauptebene praktisch nicht. Sie erfährt jedoch in ihrer Dickenrichtung eine starke Dehnung. Aufgrund dieser Ausdehnungsverhältnisse sind mechanische Spannungen zu erwarten, die ein Zerreißen der Umhüllung aus Graphitfolie bewirken. Dies ist überraschenderweise jedoch nicht der Fall. Vermutlich bewirkt die Kompressibilität der Graphitfolie einen Ausgleich der thermomechanischen Kräfte, wodurch ein Einsatz der erfindungsgemäßen Kohlenstoffelektrode bei hohen Temperaturen erst möglich wird.

[0034] Das Haftmittel kann sowohl zwischen Kohlenstoffelektrode und Graphitfolie als auch zwischen allen Wicklungen der Graphitfolie eingebracht sein. Alternativ ist das Haftmittel nur teilbereichsweise eingebracht. Es kann beispielsweise vorteilhafterweise nur auf der ersten Wickellage und/oder der letzten Wickellage der Graphitfolie aufgebracht sein. Dies bewirkt eine hohe mechanische innere Stabilität der Umhüllung bei gleichzeitig geringem Materialaufwand an Haftmittel.

[0035] Es hat sich auch gezeigt, dass man alternativ auf den Einsatz eines Haftmittels zwischen Kohlenstoffelektrodenkern und der Graphitfolie verzichten kann, insbesondere wenn die Manteloberfläche des Kohlenstoffelektrodenkerns eine Rauigkeit R_z von 0,5 bis 10 mm aufweist. Ein weiterer Vorteil dieser Ausführungsform ist der gezielte Verzicht der bislang üblichen mechanischen Glättung der Manteloberfläche der Kohlenstoffelektrode, so dass Kohlenstoffelektroden ab Werk mit ihrer herstellungsbedingten Rauigkeit eingesetzt werden können. Umgekehrt kann jedoch bei Bedarf die Manteloberfläche der Kohlenstoffelektrode gezielt mechanisch aufgeraut werden, sowie können gezielt Vertiefungen, wie etwa Rillen oder Aussparungen, oder andere Gestaltungselemente in die Manteloberfläche eingebracht werden, welche für die weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung dienlich sind. Dies kann auch ein geschnittenes Gewinde oder eine Rändelung sein, so dass vorteilhafterweise herkömmliche Bearbeitungsverfahren eingesetzt werden können.

[0036] Speziell für die Ausführungsformen, in denen die Elektrodenkern-Mantelfläche nur teilbereichsweise von der Graphitfolie bedeckt ist, ist das Vorsehen von Vertiefungen in der Elektrodenkern-Mantelfläche bevorzugt, welche insbesondere ein Verrutschen der Graphitfolie verhindern.

[0037] Ein Verbund von Wickellagen der Graphitfolie untereinander und/oder mit dem Kohlenstoffelektrodenkern kann vorteilhafterweise auch mit mindestens einem mechanischen Befestigungsmittel, wie insbesondere Spießblech, Klammern oder Nägeln bewirkt sein. Besonders bevorzugt sind Metallklammern. Diese lassen sich ohne großen Aufwand in die Graphitfolie bzw. durch die Graphitfolie hindurch in den Elektrodenkern einbringen. Überraschenderweise sind die Klammern mechanisch sehr gut im Elektrodenkern verankert und zerstören darüber hinaus unerwarteterweise nicht die Graphitfolie.

[0038] Die Graphitfolie kann abhängig von Einsatzzweck und Geometrie der zu umhüllenden Kohlenstoffelektrode aus unterschiedliche Dichten und Dicken ausgewählt sein. Wenn keine weiteren Additive und/oder Verstärkungsmaterialien zum Einsatz kommen, liegt die Dichte der verwendeten Graphitfolie bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 bis 1,8 g/cm³. Deren Dicke liegt zwischen 50 µm und 3 mm, bevorzugt zwischen 0,1 und 1,5 mm. Bei Einsatz von Additiven und/oder Verstärkungsmaterialien können sich Dichte und Dicke entsprechend ändern.

[0039] Die mechanische Stabilität von Graphitfolie gegen mechanische Einwirkungen, wie die von Chargiergut, lässt sich durch die Einbettung von Verstärkungseinlagen beispielsweise aus Metall, wie Blech oder Folie, als Sandwich innerhalb einer Lage Graphitfolie oder zwischen Graphitfolien-Lagen vergrößern. Die Verstärkungseinlagen können Spießblech, Streckblech, Klettblech oder Glattblech aufweisen.

