(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 02 364 T2** 2004.03.04

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 240 118 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 02 364.8**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB00/01810**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 977 812.7**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/042168**
(86) PCT-Anmeldetag: **06.12.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **14.06.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.09.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **23.04.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.03.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C04B 41/87**

(30) Unionspriorität:

PCT/IB99/01982	**09.12.1999**	**WO**
PCT/IB00/01551	**25.10.2000**	**WO**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL

(73) Patentinhaber:
Moltech Invent S.A., Luxemburg/Luxembourg, LU

(72) Erfinder:
DE NORA, Vittorio, Nassau, BS; DURUZ, Jean-Jacques, CH-1204 Geneva, CH

(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(54) Bezeichnung: **ALUMINIUM-BENETZBARE SCHUTZSCHICHT FÜR KOHLENSTOFFBAUTEILE ANGEWENDET IN METALLURGISCHEN VERFAHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft Aluminium-benetzbare Schutzschichten für Komponenten, die in Verfahren für die Produktion, Reinigung oder Wiedergewinnung von Metallen in einem geschmolzenen Zustand verwendet werden, wobei die Komponenten während dieser Verfahren oxidierenden und/oder korrosiven Umgebungen bei hoher Temperatur ausgesetzt sind, Verfahren zum Herstellen solcher Komponenten, Vorrichtungen für die Produktion, Reinigung und Wiedergewinnung von Metallen, die solche Komponenten beinhalten, sowie deren Verwendung zum Produzieren, Reinigen und Wiedergewinnen von Metallen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Produktion, die Reinigung oder die Wiedergewinnung von Metallen, wie zum Beispiel Aluminium oder Stahl, wird üblicherweise bei einer hohen Temperatur in sehr aggressiven Umgebungen durchgeführt, insbesondere in geschmolzenem Metall, in einem geschmolzenem Elektrolyt und/oder in korrosivem Gas. Folglich müssen die Materialien, die für die Herstellung von Komponenten verwendet werden und solchen Umgebungen ausgesetzt sind, sowohl thermisch als auch chemisch stabil sein.

[0003] Die WO 97/05076 (Guillo/Hankin) offenbart ein hitzebeständiges Siliziumoxid-Material, das Bariumsulfat enthält, um die Korrodierbarkeit und Benetzbarkeit durch geschmolzene Metalle zu vermindern.

[0004] Üblicherweise werden Graphit und andere kohlenstoffhaltige Materialien für die Komponenten verwendet, speziell leitfähige Komponenten. Unglücklicherweise widerstehen die Kohlenstoff-Komponenten keiner Oxidation und/oder Korrosion und müssen regelmäßig ausgetauscht werden.

[0005] Es wurden zahlreiche Vorschläge gemacht, um die Abnutzung von Kohlenstoff-Komponenten bei derartigen Technologien zu vermindern, um einen höheren Betriebswirkungsgrad zu erreichen und um Verschmutzungen sowie Betriebskosten zu verringern.

[0006] Auf dem Gebiet der Wiedergewinnung von Stahl unter Verwendung von Lichtbogenöfen hat man versucht, die Abnutzung durch Oxidation an inaktiven Seitenflächen von Kohlenstoff-Lichtbogenelektroden zu vermindern, die durch Aussetzen mit Sauerstoff bei hohen Betriebstemperaturen verursacht wird. Zum Beispiel wird in dem US-Patent 5,882,374 (Hendrix) vorgeschlagen, die inaktive Seitenfläche der Lichtbogenelektrode mit Siliziumoxid-Material zu beschichten, um den Verbrauch der Seitenfläche zu vermeiden.

[0007] Für die Reinigung von geschmolzenen Metallen, insbesondere von geschmolzenem Aluminium, durch Einleiten einer Strömung, um Verunreinigungen in Richtung auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls zu entfernen, wurde vorgeschlagen, die Kohlenstoff-Komponenten, die dem geschmolzenen Metall ausgesetzt sind, mit einem hitzebeständigen Material zu beschichten, wie dies in der WO 00/63630 (Holz/Duruz) beschrieben ist.

[0008] Bei der Produktion von Aluminium sind einige Komponenten dem geschmolzenen, Fluorid enthaltenden Elektrolyt, geschmolzenem Aluminium und/oder anodisch erzeugtem Sauerstoff ausgesetzt. Bei herkömmlichen Hall/Heroult-Zellen sind diese Komponenten immer noch aus sich verbrauchenden kohlenstoffhaltigen Materialien hergestellt.

[0009] Es wurde jedoch vorgeschlagen, sich verbrauchende Nicht-Kohlenstoff-Anoden durch reaktionsträge Anoden zu ersetzen. Das US-Patent 5,720,860 (Sekhar/Zhang) schlägt beispielsweise die Verwendung von kolloidalem Ceriumacetat vor, um Anodenkörper durch eine mikropyrethische Reaktion einer Pulvermischung aus Nickel, Aluminium und Kupfer herzustellen. Die WO 99/36593 (de Nora/ Duruz) schlägt durch Schlamm aufgebrachte Metalloxid-Beschichtungen vor, die für Nicht-Kohlenstoff-Anoden bei der elektrolytischen Gewinnung von Aluminium verwendet werden. Der Schlamm wird aus einem Metalloxid oder aus dessen Vorgänger in einem kolloidalen und/oder polymerischen Träger aufgebracht.

[0010] Es wurde schon vor langer Zeit erkannt, dass es gewünscht ist, die Kathode einer Zelle für die elektrolytische Gewinnung von Aluminium aus einem hitzebeständigen Borid, wie zum Beispiel Titandiborid herzustellen (bzw. zu überdecken oder beschichten), was zu einer Kathodenfläche führen würde, die mit geschmolzenem Aluminium benetzbar ist, was zu einer Reihe von Vorteilen führen würde. Jedoch stehen mit der Herstellung von hitzebeständigen Borid-Beschichtungen viele Schwierigkeiten in Verbindung, die mit den rauen Bedingungen in einer Zelle zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium in Verbindung stehen. Wie in den nachfolgenden Patenten geschrieben, wurden solche Beschichtungen jedoch in neuerer Zeit erfolgreich eingesetzt.

[0011] Die US-Patente 5,310,476 und 5,364,513 (beide für Sekhar/ de Nora), US 5,409,589 (Sekhar) sowie 5,651,874 (de Nora/Sekhar) offenbaren alle das Aufbringen einer Schutzschicht aus einem hitzebeständigen Material, wie zum Beispiel Titaniumdiborid, auf eine Kohlenstoff-Komponente von einer Zelle zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium, indem darauf ein Schlamm aus partikelförmigem, hitzebeständigem Material und/oder Vorgängern davon in einem Kolloid in verschiedenen Schichten aufgebracht wird, mit einem

Trocknen zwischen jeder Schicht.

[0012] Diese Beschichtungen aus vorgeformtem, hitzebeständigem Material haben eine hervorragende Leistungsfähigkeit im Vergleich mit vorhergehenden Versuchen gezeigt, hitzebeständige Beschichtungen auf Komponenten von Zellen zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium aufzubringen. Diese Aluminium-benetzbaren, mit hitzebeständigem Borid beschichteten Körper können in herkömmlichen Zellen in einem tiefen Aluminiumbad verwendet werden und ermöglichen außerdem das Vermeiden von dem tiefen Aluminiumbad, das erforderlich ist, um teilweise die Kohlenstoff-Kathode zu schützen, wodurch es möglich ist, die Zelle mit einer drainierten Kathode zu betreiben.

[0013] Diese mit hitzebeständigem Borid beschichteten Körper haben die nachfolgenden Eigenschaften: sehr gute Benetzbarkeit mit geschmolzenem Aluminium, Widerstandsfähigkeit gegen Angriffe durch geschmolzenes Aluminium und Kryolith, geringe Kosten, Sicherheit gegenüber der Umgebung, die Fähigkeit der Absorption thermischer und mechanischer Spitzen, Langlebigkeit in der Umgebung einer Zelle für die elektrolytische Gewinnung von Aluminium, einfache Herstellung und Verarbeitung. Die Borid-Beschichtung wirkt außerdem als eine Sperre gegen das Eindringen von Natrium.

[0014] Beim Anfahren von Zellenfür die elektrolytische Gewinnung von Aluminium, die mit Kathoden versehen sind, die solche mit Aluminium benetzbaren, hitzebeständigen Borid-Beschichtungen haben, müssen die Beschichtungen gegen Oxidation und/oder Korrosion geschützt werden, bis sie mit geschmolzenen Aluminium beschichtet sind.

[0015] Die WO 98/17843 (de Nora/Sekhar/Duruz/Liu) offenbart ein Verfahren zum Anfahren einer Zelle, die eine Kohlenstoff-Kathode aufweist, die mit einer Aluminium-benetzbaren, hitzebeständigen Borid-Beschichtung beschichtet sein kann. Beim Anfahren ist die Kathode temporär mit Schichten aus schützenden Materialien überdeckt. Die Schichten, die auf die Kathode aufgebracht sind, beinhalten unter anderem Schichten, die aus einem Schlamm aus partikelförmigem Metall, wie zum Beispiel Aluminium, Nickel, Eisen, Titan, Kobalt, Chrom, Zirkonium oder Kupfer, in einem kolloidalen Träger oder in einem Polymer erhalten werden.

[0016] Das US-Patent 5,981,081 (Sue) offenbart abnutzungs- und korrosionsbeständige Beschichtungen, die aus Übergangsmetall-Borid-Partikeln hergestellt sind, die in einer Matrix aus Nickel, Kobalt oder Eisen gelöst sind. Die Beschichtungen werden durch Explosion oder Plasma-Sprühen einer Mischung von Pulvern aus einer Übergangsmetall-Borid und Boron enthaltenden Legierung auf einen Metallträger aufgebracht und wärmebehandelt.

Aufgaben der Erfindung

[0017] Eine Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Aluminiumbenetzbare Schutzschicht auf einer Komponente vorzusehen, die insbesondere aus Kohlenstoff oder aus einem anderen oxidierbaren oder korrodierbaren und/oder einem der Abnutzung ausgesetzten Material hergestellt ist, zur Verwendung bei erhöhter Temperatur in oxidierenden und/oder korrosiven metallurgischen Umgebungen, insbesondere bei der Produktion, Reinigung oder Wiedergewinnung von Metallen, um eine verbesserte Schutzwirkung zu erzielen.

[0018] Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Vorrichtung für die Produktion, Reinigung oder Wiedergewinnung von Metallen in einem geschmolzenen Zustand zur Verfügung zu stellen, die mit Komponenten versehen ist, die mit Schichten beschichtet sind, die ihre schützenden und benetzbaren Eigenschaften auch dann beibehalten, wenn sie stark oxidierenden und/oder korrosiven Umgebungen ausgesetzt sind.

[0019] Noch eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Betreiben einer Vorrichtung für die Produktion, Reinigung oder Wiedergewinnung von Metallen in einem geschmolzenen Zustand zur Verfügung zu stellen, die mit beschichteten Komponenten versehen ist, die ihre schützenden oder benetzbaren Eigenschaften auch dann beibehalten, wenn sie stark oxidierenden und/oder korrosiven Umgebungen ausgesetzt sind.

