



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

246 353

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 22 06 83  
(21) (PV 4584-83)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

H 05 B 3/03

(40) Zveřejněno 13 03 86  
(45) Vydáno 01 08 88

(75)  
Autor vynálezu

NEUFUSS KAREL ing.,  
MACKŮ ALEŠ,  
FOREJT ANTONÍN ing., PRAHA  
KASÍK PAVEL ing., PLZEŇ

(54)

Ochranná vrstva uhlíkových materiálů, zejména  
grafitových elektrod a způsob její výroby

Ochranná vrstva uhlíkových materiálů, zejména grafitových elektrod, plazmově na nanesená sestává ze 65 až 99 % hmot. kovového hliníku, 1 až 20 % hmot. směsi kovového křemíku a oxidu křemičitého a do 15 % hmot. kyslíkatých sloučenin hliníku a má měrný odpor  $0,07 \cdot 10^{-6}$  až  $0,3 \cdot 10^{-6}$  ohm.m při 20°C a  $0,12 \cdot 10^{-6}$  až  $0,7 \cdot 10^{-6}$  ohm.m při 400 °C.

Vyrábí se tak, že se do plamene plazmového hořáku, s výhodou hořáku s vodní stabilizací, přivádí hliník o granulometrii 0,09 až 0,180 mm a křemík o granulometrii 0,07 až 0,165 mm v množství 85 až 99 % hmot. hliníku a 1 až 15 % hmot. křemíku.

Vynález se týká ochranné vrstvy uhlíkových materiálů, zejména grafitových elektrod, proti bočnímu opalu při tavení v elektrických obloukových pecích, jakož i způsobu výroby této ochranné vrstvy.

Jsou známy ochranné vrstvy kovové, keramické a vrstvy vyrobené ze směsi kovu a keramiky. Jejich složení se mění podle požadovaných vlastností vrstvy. Kovové ochranné vrstvy nalézají uplatnění zejména při ochraně podložky proti korozi nebo v případech, kdy je nutno vytvořit elektricky vodivý povrch podložky. Keramické ochranné vrstvy se používají zejména proti působení vysokých teplot, proti abrazi apod. Ochranné vrstvy z kovu a keramiky pak mají vlastnosti jak kovových, tak keramických vrstev.

V některých případech nejsou však vlastnosti uvedených ochranných vrstev dostatečné. Je tomu například tam, kde má ochranná vrstva chránit podložku proti korozi při vysokých teplotách, přičemž současně má zajistit přívod elektrického proudu na podložku, jako je tomu např. u grafitových elektrod, používaných v obloukových pecích. Je známo, že při teplotách nad 600 °C již dochází k znatelnému opalu grafitových elektrod. V literatuře /Hutník 1/1980, str. 12/ se uvádí hodnota ve výši opalu 0,7 kg/m<sup>2</sup> hod při 600 °C, 5,5 kg/m<sup>2</sup> hod při 1000 °C a 10 kg/m<sup>2</sup> hod při 1600 °C.

Ke snížení opalu je známo /něm. patent č. 1 271 007/ používat ochrannou vrstvu obsahující hliník, karbid křemíku a další žáruvzdorné látky. Z něm. patentu č. 1 671 065 je známa ochranná vrstva sestávající ze základní vrstvy tvořené v pod-

statě křemíkem a krycí vrstvy obsahující převážně hliník, které jsou nanášeny plamenným nanášením. Dále je známa ochranná vrstva /DOS 2 722 438/, která má mezi základní vrstvou a krycí vrstvou podle něm. patentu č. 1 671 065 upravenou mezivrstvu z vláken.

V sov. autorském osvědčení č. 827460 je uvedena ochranná vrstva vyrobená nanášením kompozice složené z  $TiB_2$  a vodního skla na povrch elektrody s následným tepelným zpracováním plasmou při 3000 až 6000 °K, které probíhá při anodovém napětí 9 až 10 kV a anodovém proudu 3,8 až 5 A a délce plasmového plamene 80 až 800 mm po dobu 3 až 10 min.

Z čs. A0 č. 217 720 je známa ochranná vrstva, která je vytvořena na bázi kysličníkové keramiky a kovového plnidla, jako je například měď nebo nikl.