[0040] Bevorzugt werden Schichtverbundwerkstoffe aus mehreren nur einige hundert µm starken Graphitfolien, zwischen denen Metalleinlagen eingebettet sind, eingesetzt.

[0041] Die Graphitfolie kann durch gewebte oder nicht-gewebte Fasermatten oder Netze insbesondere aus Kunststofffasern, Glasfasern, Kohlenstofffasern, Keramikfasern, Metallfasern oder Kombinationen daraus verstärkt sein. Bevorzugt kommen Fasernetze mit Maschenweiten zwischen 1 und 5 cm zum Einsatz.

[0042] Daneben oder zusätzlich können auch andere, lose Verstärkungsmaterialien, wie etwa Fasern, zur Verwendung kommen. Diese erhöhen außerdem vermutlich aufgrund von Kapillareffekten eine saugende Wirkung auf Flüssigkeiten, wie flüssige Harze, so dass mit diesen eine innigere Verbindung erzielbar ist. Dies ist insbesondere vorteilhaft, wenn gemäß einer Ausführungsform der Erfindung imprägnierte Graphitfolie eingesetzt wird. Auch führt dieser Effekt insbesondere bei der Verwendung von Harz als Haftmittel zu besonders innigen und stabilen Verbindungen einzelner Wickellagen der Graphitfolie untereinander und/oder zum Elektrodenkern.

[0043] Es kann für bestimmte Anwendungen auch vorteilhaft sein, dass innerhalb mindestens einer Wicklung aus Graphitfolie kein Elektrodenkern vorgesehen ist, sondern die Kohlenstoffelektrode selbst im Wesentlichen aus einer aufgewickelten Graphitfolie gebildet ist. Derartige Kohlenstoffelektroden können beispielsweise für den Einsatz in kleinen Öfen, wie Versuchsofen, von Vorteil sein. Dort müssen keine Elektroden durch Nippel, d.h. Verbindungsstücke, zu einem längeren Elektrodenstrang verbunden werden, was bei erfindungsgemäßen Kohlenstoffelektroden ohne Kohlenstoffelektrodenkern nicht oder nur schwer möglich wäre.

[0044] Weitere Ausbildungen, wie Merkmale der Graphitfolie selbst, eventuelle Zusatzstoffe und Verstärkungsmaterialien, können wie für die Kohlenstoffelektrode mit Kohlenstoffelektrodenkern beschrieben auf die Kohlenstoffelektrode ohne Kern übertragen werden, und sollen hier als offenbart gelten, ohne dass diese im Einzelnen aufgezählt werden. Dies betrifft selbstverständlich nicht Ausbildungen, für die ein Kern erforderlich ist.

[0045] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Kohlenstoffelektrode wird eine Graphitfolie aufgewickelt.

[0046] Soll die herzustellende Kohlenstoffelektrode einen Kern aufweisen, wird die Graphitfolie auf einen Kohlenstoffkern aufgewickelt. Soll die herzustellende Kohlenstoffelektrode im Wesentlichen allein aus aufgewickelter Graphitfolie bestehen, kann vorteilhafterweise ein temporärer Wickelkern verwendet werden, der sich nach dem Wickelvorgang entfernen lässt. Dieser Wickelkern ist vorteilhafterweise so dünn, dass sich nach seinem Entfernen kein nennenswerter Hohlraum ergibt. Geeignet ist beispielsweise ein Metalldraht. Der sich ergebende Hohlraum lässt sich vorteilhafterweise mit einem Harz, das eine hohe Kohlenstoffausbeute aufweist, verschließen oder füllen. Bei einer anschließenden Temperaturbehandlung wird das Harz zumindest größtenteils in Kohlenstoff umgewandelt, so dass sich eine geschlossene Kohlenstoffelektrode ergibt.

[0047] Alternativ kann aus einem Ende der aufzuwickelnden Graphitfolie beispielsweise durch mehrfaches Knicken ein Wickelkern aus der Graphitfolie selbst erzeugt werden, um den dann die Graphitfolie weiter aufgewickelt wird. Eine derartige Elektrode wird in diesem Zusammenhang jedoch auch als kernlose Kohlenstoffelektrode aufgefasst.

[0048] Vorteilhafterweise werden Verstärkungsmittel in die Umhüllung mit eingebracht.

[0049] Generell können die Verstärkungsmittel zunächst durch Kalandrieren zwischen zwei Graphitfolien-Lagen eingebracht werden oder erst bei der Umwicklung des Kohlenstoffelektrodenkerns auf die Graphitfolie als zusätzliche Schicht aufgebracht werden, die dann während des Wickelvorgangs zwischen zwei Graphitfolien-Lagen eingelagert wird.