Zusammenfassung der Erfindung

[0020] Ein erster Aspekt der Erfindung betrifft eine Aluminiumbenetzbare Schutzschicht auf einem Substrat, das insbesondere aus Kohlenstoff-Material hergestellt ist, zur Verwendung bei erhöhter Temperatur in einer oxidierenden und/oder korrosiven, gasförmigen und/oder geschmolzenen Umgebung. Die Schicht ist aufgebracht, um das Substrat gegen Angriffe von Flüssigkeit und/oder Gas zu schützen. Die Schicht enthält Partikel aus zumindest einem Metalloxid und/oder zumindest einem teilweise oxidierten Metall in einem getrockneten und/oder gehärteten kolloidalen Träger und/oder einem organischen Bindemittel. Das Metalloxid und/oder das teilweise oxidierte Metall können mit geschmolzenem Aluminium reagieren, so dass die Partikel mit Aluminium reagieren, wenn sie diesem ausgesetzt sind, um eine Aluminiumoxid-Matrix zu bilden, die Metall dieser Partikel und Aluminium enthält.

[0021] Normalerweise enthalten die Partikel des zumindest einen teilweise oxidierten Metalls mindestens 10 Atom% des Metalls bzw. der Metalle als Oxid(e), typischerweise 20 bis 30 Atom% oder mehr.

[0022] Die Reaktion des Metalloxids und/oder teilweise oxidierten Metalls mit dem geschmolzenen Aluminium beinhaltet die Reduktion des Metalloxids und/oder teilweise oxidierten Metalls sowie die Oxidation von Aluminium. Damit das Metalloxid und/oder das teilweise oxidierte Metall durch das geschmolzene Aluminium reduzierbar ist, ist es notwendig, dass ein solches Metall im wesentlichen eine höhere Elektronegativität als Aluminium hat.

[0023] Die Partikel können in dem kolloidalen Träger und/oder in dem organischen Bindemittel nicht-dispergiert aber suspendiert oder suspendierbar sein. Das Metall bzw. die Metalle dieser Partikel können aus Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Niob, Molybdän und Tantal ausgewählt sein.

[0024] Die Beschichtung kann einen getrockneten kolloidalen Träger enthalten, der aus kolloidalem Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Yttriumoxid, Ceroxid, Thoriumoxid, Zirkoniumoxid, Magnesiumoxid, Lithiumoxid, Monoaluminiumphosphat und Ceracetat sowie Kombinationen daraus ausgewählt ist. Die Beschichtung kann alternativ oder zusätzlich ein gehärtetes organisches Bindemittel enthalten, das aus Polyurethan, Ethylenglykol, Polyethylenglykol, Kunstharzen, Estern oder Wachsen ausgewählt ist.

[0025] Beim Trocknen und/oder Härten kann die Aluminium-benetzbare Schicht wärmebehandelt werden, bevor sie geschmolzenem Aluminium ausgesetzt wird. Die Wärmebehandlung kann aber auch durchgeführt werden, indem die Schicht lediglich geschmolzenen Aluminium ausgesetzt wird.

[0026] Im Vergleich mit bekannten hitzebeständigen Borid-Beschichtungen wurde beobachtet, dass die erfindungsgemäße Schicht besser mit geschmolzenem Metall benetzbar ist und es weniger wahrscheinlich ist, dass sie negativ beeinträchtigt wird, wenn sie stark oxidierenden und/oder korrosiven Umgebungen ausgesetzt ist, zum Beispiel bei Anlauf-Vorgängen von Zellen für die elektrolytische Gewinnung von Aluminium. Die verbesserte Benetzbarkeit resultiert anfänglich daraus, dass die Oxid-Partikel mit dem geschmolzenen Aluminium reagieren können und nachfolgend geschmolzenes Aluminium in die Schicht ziehen. Der Oxid-Schutz an den Metall-Partikeln verbessert deren Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation beim Anlaufen. Daher bleiben Zellenkomponenten, die mit einer solchen Schicht geschützt sind, mit Aluminium benetzbar, und zwar auch dann, wenn der Anlauf-Vorgang nicht unter optimalen Bedingungen stattfindet.

[0027] Hitzebeständige Borid-Beschichtungen von Kathoden, die in Zellen für die elektrolytische Gewinnung von Aluminium verwendet werden, erfordern genaue Zellen-Anlauf-Bedingungen, um nachteilige Veränderungen der Schichten zu vermeiden. Beim Anlaufen müssen diese hitzebeständigen Borid-Beschichtungen sehr gut gegen Oxidation geschützt werden, wie zum Beispiel in der WO 98/17843 (de Nora/Sekhar/Duruz/Liu) offenbart, da sie sonst ihre Fähigkeit verlieren, mit Aluminium benetzt zu werden.

[0028] Es kann jedoch bei bestimmten Anwendungen von Vorteil sein, eine Aluminium-benetzbare Schicht gemäß der vorliegenden Erfindung mit bekannten hitzebeständigen Borid-Beschichtungen zu kombinieren, wie dies zum Beispiel in den US-Patenten 5,364,513 (Sekhar/de Nora) und 5,651,874 (de Nora/Sekhar) oder in der PCT/IBOO/01551 (Nguyen/Duruz/de Nora) offenbart ist. In der Tat kann die Benetzbarkeit mit Aluminium der Schicht gemäß der vorliegenden Erfindung so sein, dass geschmolzenes Aluminium bis zum Substrat in die Schicht eindringt. Um den Kontakt zwischen dem geschmolzenen Aluminium und dem Substrat zu verhindern, können ein oder mehrere Unterschichten aus herkömmlichen Borid-Beschichtungen verwendet werden, die reaktionsträge und für geschmolzenes Aluminium undurchlässig sind, um eine Schicht gemäß der Erfindung von dem Substrat zu trennen. Beispielsweise kann eine dünne Schicht, zum Beispiel 0,5 bis 2 mm dick, aus hitzebeständigem Borid-Material, wie in der US 5,651,874 (de Nora/Sekhar) offenbart, als eine Unterschicht unter einer dickeren, mit Aluminium benetzbaren Schicht gemäß der Erfindung verwendet werden, die zum Beispiel 3 bis 8 mm dick ist.

[0029] Außerdem können die langfristige mechanische Widerstandsfähigkeit und die Benetzbarkeit der erfindungsgemäßen Schutzschichten verbessert werden, indem ein hitzebeständiges Hartmetallborid hinzugefügt wird, wie zum Beispiel Titandiborid und/oder Zirkoniumdiborid. Beispielsweise können die Partikel aus einem Kern aus einem hitzebeständigen Hartmetallborid hergestellt sein, der mit einem Metalloxid oder einem teilweise oxidierten Metall überdeckt ist. Die Schicht kann auch eine Mischung aus Metalloxid-Partikeln und/oder teilweise oxidierten Metall-Partikeln mit Partikeln aus hitzebeständigem Hartmetallborid enthalten. Das Metalloxid und/oder das teilweise oxidierte Metall, das mit dem hitzebeständigen Hartmetallborid kombiniert, kann zumindest eines von Kupfer, Nickel und Eisen als ein Oxid oder teilweise oxidiertes Metall enthalten.

[0030] Eine Schicht gemäß der Erfindung mit hitzebeständigen Hartmetallborid-Partikeln in einem getrockneten kolloidalen Träger, der getrocknetes kolloidales Metalloxid enthält, enthält vorzugsweise Partikel des hitzebeständigen Hartmetallborids, das mit gemischten Oxiden aus Metall überdeckt ist, die aus dem hitzebeständigen Hartmetallborid und Metall abgeleitet sind, das aus getrocknetem kolloidalen Metalloxid abgeleitet ist. Darüber hinaus kann die durch Schlamm aufgebrachte, Aluminium-benetzbare Schicht aus Schlamm erhalten werden, der Metalloxid-Partikel enthält, die bei Wärmebehandlung mit getrocknetem kolloidalem Metalloxid reagieren, um gemischte Oxide zu bilden, die mit den gemischten Oxiden mischbar sind, die die Partikel des hitzebeständigen Hartmetallborids überdecken, wie dies in der PCT/IBOO/01551 (Nguyen/Duruz/de Nora) offenbart ist.

[0031] Wahlweise kann die Schicht Kohlenstoffpulver enthalten, das mit dem kolloidalen und/oder anorgani-

schen Bindemittel gemischt ist, bevor die Schicht aufgebracht wird.

[0032] Dicke oder dünne Schichten können auf das Substrat aufgebracht werden, zum Beispiel mit einer Dicke von 0,1 bis 5 mm, normalerweise 0,3 bis 3 mm.

[0033] In einem Ausführungsbeispiel ist die Schicht aus einer Vielzahl von Lagen aus verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt. Beispielsweise liegen eine oder mehrere langlebige, mit Aluminium benetzbare Lagen, die eine Mischung aus Borid-Partikeln und Partikeln des Metalloxids und/oder des teilweise oxidierten Metalls enthalten, das mit geschmolzenem Aluminium reagiert, unter einer oder mehreren in hohem Maße mit Aluminium benetzbaren Lagen, die aus den reaktionsfähigen Partikeln des Metalloxids und/oder des teilweise oxidierten Metalls in dem getrockneten und/oder gehärteten kolloidalen Träger und/oder organischen Bindemittel hergestellt sind. Wie oben erläutert, kann die Beschichtung eine oder mehrere auf Borid basierende Unterlagen aufweisen, die als Verankerungslagen auf dem Substrat dienen, wobei die Unterlagen für geschmolzenes Aluminium inert und undurchlässig sind.

[0034] Die Erfindung betrifft auch eine mit Aluminium benetzbare Schutzschicht auf einem Substrat, die erhalten wird, indem eine Aluminium-benetzbare Schicht, wie vorstehend erläutert wurde, geschmolzenem Aluminium ausgesetzt wird. Die benetzte Schicht einer Aluminiumoxid-Matrix enthält Metall des reaktionsfähigen Metalloxids und/oder der teilweise oxidierten Metallpartikeln sowie Aluminium.

[0035] Die Aluminium-benetzbare Schicht kann beispielsweise in einer Zelle für die elektrolytische Gewinnung von Aluminium oder in einer Vorrichtung verwendet werden, in der die Schicht während des Betriebs geschmolzenem Aluminium ausgesetzt ist, zum Beispiel in einer Vorrichtung zur Reinigung von Aluminium. Bei der ersten Benutzung wird die Aluminium-benetzbare Schicht mit geschmolzenem Aluminium benetzt, so dass die Metalloxid-Partikel und/oder die teilweise oxidierten Metall-Partikel der Schicht mit dem geschmolzenem Aluminium reagieren, um zu der endgültigen Aluminium-benetzbaren Schicht zu führen, wie oben beschrieben.