V popisu britského patentu č. 1 419 302 a bulharského autorského osvědčení č. 11029 je popsán způsob výroby ochranné vrstvy na uhlíkových výrobcích, zejména elektrodách, který se provádí tak, že se nejprve elektrometalizací nanese na výrobek hliníková vrstva, potom se na ni při normální teplotě nastříká /např. stříkací pistolí/ pasta tvořená z hliníku, karbidu křemíku, kysličníku titaničitého a kyseliny borité, vypálí se elektrickým obloukem, provede znovu metalizace, znovu se nanese pasta a provede další vypálení, načež se tato vrstva opět metalizuje hliníkem, nanese se grafitová pasta a provede vypálení a vyleštění.

Dosud známé vrstvy mají nižší přílnavost ke grafitu, zejména při teplotách nad 800 °C při cyklickém ohřevu a ochlazování. Tvoří se velmi často trhlinky a dochází k odlupování vrstvy, mnohdy již při skladování elektrod. Některé vrstvy, jakož i způsoby jejich výroby jsou kromě toho složité a pracné, a tím ekonomicky málo výhodné. U některých ochranných vrstev dochází také při skladování ke změně měrného odporu.

Předmětem vynálezu je ochranná vrstva uhlíkových materiálů, zejména grafitových elektrod, plasmově nanesená, která se stává ze 65 až 98 % hmot. kovového hliníku, 1 až 20 % hmot. směsi kovového křemíku a oxidu křemičitého a do 15 % hmot. kyslíkatých sloučenin hliníku. Vrstva podle vynálezu je elektricky vodivá a má s výhodou měrný odpor  $0,07 \cdot 10^{-6}$  ohm.m při 20 °C až  $0,3 \cdot 10^{-6}$

a  $0,12 \cdot 10^{-6}$  až  $0,7 \cdot 10^{-6}$  ohm.m při  $400^{\circ}\text{C}$ . Tloušťka vrstvy je výhodně 0,3 až 1,5 mm. Měrná hmotnost ochranné vrstvy činí 1900 až  $2300 \text{ kg/m}^3$ . Měrný odpor ochranné vrstvy po 1. vyhřátí na  $400^{\circ}\text{C}$  a ochlazení na  $20^{\circ}\text{C}$  klesá o 10 až 15 %. Při dalším ohřátí na  $400^{\circ}\text{C}$  a ochlazení se již nemění.

Ochranná vrstva podle vynálezu se vyrábí tak, že se do plamene plazmového hořáku, s výhodou hořáku s vodní stabilizací, přivádí hliník o granulometrii 0,09 až 0,180 mm a křemík o granulometrii 0,07 až 0,165 mm v množství 85 až 99 % hmot. hliníku a 1 až 15 % hmot. křemíku. Tyto kovy lze přivádět do plamene plazmového hořáku samostatně nebo ve směsi.

Volba granulometrie přiváděných materiálů je důležitá. Při plazmovém nástřiku příliš velkých částic vzniká totiž porézní vrstva s vyšším měrným odporem. Se snižující se velikostí nástřikových částic měrný odpor klesá až na určitou hodnotu. Od této hodnoty se měrný odpor plazmového nástřiku se snižující se velikostí nástřikových částic opět zvyšuje. Zvýšení měrného odporu u plazmových nástřiků malých částic je způsobeno rostoucím podílem kyslíkatých sloučenin vznikajících na přehřátých částicích přiváděného materiálu.

Pro zvýšení účinnosti plazmového nanášení lze hliník a křemík přivádět do plamene jedním nebo více, s výhodou dvěma nebo třemi, přívody stejnoměrně rozmístěnými kolem plamene. Přivádění materiálu do plamene se může provádět tlakovým vzduchem nebo jiným tlakovým plynným médiem. Výhodně lze například použít dusíku, kysličníku uhličitého, vodíku, argonu, propan-butanu, acetylenu apod., které snižují oxidaci přehřátých částic nástřikového materiálu. Uvedené plyny lze použít samotné nebo jejich směsí. Rychlost plazmového nanášení je s výhodou  $0,3$  až  $0,8 \text{ m.s}^{-1}$  a celkové množství přiváděného materiálu do plazmového hořáku výhodně činí 12 až 60 kg/h. Nanášení materiálu je možno několikrát, s výhodou dvakrát až čtyřikrát, opakovat podle požadované tloušťky ochranné vrstvy.