[0050] Ein Haftmittel kann auf den Kohlenstoffelektrodenkern sowie die Graphitfolie beispielsweise durch bekannte Verfahren wie Sprühen, Streichen oder Rakeln auf den Elektrodenkern und/oder die Graphitfolie aufgebracht werden.

Das Haftmittel wird bevorzugt bei leicht erhöhten Temperaturen ausgehärtet, bevorzugt zwischen 150 und 200 °C, insbesondere zwischen 160 und 190 °C. Das Haftmittel kann darüber hinaus bei Bedarf durch Pyrolyse carbonisiert werden, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 600 und 900 °C, insbesondere zwischen 750 und 850 °C. Zu diesem Zweck wird die gesamte Kohlenstoffelektrode vor ihrem Einsatz aufgeheizt. Die Schritte des Aushärtens und Carbonisierens können aber auch erst beim Einsatz der Kohlenstoffelektrode im Schmelzofen stattfinden.

[0051] Das Haftmittel kann durch Unterbrechen des Beschichtungsschritts auch nur auf die erste und letzte Wickellage der Graphitfolie aufgetragen werden oder sonst nach vorteilhaften Mustern aufgetragen werden.

[0052] Desgleichen kann man auf Haftmittel zwischen den Wickellagen der Graphitfolie verzichten, wenn man Graphitfolien mit geringer Dichte, vorzugsweise im Bereich zwischen 0,7 und 1,0 g/cm³, verwendet, welche während des Wickelvorgangs mechanisch verdichtet werden. Hierdurch erfolgt eine mechanische Verzahnung der einzelnen Lagen der Graphitfolie. Die mechanische Verdichtung kann durch Rundhämmern oder bevorzugt durch Kalandrieren der Graphitfolie mithilfe der Kohlenstoffelektrode selber erreicht werden. Hierbei dient die Kohlenstoffelektrode, auf die die Graphitfolie gerade aufgewickelt wurde, als eine Kalandrierwalze, welche mit mindestens einer weiteren herkömmlichen Gegenwalze korrespondiert.

[0053] Ein Oxidationsschutzmittel lässt sich in die Graphitfolie bereits während ihrer Herstellung einbringen oder kann nachträglich auf die Folie aufgebracht werden. Vorteilhafterweise ist ein solcher Schritt des Aufbringens in das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Kohlenstoffelektrode integriert. Das Aufbringen kann beispielsweise durch bekannte Verfahren wie Sprühen, Streichen oder Rakeln auf den Elektrodenkern und/oder die Graphitfolie durchgeführt werden.

[0054] Das Aufbringen der Folie auf den Elektrodenkern erfolgt bevorzugt durch Auflegen der Graphitfolie mittels eines Niederhalters und anschließende kontrollierte Drehung des Elektrodenkern um die eigene Achse, wobei die Graphitfolien-Rolle, von der die verwendete Graphitfolie abgerollt wird, vorzugsweise kontrolliert nachjustiert wird. Die Graphitfolie steht dabei bevorzugt unter Zugspannung, wobei vorteilhafterweise Zugspannungen von 0,1 bis 10 MPa, insbesondere von 1 bis 5 MPa, angelegt werden. Die Zugspannung wird beispielsweise dadurch erzielt, dass die Graphitfolie von einer gebremsten Rolle abgewickelt wird. Die Wicklung der Graphitfolie kann rechtwinklig zur Elektrodenachse und/oder diagonal dazu erfolgen.

[0055] In einer weiteren Ausführungsform wird die Graphitfolie vor Ort im Elektrostahlwerk direkt am Elektrodenstrang auf die Kohlenstoffelektrode aufgewickelt.

[0056] Neben den oben bereits genannten Vorteilen der hier beschriebenen Erfindung ergeben sich noch weitere Vorteile für den Einsatz der Elektroden insbesondere für die Effizienz der Stahlschmelze. Zum einen wird durch die hohe Anisotropie der Graphitfolie der Strom besser entlang des Elektrodenstranges geleitet, wodurch die Effizienz des Schmelzprozesses weiter gesteigert wird. Da Strom bevorzugt durch Gebiete niedrigen elektrischen Widerstands fließt, stellt die Graphitfolienumhüllung den bevorzugten Strompfad dar. Somit ist durch die Ausprägung der Umhüllung mit Graphitfolie auch die Temperaturverteilung in der erfindungsgemäßen Kohlenstoffelektrode gezielt einstellbar und positiv beeinflussbar.

[0057] Zum anderen wird durch die Kompressibilität der Graphitfolie der elektrische Kontakt zwischen der Elektrode und einem Tragarm, der die Elektrode hält, deutlich verbessert.