[0036] Für Anwendungen, bei denen die Schicht keinen (ausreichenden) Kontakt mit dem geschmolzenen Aluminium hat, muss die Vorgänger-Schicht vor der Benutzung dem geschmolzenen Aluminium ausgesetzt sein, so dass die Reaktion zwischen den Metalloxid-Partikeln und/oder den teilweise oxidierten Metalloxid-Partikeln und dem Aluminium vor der Benutzung stattfindet.

[0037] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Aluminium-benetzbaren Schutzschicht auf einem Substrat, wie vorstehend beschrieben. Das Verfahren beinhaltet das Aufbringen von Partikeln aus zumindest einem Metalloxid und/oder zumindest einem teilweise oxidierten Metall in einem kolloidalen Träger und/oder organischen Bindemittel auf das Substrat als eine oder mehrere Lagen, Trocknen und/oder Härten der aufgebrachten Lage(n).

[0038] Ein weitere Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Aluminium-benetzbaren Schutzschicht auf einem Substrat, mit dem Aussetzen der Schicht, wie oben beschrieben, dem geschmolzenen Aluminium, so dass die Partikel von zumindest einem Metalloxid und/oder zumindest einem teilweise oxidierten Metall mit dem Aluminium reagieren, um eine Aluminiumoxid-Matrix zu bilden, die Metall der Partikel und Aluminium enthält.

[0039] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft eine Vorrichtung für die Produktion, Reinigung oder Wiedergewinnung eines Metalls in einem geschmolzenen Zustand. Diese Vorrichtung hat zumindest eine Komponente mit einem Substrat, insbesondere einem Kohlenstoff-Substrat, das mit einer Aluminium-benetzbaren Schutzschicht beschichtet ist, wie vorstehend erläutert. Insbesondere dann, wenn die Komponente nicht für die Benutzung mit geschmolzenem Aluminium gedacht ist, wird die Komponente vor der Benutzung vorzugsweise mit geschmolzenem Aluminium benetzt. Während der Benutzung ist eine solche Komponente einer oxidierenden und/oder korrosiven, gasförmigen und/oder geschmolzenen Umgebung bei erhöhter Temperatur ausgesetzt und ist gegen Angriffe von Flüssigkeiten und/oder Gas durch die Aluminium-benetzbare Schutzschicht geschützt.

[0040] Die Vorrichtung kann eine Zelle für die elektrolytische Gewinnung von Aluminium sein, wobei die beschichtete Komponente in diesem Fall eine Zellen-Komponente ist. Die Zellen-Komponente kann Teil von einem Zellen-Boden sein, die mit der mit Aluminium benetzbaren Schutzschicht beschichtet ist, die die Zellen-Boden-Komponente gegen geschmolzenes Aluminium und/oder geschmolzenen Elektrolyt schützt. Die Zellenkomponente kann auch eine Kathode mit einer Aluminium-benetzbaren Fläche sein, insbesondere eine drainierte Fläche, die durch eine. obere Fläche von einer mit Aluminium benetzbaren Schutzschicht gebildet ist, durch die die Kathode gegen geschmolzenes Aluminium und/oder geschmolzenen Elektrolyt geschützt wird. Alternativ kann die Zellen-Komponente eine Anode sein, die ein oder mehrere elektrochemisch inaktive Flächen hat, die mit der mit Aluminium benetzbaren Schutzschicht beschichtet sind, die die inaktive Fläche gegen geschmolzenen Elektrolyten und/oder anodisch erzeugtes Gas schützt. Eine andere Zellen-Komponente ist eine Zellen-Seitenwand, die mit der Aluminium-benetzbaren Schutzschicht beschichtet ist, die die Seitenwand gegen geschmolzenen Elektrolyten, geschmolzenes Aluminium und/oder anodisch erzeugtes Gas schützt.

[0041] Die Vorrichtung kann aber auch ein Lichtbogenofen für die Wiedergewinnung von Stahl sein, wobei die beschichtete Komponente eine Lichtbogen-Elektrode oder eine Lichtbogen-Elektroden-Halterung ist, die mit

der Aluminium-benetzbaren Schutzschicht beschichtet ist, die sie gegen oxidierendes Gas und/oder geschmolzenen Stahl schützt.

[0042] Ein weiteres Ausführungsbeispiel ist eine Vorrichtung für die Reinigung von einem geschmolzenen Metall, wie zum Beispiel Aluminium, Magnesium, Gusseisen oder Stahl, durch das Einleiten von einem reinigenden Fluid in das geschmolzene Metall, um Verunreinigungen in Richtung auf dessen Oberfläche zu entfernen. Die beschichtete Komponente kann ein drehbares Rührwerk oder ein Kessel für die Aufnahme von geschmolzenem, zu reinigendem Metall sein, wobei die Aluminium-benetzbare Schutzschicht sie gegen das geschmolzene, zu reinigende Metall, das reinigende Fluid und/oder Verunreinigungen des geschmolzenen Metalls durch die Aluminium-benetzbare Beschichtung schützt.

[0043] Noch ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren für die Produktion, Reinigung oder Wiedergewinnung von Metall in einer Vorrichtung, wie vorstehend beschrieben, und beinhaltet zumindest eine Komponente, die mit der Aluminiumbenetzbaren Schutzschicht beschichtet ist. Das Verfahren umfasst das Aussetzen der beschichteten Komponente einer oxidierenden und/oder korrosiven, gasförmigen und/oder geschmolzenen Umgebung bei erhöhter Temperatur. Das Produkt des Verfahrens kann primär Aluminium, wiedergewonnener Stahl oder gereinigtes Metall sein, wie zum Beispiel gereinigtes Aluminium, Magnesium, Eisen oder Stahl.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0044] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nun anhand eines Beispiels unter Bezugnahme auf die beiliegenden schematischen Zeichnungen beschrieben, in denen:

[0045] **Fig.** 1 eine schematische Querschnittsansicht von einer Zelle für die Herstellung von Aluminium ist, die drainierte kohlenstoffhaltige Kathoden aufweist, die eine mit Aluminium benetzbare Schutzschicht gemäß der Erfindung aufweisen;

[0046] **Fig.** 2 schematisch einen Lichtbogenofen zeigt, der mit Schutzschichten gemäß der Erfindung versehen ist;

[0047] **Fig.** 3 eine Vorrichtung für die Reinigung von geschmolzenen Metall mit einem kohlenstoffhaltigen Rührwerk zeigt, das durch eine Aluminium-benetzbare Schutzschicht gemäß der Erfindung geschützt ist;

[0048] **Fig.** 3a eine vergrößerte schematische Querschnittsansicht von einem Teil des in **Fig.** 3 gezeigten Rührwerks ist; und

[0049] **Fig.** 4 schematisch eine Abwandlung des in **Fig.** 3 gezeigten Rührwerks ist.

Detaillierte Beschreibung

Zelle für die elektrolytische Gewinnung von Aluminium:

[0050] **Fig.** 1 zeigt eine Zelle für die elektrolytische Gewinnung von Aluminium mit einer Reihe von Kohlenstoff-Anodenblöcken **5** mit funktionalen Flächen **6**, die über einer drainierten, geneigten, abgeflachten, im wesentlichen V-förmigen Kathodenfläche **21** in einem Fluorid enthaltenden geschmolzenen Elektrolyt **42** aufgehängt sind, der geschmolzenes Aluminiumoxid enthält.

[0051] Die drainierte Kathodenfläche **21** ist durch eine Fläche aus einer Aluminium-benetzbaren Schutzschicht **20A** gebildet, die auf den oberen Flächen von einer Reihe von in Juxtaposition angeordneten Kohlenstoff-Kathodenblöcken **15** aufgebracht ist, die sich paarweise erstrecken und Ende an Ende quer zur Zelle angeordnet sind. Die Aluminium-benetzbare Schutzschicht **20A** ist aus Metalloxid-Partikeln und/oder teilweise oxidierten Metall-Partikeln in einem kolloidalen Träger und/oder organischen Bindemittel gemäß der Erfindung aufgebracht, wie beispielsweise in Beispielen **1** bis **3** verkörpert.

[0052] Die Kathodenblöcke **15** sind, eingebettet in Aussparungen, die in ihren unteren Bodenflächen angeordnet sind, mit Stromzuführstangen **22** aus Stahl oder aus einem anderem leitfähigen Material versehen, um mit einer externen elektrischen Stromversorgung verbunden zu werden.

[0053] Die drainierte Kathodenfläche **21** ist durch einen zentralen Aluminiumsammelkanal **26** unterteilt, der zwischen Paaren von Kathodenblöcken **15** angeordnet ist, die Ende an Ende quer zur Zelle angeordnet sind. Der Aluminiumsammelkanal **26** befindet sich am Boden der drainierten Kathodenfläche **21** und ist dazu ausgestaltet, um das produzierte Aluminium zu sammeln, das von der Kathodenfläche **21** abläuft. Der Aluminiumsammelkanal **26** ist mit einer mit Aluminium benetzbaren Schutzschicht **20B** gemäß der Erfindung beschichtet.

[0054] Die Anodenblöcke **5** sind an ihren inaktiven Oberflächen ebenfalls mit einer mit Aluminium benetzbaren, hitzebeständigen Schutzschicht **20C** beschichtet, aber nicht an den funktionalen Anodenflächen **6**, die in den geschmolzenen Elektrolyt **42** eingetaucht sind.

[0055] Die Zelle hat kohlenstoffhaltige Seitenwände **16**, die dem geschmolzenen Elektrolyt und der Umgebung oberhalb des geschmolzenen Elektrolyten ausgesetzt sind aber gegen den geschmolzenen Elektrolyt **42** und gegen die Umgebung oberhalb des Elektrolyten durch eine mit Aluminium benetzbare Schutzschicht **20D**

gemäß der Erfindung geschützt sind.

[0056] Das Verfahren zum Aufbringen der mit Aluminium benetzbaren Schichten **20A**, **20B**, **20C**, **20D** beinhaltet das Aufbringen von einem Schlamm aus Metalloxid-Partikeln und/oder teilweise oxidierten Metall-Partikeln in einem kolloidalen Träger und/oder in einem organischen Bindemittel auf die Oberfläche der Komponente, wie vorstehend erläutert, gefolgt von einem Trocknungsvorgang. Die Kathoden-Schicht **20a** und die Schicht **20B** des Sammelkanals kann vorher oder nach der Installation der Zelle zur Herstellung von Aluminium wärmebehandelt werden, und die Reaktion der Schicht mit dem geschmolzenen Aluminium kann vor oder während des Betriebs erfolgen. Die Anoden-Schicht **20C** und die Seitenwand-Schicht **20D** müssen jedoch vor dem Betrieb in der Zelle wärmebehandelt werden und mit geschmolzenem Aluminium reagieren, da diese Komponenten während des Betriebs keinen Kontakt mit geschmolzenem Aluminium haben.