Křemík nanášený plazmově spolu s hliníkem zlepšuje přilnavost vyrobené vrstvy za vysokých teplot, způsobuje chemickou vazbu mezi vrstvou a uhlíkovým materiálem a za vyšších teplot zlepšuje měrný odpor ochranné vrstvy. Optimální množství nanášeného křemíku pro získání uvedených vlastností je v rozmezí

5 až 10 % hmot.

K výrobě ochranné vrstvy podle vynálezu lze použít s úspěchem i technického křemiku např. s obsahem 96 až 99 % Si a technického hliníku běžné kvality.

Ochranná vrstva podle vynálezu má velkou odolnost proti vysokým teplotám a dobrou přilnavost k uhlíkovému materiálu i při teplotách nad 800 °C při cyklickém ohřevu a ochlazování. Netvoří se trhlinky a nedochází k olupování vrstvy ani při delším skladování elektrod opatřených vrstvou podle vynálezu, ani při jejich aplikaci v obloukových pecích. Způsob výroby podle vynálezu je jednoduchý a efektivní.

Vrstva je dobře elektricky vodivá jak za studena, tak i za vyšších teplot. Její měrný odpor se při skladování nemění.

Ochrannou vrstvu podle vynálezu je možné uvedeným způsobem vytvořit na všech uhlíkových materiálech jak rovinných, tak i rotačních od nejmenších průměrů /např. 3 mm/, jako jsou například grafitové krycí desky, uzávěry, tavíci kelímky, elektrody pro obloukové pece různých průměrů pro jednorázové použití i pro kontinuální provoz, propalovací elektrody apod.

V dalším je vynález blíže objasněn na příkladech provedení.

#### Příklad 1

Na zdrsňenou elektrodu o průměru 350 mm a délce 1800 mm byla plazmovým hořákem o výkonu 160 kW nanесena ochranná vrstva o tloušťce 0,45 mm s měrným odporem  $0,136 \cdot 10^{-6}$  ohm.m při 20 °C a s měrnou hmotností 2120 kg/m<sup>3</sup>.

Přitom bylo použito směsi 92 % hmot. hliníku /0,09 - 0,118 mm/ 1/3 + /0,118 až 0,175 mm/2/3 a 8 % hmot. křemiku /0,071 - 0,112 mm/ podávané v množství 13 kg/h do plamene hořáku. Nastřík byl proveden třemi jízdami hořáku po 4 minutách ze vzdálenosti 220 až 250 mm při 35ti otáčkách elektrody za minutu /tj. při rychlosti stříkání 0,62 m/s/. Elektroda byla nasazena na elektrické obloukové peci o kapacitě 40 t na tavení středně legovaných a uhlíkatých ocelí. Úspora grafitových elektrod byla 15 až 20 %.

#### Příklad 2

Na zdrsňenou grafitovou elektrodu o průměru 350 mm a délce 1800 mm byla plazmovým hořákem o výkonu 160 kW nanесena ochranná vrstva o tloušťce 0,5 mm s měrným odporem  $0,115 \cdot 10^{-6}$  ohm.m při 20 °C a s měrnou hmotností 2180 kg/m<sup>3</sup> tak, že do plamene plazmového hořáku byla přiváděna směs 94 % hmot. hliníku /0,09 až 0,180 mm/+ 6 % hmot. křemíku /0,071-0,112 mm/ podávaná ze dvou podávacích míst umístěných proti sobě po 13 kg/h, tj. 26 kg/h celkem. Nástřik byl proveden dvěma jízdami plazmového hořáku po 3,5 min ze vzdálenosti 230 až 250 mm, při rychlosti stříkání 0,45 m/s. Elektroda byla nasazena na elektrické obloukové peci o kapacitě 40 t na tavení středně legovaných a uhlíkatých ocelí. Úspora grafitových elektrod byla 18 %.