[0058] Darüber hinaus kann in Kombination mit der geringeren Dichte der Graphitfolie gegenüber herkömmlichen Kohlenstoffelektroden mit kleineren und leichteren

Elektroden gearbeitet werden, was den betreffenden Handhabungs-Aufwand am Ofen sowie beim Transport dorthin minimiert. Dies gilt insbesondere für kernlose Kohlenstoffelektroden, deren Körper im Wesentlichen aus Wicklungen von Graphitfolie gebildet ist.

Durch das Verhältnis von Graphitfolienanteil zu Kohlenstoffelektrodenanteil ist gezielt die mittlere Dichte der Kohlenstoffelektrode einstellbar.

[0059] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in Verbindung mit beispielhaften Ausführungsformen anhand einer Figur beschrieben. Die einzige

[0060] Figur 1 zeigt einen schematischen Längsschnitt durch eine erfindungsgemäße Kohlenstoffelektrode.

[0061] Eine erfindungsgemäße Kohlenstoffelektrode 1 wurde folgendermaßen hergestellt: Graphitfolie 2 SIGRAFLEX F02012Z der Firma SGL Technologies GmbH (Dicke 0,20 mm, Dichte 1,2 g/cm³) mit einer Breite von je 1 m wurde auf eine 1 m lange Stange als Kohlenstoffelektrodenkern 3 mit einem Durchmesser von 25 mm aus extrudiertem Graphit gewickelt. Die Graphitstange 3 wurde dabei mit 14 U/min auf einer Wickelmaschine um die eigene Achse gedreht, und zog so die Graphitfolie 2 von einer gebremsten Rolle. Die Zugspannung wurde mit 1 MPa eingestellt. Bevor die Graphitfolie 2 den Elektrodenkern 3 erreichte, wurde sie mit Phenolharz Norsophen 1203 der Firma Bakelite als Haftmittel gleichmäßig besprüht. Das Flächengewicht des Harzes betrug ca. 10 g/m². Der Wickelprozess wurde beendet, als die Kohlenstoffelektrode 1 einen Durchmesser von 50 mm erreicht hatte, somit eine Umhüllung 8 aus Graphitfolie mit einer Dicke von 12,5 mm erzielt wurde. Das Haftmittel wurde bei 180 °C ausgehärtet und bei 800 °C carbonisiert. Die Elektrode 1 wurde an ihren Endflächen 7 anschließend um jeweils 1 cm gestutzt, so dass die endgültigen Elektrodendimensionen L = 980 mm und D = 50 mm betragen.

[0062] Als Referenzelektroden wurden Graphitelektroden mit den gleichen Dimensionen aus extrudiertem Graphit ohne Graphitfolienumhüllung verwendet.

[0063] Die erfindungsgemäß hergestellten Elektroden und Referenzelektroden wurden in einem kleinen Lichtbogenofen zur Elektrostahlerzeugung mit einer Leistung von 96 kVA, einem Durchmesser von 20 cm und einer Höhe von 50 cm getestet. Es wurde eine Schmelze aus 2,0 kg Stahlschrott und 0,35 kg Schlacke (CaO-SiO_2) eingesetzt; der Ofen wurde für 2 h mit 10 bis 15 kW Leistung betrieben. Anschließend wurden die Elektroden gesäubert und vermessen. Aus den Änderungen der Elektrodengeometrie und der Elektrodenmasse wurde die Längenänderung bzw. der Massenverlust pro Stunde berechnet. Beide Kennzahlen zeigten einen geringeren Elektrodenverbrauch der erfindungsgemäßen Ausführung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1:

	Massenverlust [%/h]	Längenänderung [%/h]
gewickelte Elektrode	6	1,3
Referenzelektrode	7	1,5