[0057] Das Verfahren zum Beschichten der Komponenten **5**, **15**, **16** der vorliegenden Erfindung durch Aufbringen von Schlamm beinhaltet Anstreichen (mit einer Bürste oder walze), Eintauchen, Besprühen oder Auftropfen des Schlamms auf die Komponenten **5**, **15**, **16** und das Ermöglichen des Trocknens, bevor eine weitere Lage hinzugefügt wird. Die Schichten **20A**, **20b**, **20C**, **20D** müssen nicht vollständig austrocknen, bevor die nächste Lage aufgebracht wird. Es ist bevorzugt, zumindest die letzte Schicht **20A**, **20B**, **20C**, **20D** mit einer geeigneten Wärmequelle wärmezubehandeln, um so deren Trocknen zu vervollständigen und die Verdichtung zu verbessern. Das Erhitzen und Trocknen findet vorzugsweise bei etwa 80–200°C statt, normalerweise für eine halbe Stunde bis mehrere Stunden, und weitere Wärmebehandlungen sind möglich.

[0058] Die Flächen der Kohlenstoff-Komponenten **5**, **15**, **16**, die mit diesem Schlamm beschichtet werden, können durch Sandstrahlen behandelt oder mit Säure oder Flussmittel gebeizt werden, wie zum Beispiel Kryolith oder andere Kombinationen von Fluoriden und Chloriden, und zwar vor der Aufbringung der Schichten **20A**, **20B**, **20C**, **20D**. Auf ähnliche Weise können die Flächen mit einem organischen Lösungsmittel gereinigt werden, wie zum Beispiel Aceton, um ölhaltige Bestandteile und anderen Schmutz vor dem Beschichten zu entfernen. Diese Behandlungen verbessern das Anhaften der Schichten an der Komponente.

[0059] Vor oder nach dem Aufbringen der Schichten **20A**, **20b**, **20C**, **20D** und vor dem Betrieb können die Flächen der Komponenten **5**, **15**, **16** angestrichen, angesprüht, getaucht oder mit Reagenzien und Vorgängern, Gelen und/oder Kolloiden infiltriert werden.

[0060] Bei Betrieb der in **Fig.** 1 gezeigten Zelle wird Aluminiumoxid, das in dem geschmolzenen Elektrolyt **42** gelöst ist, bei einer Temperatur von 750°C bis 960°C einer Elektrolyse zwischen den Anoden **5** und den Kathodenblöcken **15** ausgesetzt, um an den funktionalen Anodenflächen **6** Sauerstoff zu erzeugen und um an der mit Aluminium benetzbaren drainierten Kathoden-Schicht **20A** geschmolzenes Aluminium zu erzeugen.

[0061] Das kathodisch erzeugte geschmolzene Aluminium fließt an der geneigten drainierten Kathodenfläche **21** auf der Aluminiumbenetzbaren Schutzschicht **20B** nach unten in den Aluminiumsammelkanal **26**, und fließt von dort in einen Aluminiumsammelbehälter, um anschließend abgelassen zu werden.

[0062] **Fig.** 1 zeigt eine spezielle Zelle für die elektrolytische Gewinnung von Aluminium anhand eines Beispiels. Es ist offensichtlich, dass viele Alternativen, Abwandlungen und Variationen für den Fachmann selbstverständlich sind. Beispielsweise kann die Zelle ein oder mehrere Aluminiumsammelbehälter quer zur Zelle aufweisen, die jeweils den Aluminiumsammelkanal kreuzen, um die drainierte Kathodenfläche in vier Quadranten zu unterteilen, wie in der PCT/IB99/00698 (de Nora) beschrieben. Die Anoden können aus inerten Materialien hergestellt sein und eine elektrochemisch aktive Struktur mit Gitter-ähnlicher Konstruktion haben, um eine Elektrolyt-Zirkulation zu ermöglichen, wie beispielsweise in der PCT/IB99/01739 (de Nora/Duruz) offenbart.

Lichtbogenofen:

[0063] Der in **Fig.** 2 dargestellte Lichtbogenofen weist drei sich verbrauchende Elektroden **15A** auf, die in einer dreieckigen Beziehung angeordnet sind. Zur Verdeutlichung, die Distanz zwischen den Elektroden **15A**, wie in **Fig.** 2 gezeigt, wurde bezüglich des Ofens proportional vergrößert. Normalerweise haben die Elektroden **15A** einen Durchmesser zwischen 200 und 500 mm und können mit einer Distanz beabstandet sein, die etwa ihrem Durchmesser entspricht.

[0064] Die Elektroden **15A** sind mit einer elektrischen Stromversorgung (nicht dargestellt) verbunden und hängen von einem Elektrodenpositionierungssystem über der Zelle herab, das dazu ausgestaltet ist, um deren Höhe einzustellen.

[0065] Die sich verbrauchenden Elektroden **15A** sind aus einem Kohlenstoff-Substrat hergestellt und seitlich mit einer mit Aluminium benetzbaren Schutzschicht **20** beschichtet, die das Kohlenstoff-Substrat gegen oxidierendes Gas schützt. Gemäß der Erfindung wird die Schicht aus Partikeln von zumindest einem Metalloxid und/oder zumindest einem teilweise oxidierten Metall in einem kolloidalen Träger und/oder einem organischen Bindemittel auf das Kohlenstoff-Substrat in Form einer oder mehrerer Lagen aufgebracht, die getrocknet und/oder gehärtet und dann dem geschmolzenen Aluminium ausgesetzt werden, so dass die Partikel mit Aluminium reagieren, um eine Aluminiumoxid-Matrix zu bilden, die Metall der Partikel und Aluminium enthält.

[0066] Das Verfahren des Aufbringens der Schicht **20** ist ähnlich dem Verfahren, das in Bezug auf die Kathodenblöcke **15** vorstehend beschrieben wurde.
[0067] Die Unterseite der Elektroden **15A**, die während des Betriebs verbraucht werden und die die funktionale Fläche der Elektroden bildet, ist nicht beschichtet. Die Schicht **20** schützt nur die Seitenflächen der Elektroden gegen eine vorzeitige Oxidation.
[0068] Die Elektroden **15A** tauchen in eine Eisenquelle **41**, die normalerweise Eisenoxid oder oxidiertes Eisen enthält, wie zum Beispiel Eisenschrott, Stahlschrott und Roheisen. Vorzugsweise enthält die Eisenquelle **41** außerdem Reduktionsmittel, die aus gasförmigem Wasserstoff, gasförmigem Kohlenmonoxid oder festen Kohlenstoff enthaltenden Reduktionsmitteln ausgewählt sind. Die Reduktionsmittel können außerdem Nicht-Eisen-Mineralien enthalten, die als Gangmineralien bekannt sind, die Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und Kalk umfassen.
[0069] Die Eisenquelle **41** schwimmt auf einem Bad aus flüssigem Eisen oder Stahl **40**, das aus der Wiedergewinnung der Eisenquelle **41** stammt.
[0070] Während des Betriebs wird ein dreiphasiger Wechselstrom durch die Elektroden **15A** geleitet, der direkt Eisen von der Eisenquelle **41** reduziert. Das reduzierte Eisen wird dann in dem Eisen- oder Stahlbad **40** gesammelt. Die Gangmineralien, die in dem reduzierten Eisen enthalten sind, werden aus dem Eisen entfernt, indem sie geschmolzen werden und aufschwimmen, wodurch eine Schlacke (nicht gezeigt) gebildet wird, die entfernt wird, beispielsweise durch eine oder mehrere Öffnungen (nicht dargestellt), die an den Seitenwänden von dem Lichtbogenofen in Höhe der Schlacke angeordnet sind.
[0071] Das Bad aus Eisen oder Stahl **40** wird periodisch oder kontinuierlich abgelassen, beispielsweise durch eine Öffnung (nicht gezeigt), die sich in dem Boden des Lichtbogenofens befindet.

Vorrichtung zur Reinigung von geschmolzenem Metall

[0072] Die Vorrichtung zum Reinigen von geschmolzenem Metall, die teilweise in **Fig.** 3 gezeigt ist, weist einen Kessel **45** auf, der geschmolzenes Metall **40'** enthält, wie zum Beispiel geschmolzenes Aluminium, das gereinigt werden soll. Ein drehbares Rührwerk **10**, das aus einem auf Kohlenstoff basierenden Material hergestellt ist, wie zum Beispiel Graphit, ist teilweise in das geschmolzene Metall **40'** eingetaucht und dazu ausgestaltet, um sich darin zu drehen.
[0073] Das Rührwerk **10** hat eine Welle **11**, deren oberer Teil mit einem Drehantrieb und einer Haltekonstruktion **30** gekoppelt ist, die das Rührwerk **10** hält und in Drehung versetzt. Der untere Teil der welle 11 basiert auf Kohlenstoff und taucht in das geschmolzene Metall **40'** ein, das in dem Kessel **45** enthalten ist. An dem unteren Ende der Welle **11** befindet sich ein Rotor **13**, der mit Flanschen oder anderen Vorsprüngen versehen ist, um das geschmolzene Metall **40'** zu rühren.
[0074] Innerhalb der Welle **11**, entlang deren Länge, befindet sich ein axial verlaufendes Rohr **12**, wie in **Fig.** 3a gezeigt, das mit dem oberen Ende des Rührwerks über ein flexibles Rohr **35** mit einer Gaszufuhr (nicht gezeigt) verbunden ist, beispielsweise ein Gasbehälter, der mit einem Gasventil versehen ist, das zu dem flexiblen Rohr **35** führt.
[0075] Das axial verlaufende Rohr **12** ist angeordnet, um ein Fluid zu dem Rotor **13** zu leiten. Der Rotor **13** hat eine Vielzahl von Öffnungen, die mit dem inneren Rohr **12** verbunden sind, um das Gas in das geschmolzenen Metall **40'** zu leiten, wie durch die Pfeile **51** gezeigt ist.
[0076] Der untere Teil der Welle **11**, d. h. der eingetauchte Teil und der Zwischenbereich an oder über der Schmelzlinie **14** der Welle, wie auch der Rotor **13**, sind mit einer Schutzschicht **20E** beschichtet, die in Form von Metalloxid-Partikeln und/oder teilweise oxidierten Metall-Partikeln in einem kolloidalen Träger und/oder in einem organischen Bindemittel gemäß der Erfindung aufgebracht ist, wodurch die Widerstandsfähigkeit gegen Erosion, Oxidation und/oder Korrosion des Rührwerks während des Betriebs verbessert wird.
[0077] Wie in **Fig.** 3 gezeigt, ist der obere Teil der Welle **11** ebenfalls mit einer Schutzschicht **20F** gegen Oxidation und/oder Korrosion geschützt. Der obere Teil der auf Kohlenstoff basierenden Welle **11** ist mit einer dünnen Schicht aus einem hitzebeständigen Material **20F** beschichtet, wodurch ein Schutz gegen Oxidation und Korrosion erreicht wird, wohingegen die Schicht **20E**, die den eingetauchten Teil der Welle **11** und den Rotor **13** schützt, eine dickere Schicht aus hitzebeständigem Material ist, durch die Schutz gegen Erosion, Oxidation und Korrosion erreicht wird.
[0078] Auf ähnliche weise können die Flächen des Kessels **45**, die mit dem geschmolzenen Metall in Kontakt kommen, durch eine mit Aluminium benetzbare Schutzschicht gemäß der Erfindung geschützt sein.
[0079] Das Verfahren zum Aufbringen der Schichten **20E**, **20F** ist ähnlich dem Verfahren, das in Bezug auf die Kathodenblöcke **15** vorstehend beschrieben wurde.
[0080] Während des Betriebs der in **Fig.** 3 gezeigten Vorrichtung wird ein reaktives oder nicht-reaktives Fluid, insbesondere ein Gas **50** allein oder ein Flussmittel, zum Beispiel ein Halogenid, Stickstoff und/oder Argon, in das geschmolzene Metall **40'** eingeleitet, das in dem Kessel **45** enthalten ist, und zwar durch das flexible Rohr **35** und das Rührwerk **10**, das in das geschmolzene Metall **40'** eingetaucht ist.