#### Příklad 3

Na zdrsňenou grafitovou elektrodu o průměru 100 mm a délce 1200 mm byla plazmovým hořákem s vodní stabilizací o výkonu 160 kW nanесena ochranná vrstva o tloušťce 0,7 mm s měrným odporem  $0,20 \cdot 10^{-6}$  ohm.m při 20 °C a měrnou hmotností 2070 kg/m<sup>3</sup>. Přitom bylo použito hliníkové krupice o granulometrii 0,118 až 0,175 mm podávané z jednoho podávacího místa v množství 13,6 kg/h /85 % hmot./ a křemíku o granulometrii 0,112 až 0,165 mm podávaného z druhého podávacího místa do plamene hořáku v množství 2,4 kg/h /15 % hmot./. Místa podávání byla umístěna proti sobě. Nástřik byl proveden dvěma jízdami plazmového hořáku ze vzdálenosti 240 mm při rychlosti stříkání 0,71 m/s. Elektroda byla použita k propalování odpichového odporu obloukové pece na tavení křemíku. U elektrody nedocházelo k oxidační korozi za vyšších teplot a zeslabování průřezu elektrody v kritickém místě. Podstatně se omezily ztráty elektrod lomem. Úspora grafitových elektrod byla kolem 35 %.

#### Příklad 4

Na zdrsňenou grafitovou elektrodu o průměru 100 mm a délce 1200 mm byla plazmovým hořákem s vodní stabilizací o výkonu 160 kW nanесena ochranná vrstva o tloušťce 0,5 mm s měrným odporem  $0,17 \cdot 10^{-6}$  ohm.m při 20 °C a měrnou hmotností 2080 kg/m<sup>3</sup>. Přitom bylo použito směsi 90 % hmot. hliníku o granulometrii

0,09% 0,180 mm a 10 % hmot. křemíku o granulometrii 0,071-0,165 mm podávané do plamene hořáku třemi přívody v množství 15, 16 a 18 kg/h symetricky umístěnými kolem plamene. Nástřik byl proveden jednou jízdou plazmového hořáku po dobu 90 s při rychlosti stříkání 0,6m/s ze vzdálenosti 200 mm. Elektroda byla použita k propalování odpichového otvoru elektrické obloukové pece na tavení křemíku. U propalovacích elektrod nedocházelo k bočnímu opalu elektrody a podstatně se omezily ztráty elektrod lomem. Úspora grafitových elektrod byla 33 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Ā L Ě Z U

246 352

1. Ochranná vrstva uhlíkových materiálů, zejména grafitových elektrod, plazmově nanesená, vyznačená tím, že sestává ze 65 až 99 % hmot. kovového hliníku, 1 až 20 % hmot. směsi kovového křemíku a oxidu křemičitého a do 15 % hmot. kyslíkatých sloučenin hliníku.
2. Ochranná vrstva podle bodu 1, vyznačená tím, že má měrný odpor  $0,07 \cdot 10^{-6}$  až  $0,3 \cdot 10^{-6}$  ohm.m při 20 °C a  $0,12 \cdot 10^{-6}$  až  $0,7 \cdot 10^{-6}$  ohm.m při 400 °C.
3. Ochranná vrstva podle bodů 1 a 2, vyznačená tím, že má měrnou hmotnost 1900 až 2300 kg/m<sup>3</sup> a tloušťku 0,3 až 1,5 mm.
4. Způsob výroby ochranné vrstvy podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se do plamene plazmového hořáku, s výhodou hořáku s vodní stabilizací, přivádí hliník o granulometrii 0,09 až 0,180 mm a křemík o granulometrii 0,07 až 0,165 mm v množství 85 až 99 % hmot. hliníku a 1 až 15 % hmot. křemíku.
5. Způsob výroby podle bodu 4, vyznačený tím, že rychlost plazmového nanášení je 0,3 až 0,8 m.s<sup>-1</sup> a celkové množství materiálu podávaného do plazmového hořáku činí 12 až 60 kg.h<sup>-1</sup>.
6. Způsob výroby podle bodů 4 a 5, vyznačený tím, že se hliník a křemík přivádí do plamene plazmového hořáku samostatně nebo ve směsi jedním nebo více, s výhodou dvěma nebo třemi, přívody stejnoměrně rozmístěnými kolem plamene.
7. Způsob podle bodů 4 až 6, vyznačený tím, že se hliník a křemík přivádějí do plamene plazmového hořáku tlakovým plyným médiem jako vzduchem, dusíkem, kyslíčnickem uhlíčitým, vodíkem, argonem, propan-butanem nebo acetylenem buď samotnými, nebo v kombinaci.