[0064] In einem zweiten Beispiel wurden zwei Elektrodenkerne 3 aus extrudiertem Graphit mit Durchmesser 450 mm und Länge 1200 mm mit Graphitfolie SIGRAFLEX F04212Z der Firma SGL Technologies GmbH (Breite 1,3 m, Dicke 0,42 mm, Dichte $1,2 \text{ g/cm}^3$) umwickelt. Die extrudierten Elektrodenkerne 3 waren nicht mechanisch nachbehandelt, so dass sie eine Oberflächenrauigkeit von $R_z = 5 \text{ mm}$ aufwiesen. Beide Elektrodenkerne 3 waren jeweils an beiden Enden mit einer Nippelschachtel 4 versehen. Dies ermöglicht die Verbindung mit anderen Elektroden 1 mit einer üblichen Verbindungstechnik mit so genannten Graphitnippeln 5 als Verbindungsstücken. Zum Umwickeln mit Graphitfolie 2 wurden beide extrudierten Elektrodenkerne 3 dabei mit 10 U/min auf einer Wickelmaschine um die eigene Achse gedreht, und zogen so die Graphitfolie 2 von einer gebremsten Rolle. Die Zugspannung wurde mit 2 MPa eingestellt. Bevor die Graphitfolie 2 den Elektrodenkern 3 erreichte, wurde sie über Fellrollen mit Phenolharz Norsophen 1203 der Firma Bakelite als Haftmittel bei ihrer ersten und ihrer letzten Wicklung beschichtet. Das Flächengewicht des Harzes betrug ca. 12 g/m^2 . Der Wickelprozess wurde beendet, als die Elektrode 1 einen Durchmesser von 550 mm erreicht hatte. Vorteilhaft kann der Wickelprozess auch bereits nach Aufwickeln von lediglich einer Wicklung beendet werden, wobei das Ende der Graphitfolie 2 aber zumindest seinen Anfang überlappt, um den Kohlenstoffelektrodenkern 3 vollständig vor Oxidation zu schützen. Das Haftmittel wurde bei 150°C ausgehärtet und bei 900°C carbonisiert. Die Graphitfolie 2 wurde anschließend auf eine Länge von 1202 mm gekürzt, so dass die Graphitfolie 2 an beiden Enden jeweils um 1 mm über die Endflächen 7 der extrudierten Kerne 3 überstand.

Um die Handhabbarkeit der Elektroden 1 zu testen, wurden sie auf einem Prüfstand mit Hilfe eines Graphitnippels 5 verschraubt. Dabei konnte ein Anzugsmoment von 3500 Nm aufgebracht werden. Dadurch wurde die über die Endflächen 7 der extrudierten Kerne 3 überstehende Graphitfolie 2 so weit gestaucht, dass sich die beiden Endflächen 7 der Kerne 3 berührten.

[0065] In einem dritten Beispiel wurden Elektrodenkerne 3 aus extrudiertem Graphit mit Durchmesser 545 mm und Länge 1400 mm mit Graphitfolie SIGRAFLEX F05011 APX (Breite 1,3 m, Dicke 0,50 mm, Dichte $1,1 \text{ g/cm}^3$, oxidationsgeschützt) umwickelt. In die Elektrodenkerne 3 war ein Gewinde mit einer Tiefe von 0,8 mm geschnitten, das eine gezielte Oberflächenrauigkeit ergab. Zum Umwickeln mit Graphitfolie 2 wurde der Elektrodenkern 3 dabei mit 20 U/min auf einer Wickelmaschine um die eigene Achse gedreht, und zog so die Graphitfolie 2 von einer gebremsten Rolle. Die Zugspannung wurde mit 0,5 MPa eingestellt. Es wurde kein Haftmittel aufgetragen. Nachdem die Graphitfolie 2 den Elektrodenkern 3 erreichte, wurde sie durch handelsübliche Metallklammern mit Hilfe eines druckluftbetriebenen Tackers auf dem extrudierten Kern 3 befestigt. Die Klammern wurden zickzackförmig über die Mantelfläche 6 des Elektrodenkerns 3 verteilt, wobei der Abstand der Klammern voneinander in axialer Richtung ca. 10 cm betrug und in radialer Richtung ca. 15 cm. Der Wickelprozess wurde beendet, als die Elektrode 1 einen Durchmesser von 558 mm erreicht hatte. Die Graphitfolie 2 wurde anschließend auf eine Länge von 1400 mm gekürzt, so dass sie an beiden Enden in Längsrichtung der Elektrode 1 bündig mit den Endflächen 7 des extrudierten Kerns 3 abschloss. Da kein Haftmittel verwendet wurde, konnte auf die Schritte des Aushärtens und Carbonisierens verzichtet werden.

[0066] Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen und der Zeichnung offenbarten Merkmale können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausgestaltungen von Bedeutung sein.

Patentansprüche

1. Kohlenstoffelektrode (1) mit einem Kohlenstoffelektrodenkern (3), **dadurch gekennzeichnet, dass** um den Koh-

lenstoffelektrodenkern (3) wenigstens teilbereichsweise eine Umhüllung (8) mit einer Graphitfolie (2) vorgesehen ist.