[0081] Das Rührwerk **10** wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 100 bis 500 UpM gedreht, so dass das eingeleitete Gas **50** in dem geschmolzenen Metall in fein verteilte Gasblasen dispergiert.
[0082] Die dispergierten Gasblasen **50**, mit oder ohne Reaktion, bewegen Verunreinigungen, die sich in dem geschmolzenen Metall **40'** befinden, in Richtung auf dessen Oberfläche, von wo die Verunreinigungen abgeschieden werden können, wodurch das geschmolzene Metall gereinigt wird.
[0083] Das in **Fig.** 4 schematisch gezeigte Rührwerk **10** ist in ein Bad aus geschmolzenem Metall **40'** eingetaucht und weist eine Welle **11** und einen Rotor **13** auf. Das Rührwerk **10** kann von irgendeinem Typ sein, beispielsweise ähnlich dem Rührwerk, das in **Fig.** 3 gezeigt ist, oder eine herkömmliche Konstruktion haben, wie aus dem Stand der Technik bekannt. Der Rotor **13** des Rührwerks **10** kann ein Zerkleinerungsrotor oder ein Pumpenrotor sein.
[0084] In **Fig.** 4 sind, anstelle der Beschichtung der gesamten Welle **11** und des Rotors **13** nur die Teile des Rührwerks **10**, die einer Erosion ausgesetzt sind, wahlweise mit einer mit Aluminium benetzbaren Schutzschicht gemäß der Erfindung beschichtet.
[0085] Der Zwischenbereich an und über der Schmelzlinie **14** des auf Kohlenstoff basierenden unteren Teils der Welle **11** ist mit einer hitzebeständigen Zwischenschicht $20E_1$ beschichtet, beispielsweise über eine Länge bis zur Hälfte der Welle **11**. Sehr gute Ergebnisse wurden mit einer Schicht über ein Drittel der Welle **11** erreicht. Jedoch kann die Länge der Schicht **$20E_1$** auch ein Viertel der Länge der Welle **11** oder weniger sein, was von der Konstruktion des Rührwerks **10** und den Betriebsbedingungen abhängig ist.
[0086] Zusätzlich zu dem Zwischenbereich solcher Rührwerke können auch andere Abschnitte korrosionsgefährdet sein, wiederum abhängig von der Konstruktion und den Betriebsbedingungen des Rührwerks. Das in **Fig.** 4 schematisch gezeigte Rührwerk **10** zeigt weitere beschichtete Flächen, die besonders stark einer Erosion ausgesetzt sind. Das untere Ende der Welle **11** benachbart zu dem Rotor **13** ist mit einer Schicht **$20E_2$** beschichtet, die Seitenfläche des Rotors **13** ist mit einer Schicht **$20E_3$** geschützt, und die untere Fläche des Rotors **13** ist mit einer Schicht **$20E_4$** beschichtet.
[0087] Für jede spezielle Rührwerk-Konstruktion können die Schicht oder verschiedene Schutzschichten an verschiedenen Teilen des Rührwerks, wie zum Beispiel die Schichten **$20E_1$**, **$20E_2$**, **$20E_3$** und **$20E_4$**, die in **Fig.** 4 gezeigt sind, als Funktion der erwarteten Lebensdauer des Rührwerks bestimmt sein. Für den optimalen Betrieb können die Menge und die Anordnung solcher Schichten so ausgelegt sein, dass sie jeweils etwa die gleiche Lebensdauer haben.
[0088] Bei einem alternativen Ausführungsbeispiel (nicht gezeigt) kann die Schicht an solchen Rührwerken durchgehend sein, wie in **Fig.** 3 gezeigt, aber mit abgestuften Dicken oder Zusammensetzungen, um so an die Widerstandsfähigkeit gegen Erosion und an die Intensität der Abnutzung von jedem Teil des Rührwerks angepasst sein, wodurch die Vorteile verschiedener Schichten kombiniert werden, wie in **Fig.** 4 gezeigt.
[0089] An der in **Fig.** 3, 3a und 4 gezeigten Vorrichtung können verschiedene Modifikationen durchgeführt werden. Beispielsweise kann die in **Fig.** 3 gezeigte Welle so modifiziert werden, dass sie eine Baugruppe aufweist, deren nicht-eingetauchter Teil aus einem Material hergestellt ist, das nicht auf Kohlenstoff basiert, wie zum Beispiel Metall und/oder Keramik, das gegen Oxidation und Korrosion beständig ist und daher keine Schutzschicht benötigt, wohingegen der eingetauchte Teil der Welle aus einem auf Kohlenstoff basierenden Material hergestellt ist, das mit einer Schutzschicht gemäß der Erfindung geschützt ist. Eine solche zusammengesetzte Welle wäre vorzugsweise so ausgestaltet, um eine Demontage des eingetauchten und des nicht-eingetauchten Teils zu ermöglichen, so dass der eingetauchte Teil ersetzt werden kann, wenn er abgenutzt ist.
[0090] Auf ähnliche Weise kann ein auf Kohlenstoff basierender, nicht-eingetauchter Teil der Welle gegen Oxidation und Korrosion mit einer Schicht und/oder Imprägnierung aus einem Phosphat von Aluminium geschützt werden, das speziell in der Form einer Verbindung aufgebracht ist, die aus Monoaluminiumphosphat, Aluminiumphosphat, Aluminiumpolyphosphat, Aluminiummetaphosphat und Mischungen daraus ausgewählt ist, wie im US-Patent 5,534,119 (Sekhar) offenbart. Es ist auch möglich, den nicht-eingetauchten Teil der Welle mit einer Schicht und/oder Imprägnierung aus einer Bor-Verbindung zu schützen, wie zum Beispiel eine Verbindung, die aus Boroxid, Borsäure und Tetraborsäure ausgewählt ist, wie im US-Patent 5,486,278 (Manganiello/Duruz/Bello) und in der anhängigen Anmeldung WO 97/26626 (de Nora/Duruz/Berclaz) offenbart ist.
[0091] In einer Modifikation kann die Schutzschicht der Erfindung einfach an irgendeinem Teil des Rührwerks aufgebracht sein, der sich mit dem geschmolzenen Metall in Kontakt befindet, um während des Betriebs gegen Erosion, Oxidation und/oder Korrosion geschützt zu sein.
[0092] Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Partikel-Einkapselung:

[0093] Partikel, die aus Titandiborid-Partikel bestehen, die in teilweise oxidiertem Kupfer eingekapselt sind, werden wie folgt hergestellt: Eine Menge von 100 g aus TiB_2-Pulver mit einer Partikelgröße von weniger als 15

µm und einer Oberfläche von etwa 0 , 2 m^2/g wird zu 300 ml einer ätzenden Lösung beigefügt, die 30 Volk konzentriertes HCl und 70 Vol% entionisiertes Wasser enthält, und in einem Becher bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührwerk gemischt. Nach 15 Minuten starken Rührens ist das TiB_2-Pulver vollständig in der Ätzlösung dispergiert, die zu einer violetten Lösung geworden ist.

[0094] Eine Menge von 40 g von $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ Feststoff wird der Dispersion beigegeben (die Menge entspricht etwa 8,5 g Cu pro 100 g von TiB_2), worauf ein starkes Rühren für 15 Minuten folgt. Die Temperatur der Mischung steigt auf etwa 50°C an, und die violette Farbe der Dispersion wird intensiver.

[0095] Die Dispersion wird gefiltert, um das Pulver aus der Lösung herauszufiltern. Das Pulver wird dann mehrere Male mit einem entionisierten Wasser gewaschen, bis ein pH-Wert von 4,5 in dem Filtrat erreicht wird. Anschließend wird das Pulver in Luft bei 50 bis 60°C getrocknet.

[0096] Die Analyse des Pulvers zeigt, dass es aus TiB_2-Partikeln besteht, die in teilweise oxidiertem Kupfer mit einem Kupfergehalt von etwa 9,8 Gew.-% eingekapselt sind, was einer durchschnittlichen Kupferschichtdicke von 0,06 µm an den TiB_2-Partikeln entspricht. Etwa 20 Atom% des Kupfers liegt in Oxidform vor.

Beschichtung:

[0097] Eine Beschichtung auf einem Kohlenstoff-Substrat wird aus einem Schlamm der teilweise oxidierten, mit Kupfer eingeschlossenen Titandiborid-Partikeln wie folgt hergestellt: Der Schlamm wird durch Mischen von 125 g der teilweise oxidierten, mit Kupfer eingekapselten Titandiborid-Partikeln mit 52 ml kolloidalem Aluminiumoxid erhalten, das 28 ml Nyacol (A1–20, eine milchige Flüssigkeit mit einem kolloidalen Partikelgrößenbereich von etwa 40 bis 60 nm) und 24 ml Condea® (CONDEA® 10/2 Sol, eine klare, opaleszierende Flüssigkeit mit einem kolloidalen Partikelgrößenbereich von etwa 10 bis etwa 30 nm) enthält.

[0098] Die Verwendung eines kolloidalen Mehrbereich-Trägers, wie zum Beispiel eine Mischung aus Nyacol® und Condea® bewirkt eine Kombination von Eigenschaften, nämlich eine bessere Homogenität/ Bindung ohne Spaltung und ein verbesserter Schutz gegen das Eindringen von Natrium, wenn die Schicht oder der Körper als eine Komponente in einer Zelle zur Herstellung von Aluminium verwendet wird. Außerdem hat der Schlamm mit diesem gemischten kolloidalen Träger bessere thixotrope Eigenschaften, insbesondere bleibt er viel länger in Lösung als Standard-Kolloide, was zu beträchtlichen Kosteneinsparungen führt.

[0099] Eine Schicht in einer Dicke von 2,5 mm wird auf einem Kohlenstoff-Substrat durch aufeinanderfolgendes Anstreichen und Trocknen bei Raumtemperatur von 10 Lagen aus diesem Schlamm auf dem Substrat gebildet.

[0100] Um die Schicht zu aluminisieren, wird das Substrat in einem Tiegel aus Aluminiumoxid angeordnet und mit einer Platte aus Aluminium bedeckt, die eine Dicke von 3 bis 5 cm hat. Der Tiegel wird dann in einem Ofen bei 970°C in Luft für 10 Stunden wärmebehandelt.

[0101] Nach dem Abkühlen wird der Querschnitt des beschichteten Substrats einer mikroskopischen Untersuchung unterzogen. Die Beschichtung zeigt ein gutes Eindringen des Aluminiummetalls. Das Aluminium hat mit dem Sauerstoff aus dem teilweise oxidierten Kupfer der Einkapselung reagiert, um eine Aluminiumoxid-Matrix zu bilden, und das übrige metallische Kupfer ist mit Aluminium eine Legierung eingegangen, das in die Schicht eingedrungen ist, wodurch eine sehr gute Benetzbarkeit mit Aluminium bei hoher Temperatur erreicht wird.

[0102] Eine solche Beschichtung ist insbesondere für Kathoden oder den Zellenboden von Zellen für die elektrolytische Gewinnung von Aluminium geeignet, und ebenfalls in einer Vorrichtung für die Reinigung eines geschmolzenen Metalls, insbesondere geschmolzenes Aluminium, wie vorstehend erläutert.

[0103] Verglichen mit bekannten hitzebeständigen Borid-Schichten, wie beispielsweise im US-Patent Nr. 5,651,874 (de Nora/Sekhar) offenbart, wird durch die Titandiborid-Partikel, die in teilweise oxidiertem Kupfer eingekapselt sind, die Benetzbarkeit der vorliegenden Schicht verbessert. Außerdem bleibt die vorliegende Schicht mit Aluminium benetzbar, wenn sie einer oxidierenden Umgebung ausgesetzt ist, im Gegensatz zu den bekannten hitzebeständigen Borid-Beschichtungen.

Beispiel 2

[0104] Eine Schicht aus einem Schlamm aus teilweise oxidiertem, partikelförmigem Kupfer in einem Kolloid wird wie folgt hergestellt: Der Schlamm wird erhalten, indem 300 g teilweise oxidiertes, partikelförmiges Kupfer mit einer Partikelgröße von weniger als 10 µm mit 52 ml kolloidalem Aluminiumoxid gemischt wird, das 28 ml Nyacol® (eine milchige Flüssigkeit mit einer kolloidalen Partikelgröße von etwa 40 bis 60 nm) und 24 ml Condea (eine klare, opaleszierende Flüssigkeit mit einer kolloidalen Partikelgröße von etwa 10 bis etwa 30 nm) enthält.

[0105] Eine Schicht in einer Dicke von 1,5 mm wird auf einem Kohlenstoff-Substrat durch aufeinanderfolgendes Anstreichen und Trocknen bei Raumtemperatur von drei Lagen aus diesem Schlamm auf dem Substrat gebildet.

[0106] Um die Schicht zu aluminisieren, wird das Substrat in einem Tiegel aus Aluminiumoxid angeordnet und

mit einer Platte aus Aluminium mit einer Dicke von 3 bis 5 cm bedeckt. Der Tiegel wird dann in einem Ofen bei 970°C in Luft für 10 Stunden wärmebehandelt.

[0107] Die Abmessungen der Schicht auf dem Substrat sind nach dem Abkühlen im wesentlichen unverändert. Eine mikroskopische Untersuchung von einem Querschnitt der Schicht hat eine kontinuierliche Matrix aus Aluminiumoxid gezeigt, gefüllt mit Aluminium und 2–3 Atom% Kupfer in der Form von mit Kupfer angereicherten Kupferaluminium-Legierungspartikeln, die gleichmäßig in dem Aluminium dispergiert sind. Dies macht die Verwendung von der Aluminium-benetzbaren Schutzschicht gemäß der Erfindung für das Anlaufen der Zelle besonders vorteilhaft.

[0108] hBeispiel 3

[0109] Eine Schicht aus einem Schlamm aus partikelförmigem Eisen in einem Kolloid wird wie folgt hergestellt: Der Schlamm wird durch Mischen von 260 g von teilweise oxidierten Eisenpartikeln mit einer Partikelgröße von weniger als 10 µm mit 28 ml kolloidalem Aluminiumoxid, wie zum Beispiel Condea® erhalten.

[0110] Eine Schicht in einer Dicke von 1,5 mm wird auf einem Kohlenstoff-Substrat durch aufeinanderfolgendes Anstreichen und Trocknen bei Raumtemperatur von drei Lagen aus diesem Schlamm auf dem Substrat gebildet.

[0111] Die Beschichtung wird aluminisiert und wärmebehandelt, wie in Beispielen 1 und 2 beschrieben.

[0112] Die fertige Schicht hat metallische Merkmale, und ihre Oberfläche ist klar unter der obigen Aluminiummasse definiert, die aus der Aluminisierungsbehandlung stammt.

[0113] Eine mikroskopische Untersuchung des Querschnitts der Schicht zeigt eine kontinuierliche Matrix aus Aluminiumoxid, gefüllt mit Aluminium und weniger als 1 Atom% Eisen in der Form von Eisenaluminium-Legierungspartikeln, die gleichmäßig in dem Aluminium dispergiert sind, wobei die Eisenaluminium-Legierungspartikel 35 bis 50 Atom% Aluminium enthalten.

[0114] Als eine Abwandlung können ein Teil oder alle Eisenpartikel durch eine entsprechende Menge von Nickel-Partikeln oder durch Nickeleisen-Legierungspartikel mit ähnlicher Partikelgröße ersetzt werden.

Beispiel 4

[0115] Ein Schlamm, der frei von jeglichem Metalloxid und/oder teilweise oxidiertem Metall ist, das mit geschmolzenem Aluminium reagieren kann, zur Verwendung als eine Verankerungslage für eine Schicht gemäß der Erfindung wird durch Suspension eines hitzebeständigen Hartmetallborids vorbereitet, das 47,5 g oberflächenoxidiertes, partikelförmiges sphärisches TiB_2 (- 325 Mesh (<42 µm)) mit einem TiO_2 Oberflächenfilm und ein Metalloxid in der Form von 2,5 g TiO_2 (- 325 Mesh (<42 µm)) in einem kolloidalen Träger enthält, der 20 ml kolloidales Al_2O_3 (NYACOL® A1–20, eine milchige Flüssigkeit mit einer kolloidalen Partikelgröße von etwa 20 bis 60 nm) und 1 ml PEG (Polyethylenglykol) enthält, wodurch die Viskosität von dem Schlamm erhöht und dessen Fähigkeit verbessert wird, durch Anstreichen aufgebracht zu werden, wie dessen Hafteigenschaft und Kohärenz der fertigen Schicht.

[0116] Dieser Schlamm erzeugt bei Wärmebehandlung eine Oxid-Matrix aus gemischten Titanaluminiumoxiden aus der Reaktion der kolloidalen Oxide Al_2O_3 und TiO_2, die als gelöste Oxid-Partikel vorliegen, und dem Oxidfilm, der die suspendierten TiB_2-Partikel überdeckt. Die Oxid-Matrix enthält und bindet TiB_2-Partikel.

Beispiel 4a

[0117] Die Konstituenten des Schlamms aus **Fig.** 4 können verändert werden, wie in der folgenden Tabelle gezeigt, in der jede Zeile mögliche Kombinationen von Konstituenten darstellt:

Kolloidale oder polymerische Oxide	suspendierte Metalloxide	suspendierte oberflächenoxidierte hitzebeständige Metallverbindungen
Al_2O_3	TiO_2, MgO oder SiO_2	TiB_2, SiC, TiC oder TiN
TiO_2	Al_2O_3 oder MgO	SiC oder SiN
SiO_2	Al_2O_3 oder MgO	TiB_2, TiC oder TiN

Beispiel 5

[0118] Ein Schlamm für die Herstellung einer Schicht gemäß der Erfindung wird durch Suspension von 2,5 g

partikelförmigem Fe_2O_3 (- 325 Mesh (<42 µm)), einem hitzebeständigen Hartmetallborid, das 92,5 g partikelförmiges, nadelförmiges oberflächenoxidiertes TiB_2 (- 325 Mesh (<42 µm)) mit einem TiO_2 Oberflächenoxidfilm enthält, und 2, 5 g partikelförmigem TiO_2 (- 325 Mesh (<42 µm)) in einem Kolloid vorbereitet, das eine Kombination von zwei Gütebereichen von kolloidalem Al_2O_3 enthält, nämlich 28 ml von einem ersten Gütebereich von kolloidalem Al_2O_3 (NYACOL® A1–20, eine milchige Flüssigkeit mit einer kolloidalen Partikelgröße von etwa 40 bis 60 nm) und 24 ml von einem zweiten Gütebereich von kolloidalem Al_2O_3 (Condea 10/2 Sol, eine klare, opaleszierende Flüssigkeit mit einer kolloidalen Partikelgröße von etwa 10 bis 3 0 nm) .

[0119] Dieser Schlamm bildet bei Wärmebehandlung eine Matrix aus gemischten Oxiden, die gemischte Titanaluminiumoxide und eine geringe Menge an gemischten Eisentitanaluminiumoxiden enthält, und zwar aus der Reaktion von TiO_2, Fe_2O_3 und Al_2O_3. Diese Matrix enthält und bindet die TiB_2 und FeO_3-Partikel.

Beispiel 5a

[0120] Die Schlamm-Zusammensetzung aus Beispiel 5 enthält Fe_2O_3 und eine Reaktionsmischung, die aus dem Kolloid (Al_2O_3), dem gelösten hitzebeständigen Metallborid (TiB_2) und dem suspendierten Metalloxid (TiO_2) hergestellt ist. Dieses Beispiel kann modifiziert werden, indem Fe_2O_3 vollständig oder teilweise durch oxidiertes Kupfer und/oder Nickel bzw. deren Oxide ersetzt wird und/oder durch Verändern der Zusammensetzung der Reaktionsmischung wie in Beispiel 4a.

Beispiel 6

[0121] Ein weiterer Schlamm für die Herstellung einer stark mit Aluminium benetzbaren Anlauf-Schicht gemäß Erfindung wird wie folgt hergestellt. Eine Menge von 60 g oberflächenoxidierten Kupfer-Partikeln (- 325 Mesh (<42 µm)) wird in einem Träger suspendiert, der 13 ml kolloidales Al_2O_3 (7 ml NYACOL® A1–20, eine milchige Flüssigkeit mit einer kolloidalen Partikelgröße von etwa 40 bis 60 nm und 6 ml Condea® 10/2 Sol, eine klare, opaleszierende Flüssigkeit mit einer kolloidalen Partikelgröße von etwa 10 bis 30 nm) und 1 ml PEG (Polyethylenglykol) enthält, wodurch die Viskosität von dem Schlamm erhöht und dessen Fähigkeit verbessert wird, durch Anstreichen aufgebracht zu werden, ebenso wie die Haftfähigkeit und Kohärenz der fertigen Schicht.

[0122] Bei Wärmebehandlung erzeugt der Schlamm eine Aluminiumoxid-Matrix, die oxidierte Kupfer-Partikel enthält und bindet.