- 5 2. Kohlenstoffelektrode (1) nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** um den Kohlenstoffelektrodenkern (3) in einem Längsrichtungsabschnitt des Kohlenstoffelektrodenkerns (3), in dem er eine Umhüllung (8) mit Graphitfolie (2) aufweist, im Wesentlichen am gesamten Außenumfang eine Umhüllung (8) mit einer Graphitfolie (2) vorgesehen ist.
- 10 3. Kohlenstoffelektrode (1) nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Umhüllung (8) mindestens eine Wickellage der Graphitfolie (2) aufweist, so dass sich die Graphitfolie (2) wenigstens teilbereichsweise selbst überlappt.
- 15 4. Kohlenstoffelektrode (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich die Graphitfolie (2) wenigstens teilbereichsweise nicht selbst überlappt, so dass zwischen Enden der Graphitfolie (2) ein Zwischenraum vorliegt.
- 20 5. Kohlenstoffelektrode (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Graphitfolie (2) nur in einem Bereich der Elektrode (1), der unmittelbar an ein Elektrodenende angrenzt, aufgebracht ist.
- 25 6. Kohlenstoffelektrode (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Graphitfolie (2) über ein Ende des Elektrodenkerns (3) hinausragend aufgebracht ist.
7. Kohlenstoffelektrode (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mantelfläche (6) des Kohlenstoffelektrodenkerns (3) eine Oberflächenstruktur in Form einer Rauhhigkeit, insbesondere mit R_z von 0,5 bis 10 mm, oder von Vertiefungen aufweist.
- 30 8. Kohlenstoffelektrode (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kohlenstoffelektrodenkern (3) eine Mantelfläche (6) eines unbearbeiteten extrudierten und graphitierten Kohlenstoffelektrodenkerns mit einer herstellungsbedingten Rauhhigkeit $R_z < 10$ mm aufweist.
- 35 9. Kohlenstoffelektrode (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens teilbereichsweise zwischen dem Kohlenstoffelektrodenkern (3) und der Graphitfolie (2) und/oder zwischen den Wicklungen der Graphitfolie (2) ein Haftmittel vorgesehen ist.
- 40 10. Kohlenstoffelektrode (1) nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Haftmittel wenigstens ein Haftmittel aus einer Gruppe bestehend aus Pech, Phenolharz, Furanharz, sowie anderen Harzen, die vorzugsweise eine hohe Kohlenstoffausbeute aufweisen, und siliziumorganischen Verbindungen ist.
- 45 11. Kohlenstoffelektrode (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen dem Kohlenstoffelektrodenkern (3) und der Graphitfolie (2) und/oder zwischen Wicklungen der Graphitfolie (2) wenigstens ein mechanisches Befestigungsmittel, wie insbesondere Spießblech, Klammern oder Nägel, vorgesehen ist.
12. Kohlenstoffelektrode (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in und/oder auf der Graphitfolie (2) wenigstens teilbereichsweise ein Oxidationsschutzmittel vorgesehen ist.
- 50 13. Kohlenstoffelektrode (1) nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsschutzmittel zumindest ein carbidbildendes Metall und/oder zumindest einen Glasbildner enthält.
- 55 14. Kohlenstoffelektrode (1) nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsschutzmittel Korngrößen aufweist, die im feinen Bereich mit d_{90} kleiner als 100 μm oder im Nanobereich mit d_{90} kleiner als 100 nm liegen.
15. Kohlenstoffelektrode (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsschutzmittel eine Substanz ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Silicium, Siliciumoxid, Silicaten, Aluminosilicaten, MoSi_2 , Boraten, TiB_2 , Silanen, Silazanen, Phosphaten, ZnO_2 , Aluminium und Bor ist oder eine Kombination aus mindestens zwei dieser Substanzen.