[0123] Als eine Modifikation können oxidierte oder teilweise oxidierte Partikel aus Nickel und/oder Eisen verwendet werden, um teilweise oder vollständig die oxidierten Kupfer-Partikel in dem kolloidalen Aluminiumoxid (Condea 25/5 mit einem pH-Wert > 7) zu ersetzen.

Beispiel 7

[0124] Drei Kohlenstoff-Kathoden für die Verwendung in einer drainierten Zelle für die Erzeugung von Aluminium wurden jeweils mit den Schlämmen aus den Beispielen 4, 5 und 6 folgendermaßen beschichtet: Erstens, eine Verankerungslage mit einer Dicke von etwa 100 µm wurde auf die freiliegende Fläche der Kohlenstoff-Kathode mit dem Schlamm aus Beispiel 4 aufgestrichen. Die Verankerungslage konnte dann für 30 Minuten trocknen.

[0125] Die Verankerungslage wurde dann mit einer mit Aluminium benetzbaren Lage beschichtet, die durch Aufstreichen von acht Lagen aus dem Schlamm aus Beispiel 5 erhalten wurde. Jede aufgebrachte Lage konnte für 30 Minuten trocknen, bevor die nächste Lage aufgebracht wurde. Die fertige mit Aluminium benetzbare Lage hatte eine Dicke von etwa 1,8 mm.

[0126] Die mit Aluminium benetzbare Lage wurde dann mit einer temporären Anlauflage bedeckt, die durch Aufstreichen von einer Lage aus dem Schlamm aus **Fig.** 6 erhalten wurde. Die Anlauflage hatte eine Dicke von etwa 100 bis 150 µm.

[0127] Die Schicht, die durch die Verankerungslage gebildet wurde, die Aluminium-benetzbare Lage und die Anlauflage auf der Kohlenstoff-Kathode konnten dann für 24 Stunden trocknen.

[0128] Zwei der drei Kathoden wurden dann mit einer Aluminiumplatte bedeckt, die eine Dicke von etwa 1,5 cm hat, und in einem Ofen bei einer Temperatur von etwa 850–900°C in Luft erhitzt.

[0129] Die erste Kathode wurde nach 30 Minuten aus dem Ofen herausgenommen und konnte auf Umgebungstemperatur abkühlen. Eine Untersuchung des Querschnitts der Schicht zeigte, dass das Aluminium in die Anlauflage eingedrungen ist, so dass die Schicht sehr gut mit geschmolzenem Aluminium benetzt werden kann. Zwischen dem Aluminium und dem Eisenoxid hatte noch keine Reaktion stattgefunden.

[0130] Die zweite Kathode wurde nach 24 Stunden aus dem Ofen herausgenommen und konnte auf Umgebungstemperatur abkühlen. Eine Untersuchung des Querschnitts der Schicht zeigte, dass das Aluminium in die Anlauflage in die Aluminium-benetzbare Lage eingedrungen war. Ein Teil des Aluminiums hatte mit dem

Fe_2O_3 reagiert, um Al_2O_3 und Fe-Metall zu bilden. Das Eindringen des Aluminiums wurde an der Verankerungslage angehalten, und zwar wegen des Fehlens von Oxid, das mit Aluminium reagieren kann, wodurch gezeigt wurde, dass die Verankerungslage eine wirksame Sperrlage gegen das Eindringen von Aluminium in die Kohlenstoff-Kathode ist.

[0131] Das Eindringen von Aluminiummetall in die Anlauflage und in die Aluminium-benetzbare Lage verbessert die Leitfähigkeit der Schicht. Bei Umgebungstemperatur beträgt der senkrechte elektrische Widerstand durch die Schicht geringer als 1 Ohm nach dem Eindringen gegenüber mehr als 500 Ohm vor dem Eindringen.

[0132] Die Schichten auf beiden Kathoden zeigten eine kontinuierliche Matrix aus gemischten Titanaluminiumoxiden zwischen der Verankerungslage und der Aluminium-benetzbaren Lage, was eine sehr gute Haftung zwischen den beiden Lagen gewährleistet. In beiden Fällen waren die Partikel des TiB_2 noch nicht durch die Wärmebehandlung oxidiert, und die Benetzbarkeit der Schicht durch Aluminium war sehr gut. Das Ausmaß der Benetzbarkeit war kleiner als 10 Grad.

[0133] Die dritte beschichtete Kohlenstoff-Kathode wurde bei einer drainierten Zelle für die Erzeugung von Aluminium folgendermaßen verwendet: Die Kathode, die mit der getrockneten Schicht gemäß der Erfindung beschichtet war, wurde in der Zelle mit einer 1,5 cm dicken Platte aus Aluminium bedeckt. Die Zelle wurde auf eine Temperatur von etwa 850–900°C erhitzt, indem ein elektrischer Strom zwischen der Kathode und den gegenüberliegenden Anoden durch Kohlenstoffpulver geleitet wurde. Es hätten auch andere Anlauf-Erhitzungsprozeduren verwendet werden können, zum Beispiel die Verwendung von Gasbrennern zur Erzeugung von Hitze.

[0134] Nach **30** Minuten bei 850–900°C war die Anlauf-Schicht ausreichend mit geschmolzenem Aluminium benetzt, wodurch eine Barriere gegen die schädigenden, auf Fluorid basierenden, geschmolzenen Elektrolyt-Konstituenten gebildet wurde, wie zum Beispiel Natriumverbindungen, und ein auf Kryolith basierender Elektrolyt wurde in die Zelle gefüllt.

[0135] Die Zelle weiter bis auf 960°C erhitzt, wobei bei dieser Temperatur die Zelle mit einer Elektrolysestromdichte von 0,8 A/cm^2 betrieben wurde, um Aluminium unter üblichen stabilen Bedingungen zu erzeugen.

Patentansprüche

1. Aluminium-benetzbare Schutzschicht auf einem Substrat zur Verwendung bei erhöhter Temperatur in einer Umgebung, die oxidierend und/oder korrodierend sowie gasförmig und/oder geschmolzen ist, wobei die Schicht aufgebracht ist, um das Substrat gegen Angriffe von Flüssigkeit oder von Gasen oder von einer Kombination davon zu schützen, wobei die Schicht Partikel aus zumindest einem von Metalloxiden und teilweise oxidierten Metallen in einem getrockneten kolloidalen Träger und/oder einem gehärteten organischen Bindemittel enthält, wobei die Partikel aus Eisen, Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink und Mangan in der Form von Oxiden und teilweise oxidierten Metallen und Kombinationen daraus ausgewählt sind und mit geschmolzenem Aluminium reagieren können, wenn sie diesem ausgesetzt sind, um eine Aluminiumoxid-Matrix zu bilden, die Metall dieser Partikel und Aluminium enthält.

2. Schicht nach Anspruch 1, mit einem getrockneten kolloidalen Träger, der aus kolloidalem Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Yttriumoxid, Ceroxid, Thoriumoxid, Zirkoniumoxid, Magnesiumoxid, Lithiumoxid, Monoaluminiumphosphat und Ceracetat sowie Kombinationen daraus ausgewählt ist.

3. Schicht nach Anspruch 1 oder 2, mit einem gehärteten organischen Bindemittel, das aus Polyurethan, Ethylenglykol, Polyethylenglykol, Kunstharzen, Estern oder Wachsen ausgewählt ist. 4: Schicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die außerdem ein partikelförmiges hitzebeständiges Hartmetallborid enthält.

4. Schicht nach Anspruch 4, bei der das hitzebeständige Hartmetallborid aus Titandiborid und Zirkoniumdiborid ausgewählt ist.

5. Schicht nach Anspruch 4 oder 5, bei der die Partikel aus einem Kern aus hitzebeständigem Hartmetallborid hergestellt sind, der mit zumindest einem von Metalloxiden und teilweise oxidierten Metallen überdeckt ist.

6. Schicht nach Anspruch 4 oder 5, mit einer Mischung der Partikel aus zumindest einem von Metalloxiden und teilweise oxidierten Metallen mit Partikeln aus dem hitzebeständigen Hartmetallborid.

7. Schicht nach Anspruch 7, mit einem getrockneten kolloidalen Träger, der ein getrocknetes kolloidales Metalloxid enthält, wobei die Partikel des hitzebeständigen Hartmetallborids mit gemischten Oxiden aus Metall überdeckt sind, die aus dem hitzebeständigen Hartmetallborid und Metall abgeleitet sind, das aus dem kolloidalen Metalloxid abgeleitet ist.

8. Schicht nach Anspruch 8, die aus einem Schlamm erhalten werden kann, der Metalloxid-Partikel enthält, die bei Hitzebehandlung mit getrocknetem kolloidalem Metalloxid kombinieren, um gemischte Oxide zu bilden, die mit den gemischten Oxiden mischbar sind, die die Partikel des hitzebeständigen Hartmetallborids überdecken.

9. Schicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, außerdem mit Kohlenstoffpulver.

10. Schicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die eine Dicke von 0,1 bis 5 mm hat.

11. Schicht nach Anspruch 11, die eine Dicke von 0,3 bis 3 mm hat.

12. Schicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die mit dem Substrat über eine hitzebeständige Borid-Verankerungs-Lage verbunden ist, die inert und für geschmolzenes Aluminium undurchlässig ist.

13. Schicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der eine oder mehrere langlebige, Aluminium-benetzbare Lagen, die eine Mischung aus Borid-Partikeln und den Partikeln aus zumindest von einem von Metalloxiden und teilweise oxidierten Metallen enthalten, die mit geschmolzenem Aluminium reagieren können, mit einer oder mehreren Hoch-Aluminiumbenetzbaren Lagen überdeckt sind, die aus den Partikeln aus zumindest einem von Metalloxiden und teilweise oxidierten Metallen, die mit geschmolzenem Aluminium reagieren können, in dem kolloidalen Träger und/oder dem organischen Bindemittel gebildet sind.

14. Schicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das Substrat aus Kohlenstoffmaterial hergestellt ist.

15. Schicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die eine Aluminium-benetzte Schicht ist, die eine Aluminium-benetzte Lage enthält, die aus einer Aluminiumoxid-Matrix hergestellt ist, die Aluminium und Metall der Partikel aus zumindest einem von reaktionsfähigen Metalloxiden und teilweise oxidierten Metallen enthält, wobei die Aluminium-benetzte Lage aus der Reaktion der Partikel aus zumindest einem von Metalloxiden und teilweise oxidierten Metallen mit geschmolzenem Aluminium resultiert, das diesen ausgesetzt ist.

16. Verfahren zum Herstellen einer Aluminium-benetzbaren Schutzschicht auf einem Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei das Verfahren das Aufbringen von einer oder von mehreren Lagen der reaktionsfähigen Partikel aus zumindest einem von Metalloxiden und teilweise oxidierten Metallen in einem kolloidalen Träger und Trocknen und/oder einem organischen Bindemittel und Aushärten auf das Substrat umfasst.