16. Kohlenstoffelektrode (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dichte der Graphitfolie (2) bezogen auf Graphitfolie (2) ohne Additive und/oder Verstärkungsmaterialien im Bereich zwischen 0,5 bis 1,8 g/cm³ und deren Dicke zwischen 50 µm und 3 mm, insbesondere zwischen 0,1 bis 1,5 mm liegt.
17. Kohlenstoffelektrode (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** innerhalb einer Lage Graphitfolie (2) oder zwischen Graphitfolien-Lagen Verstärkungseinlagen eingebettet sind.
18. Kohlenstoffelektrode (1) nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verstärkungseinlagen Metall, wie Blech oder Folie, insbesondere Spießblech, Streckblech, Klettblech oder Glattblech aufweisen.
19. Kohlenstoffelektrode (1) nach Anspruch 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verstärkungseinlagen gewebte oder nicht-gewebte Fasermatten oder Netze insbesondere aus Kunststofffasern, Glasfasern, Kohlenstofffasern, Keramikfasern, Metallfasern oder Kombinationen aufweisen.
20. Kohlenstoffelektrode (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in die Graphitfolie (2) lose Verstärkungsmaterialien, wie etwa Fasern, eingebettet sind.
21. Elektrodenstrang, insbesondere für den Einsatz in einem Lichtbogenofen, **dadurch gekennzeichnet, dass** er aus mindestens zwei Kohlenstoffelektroden (1) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20 zusammengesetzt ist.
22. Kohlenstoffelektrode, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie im Wesentlichen aus Wicklungen einer Graphitfolie (2) gebildet ist.
23. Verfahren zur Herstellung einer Kohlenstoffelektrode (1), insbesondere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20 und 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Graphitfolie (2) aufgewickelt wird.
24. Verfahren nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Graphitfolie (2) unter Zugspannung, insbesondere zwischen 0,1 und 10 MPa, aufgewickelt wird.
25. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Haftmittel auf den Kohlenstoffelektrodenkern (3) und/oder auf die Graphitfolie (2) insbesondere durch einen Verfahrensschritt wie Sprühen, Streichen oder Rakeln aufgebracht wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Haftmittel insbesondere bei Temperaturen zwischen 150 und 200 °C ausgehärtet und/oder insbesondere bei Temperaturen zwischen 600 und 900 °C carbonisiert wird.
27. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 23 bis 26, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Graphitfolie (2) geringer Dichte, insbesondere zwischen 0,5 und 1,0 g/cm³, bezogen auf reines Graphitfolienmaterial ohne Additive und Verstärkungsmaterial, verwendet wird, die während des Wickelvorgangs mechanisch verdichtet wird.
28. Verfahren nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mechanische Verdichtung durch Rundhämmern oder Kalandrieren erzielt wird.
29. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 23 bis 28, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Graphitfolie (2) verwendet wird, in der und/oder auf der zumindest ein Zusatzstoff, wie Oxidationsschutzmittel oder Lösungsmittel, Additiv, das den Verbund innerhalb der Graphitfolie verbessert, wie Kohlenstoff- oder Graphitpulver, oder Verstärkungsmaterial vorliegt.
30. Verfahren nach Anspruch 29, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zumindest eine Zusatzstoffe in einem Schritt des Verfahrens auf die Graphitfolie insbesondere durch ein Verfahren wie Sprühen, Streichen oder Rakeln auf die Graphitfolie aufgebracht wird.
31. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 23 bis 30, **dadurch gekennzeichnet, dass** doppelte Graphitfolien-Lagen aufgewickelt werden, zwischen denen Verstärkungsmittel eingebracht sind.

EP 2 190 262 A1

32. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 23 bis 31, **dadurch gekennzeichnet, dass** Verstärkungsmittel während des Umwickelns des Kohlenstoffelektrodenkerns (3) mit Graphitfolie (2) als zusätzliche Schicht aufgewickelt werden.

5 33. Verwendung einer insbesondere nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 23 bis 32 hergestellten Kohlenstoffelektrode (1), insbesondere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 und 22, für eine Elektrode für einen Lichtbogenschmelzofen.

10 34. Verwendung eines Elektrodenstrangs gemäß Anspruch 21 als Elektrode für einen Lichtbogenschmelzofen.

15

20

25

30

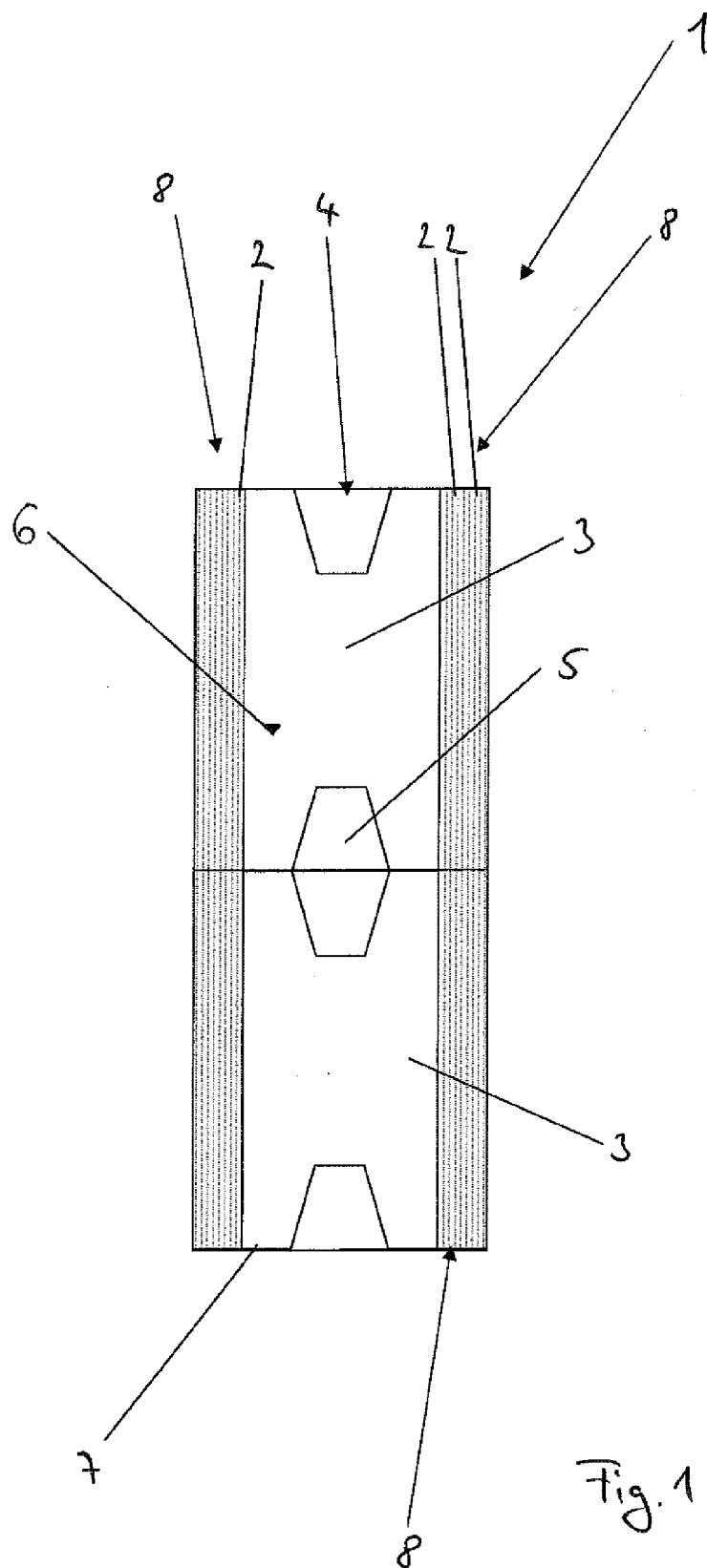
35

40

45

50

55





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 08 16 9907

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 2006/291524 A1 (BOWMAN BRIAN [US] ET AL) BOWMAN BRIAN [US] ET AL 28. Dezember 2006 (2006-12-28) * Absätze [0052], [0053]; Abbildung 2 * -----	1-34	INV. H05B7/085
A	EP 0 092 649 A (CONRADTY NUERNBERG [DE]) 2. November 1983 (1983-11-02) * das ganze Dokument * -----	1-34	
A	DE 34 42 316 A1 (SIGRI GMBH [DE]) 22. Mai 1986 (1986-05-22) * Seite 7, Zeile 16 - Zeile 36; Abbildungen 1-3 * -----	1-34	
A	WO 2005/074325 A (UCAR CARBON CO INC [US]; BOWMAN BRIAN [US]; WELLS TERRENCE PATRICK [US] 11. August 2005 (2005-08-11) * Absätze [0045], [0046], [0048] - [0050]; Abbildung 2 * -----	1-34	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			H05B F27D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 24. April 2009	Prüfer Gea Haupt, Martin
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 08 16 9907

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-04-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006291524 A1	28-12-2006	KEINE	
EP 0092649 A	02-11-1983	DE 3215831 A1	03-11-1983
DE 3442316 A1	22-05-1986	KEINE	
WO 2005074325 A	11-08-2005	AT 415071 T	15-12-2008
		BR PI0418419 A	15-05-2007
		CA 2554009 A1	11-08-2005
		CN 1934905 A	21-03-2007
		EP 1707032 A1	04-10-2006
		JP 2007519206 T	12-07-2007
		KR 20070015128 A	01-02-2007
		US 2006002446 A1	05-01-2006
		US 2007047613 A1	01-03-2007
		US 2007127540 A1	07-06-2007
		US 2007127541 A1	07-06-2007
		US 2005175062 A1	11-08-2005
		US 2005175061 A1	11-08-2005

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 1000761 A [0002]
- DE 1271007 [0002]
- DE 3446286 [0002]
- DE 3028348 [0002]
- DE 3215831 [0002]
- DE 576938 [0002]
- EP 0070100 A [0002]
- EP 0200983 A [0002]
- EP 0309583 A [0002]
- US 7276284 B [0003]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 2002, vol. A5, 23-36 [0002]
- *Metal Bulletin Monthly*, Dezember 1987, 56 [0002]
- ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 2002, vol. A5, 44-45 [0008]