17. Verfahren zum Herstellen einer Aluminium-benetzbaren Schutzschicht auf einem Substrat, bei dem die Schicht, die in einem der Ansprüche 1 bis 15 definiert ist, geschmolzenem Aluminium ausgesetzt wird, so dass die Partikel aus zumindest einem von Metalloxiden und von teilweise oxidierten Metallen mit Aluminium reagieren, um eine Aluminiumoxid-Matrix zu bilden, die Metall dieser Partikel und Aluminium enthält.

18. Vorrichtung für die Produktion, Reinigung oder die Wiedergewinnung eines Metalls in einem geschmolzenen Zustand, mit zumindest einer Komponente, die ein Substrat aufweist, das mit einer Aluminium-benetzbaren Schutzschicht beschichtet ist, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 16 definiert ist, und das während der Verwendung einer Umgebung mit erhöhter Temperatur ausgesetzt ist, die oxidierend und/oder korrodierend sowie gasförmig und/oder geschmolzen ist, und das durch die Aluminium-benetzbare Schutzschicht gegen Angriffe von Flüssigkeit und/oder von Gasen geschützt ist.

19. Vorrichtung nach Anspruch 19, die eine Zelle zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium ist, mit zumindest einer Komponente, die Teil von einem Zellen-Boden ist, die mit der Aluminium-benetzbaren Schutzschicht beschichtet ist, die die Zellen-Boden-Komponente gegen geschmolzenes Aluminium und/oder geschmolzenen Elektrolyten schützt; einer Kathode mit einer Aluminium-benetzbaren Fläche, die durch die Aluminium-benetzbare Schutzschicht gebildet ist, die die Kathode gegen geschmolzenes Aluminium und/oder geschmolzenen Elektrolyten schützt; und einer Anode mit einer oder mehreren elektrochemisch inaktiven Flächen, die mit der Aluminiumbenetzbaren Schutzschicht beschichtet sind, die die inaktive Fläche gegen zumindest eines von geschmolzenem Elektrolyten und anodisch erzeugtem Gas schützt; oder einer Zellen-Seitenwand, die mit der Aluminium-benetzbaren Schutzschicht beschichtet ist, die die Seitenwand gegen zumindest eines von geschmolzenem Elektrolyten, geschmolzenem Aluminium und anodisch erzeugtem Gas schützt.

20. Vorrichtung nach Anspruch 20, bei der die Komponente eine Kathode ist, die eine Aluminium-benetzbare, drainierte Fläche hat.

21. Vorrichtung nach Anspruch 19, die ein Lichtbogenofen für die Wiedergewinnung von Stahl ist, wobei die Komponente eine Lichtbogen-Elektrode oder eine Lichtbogen-Halterung ist, die mit der Aluminium-benetzbaren Schutzschicht beschichtet ist, die sie gegen zumindest eines von oxidierendem Gas und geschmolzenem Stahl schützt.

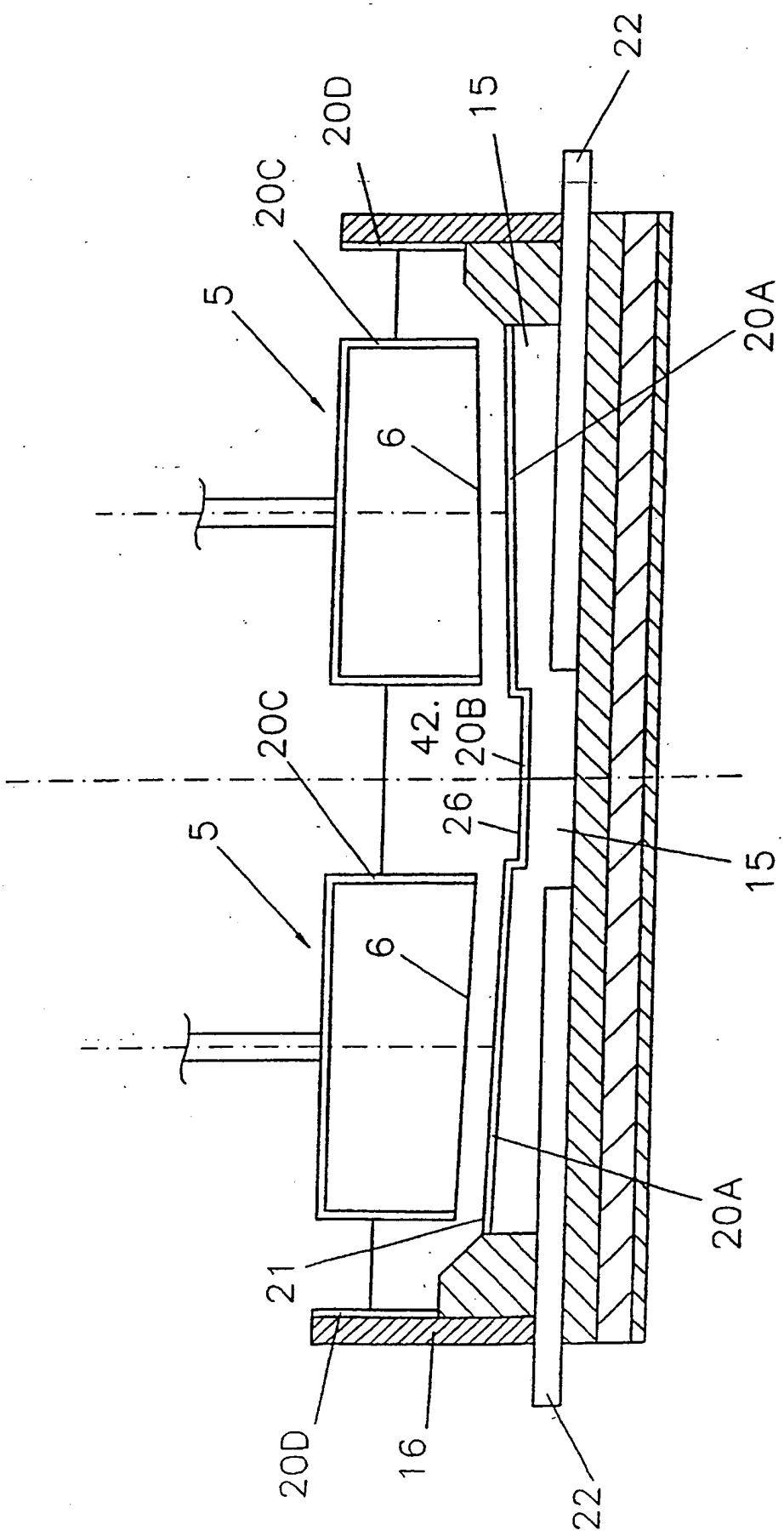
22. Vorrichtung nach Anspruch 19, die eine Vorrichtung für die Reinigung von einem geschmolzenen Metall durch das Einleiten von einem Reinigungs-Fluid in das geschmolzene Metall ist, um Verunreinigungen in Richtung der Oberfläche davon zu entfernen, wobei die Komponente ein drehbares Rührwerk oder ein Kessel zur Aufnahme von zu reinigendem, geschmolzenem Metall ist, die gegen zumindest eines von zu reinigendem, geschmolzenem Metall, Reinigungsfluid und Verunreinigungen des geschmolzenen Metalls durch die Aluminium-benetzbare Schutzschicht geschützt ist.

23. Vorrichtung nach Anspruch 23, die eine Vorrichtung für die Reinigung von geschmolzenem Aluminium, geschmolzenem Magnesium, Gusseisen oder geschmolzenem Stahl ist.

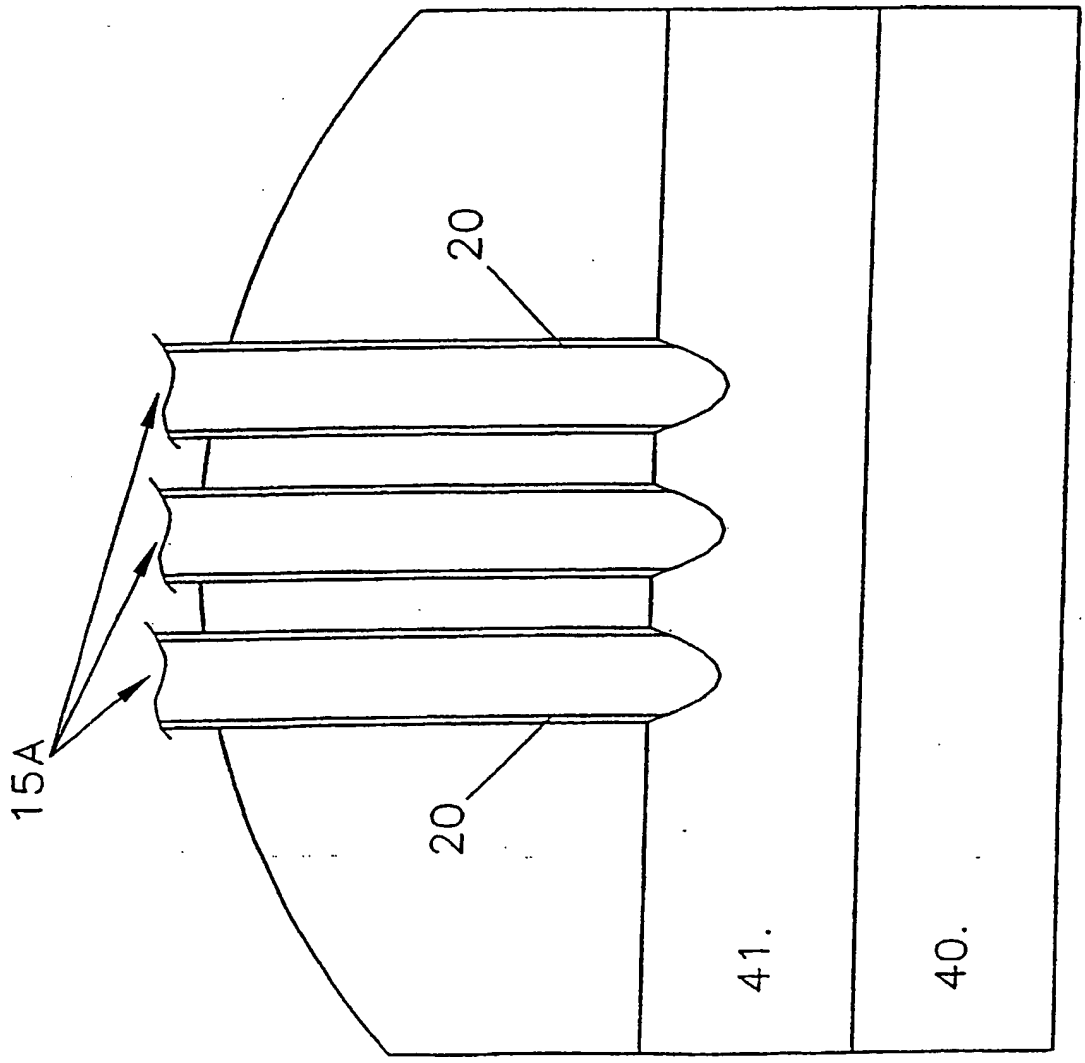
24. Verfahren zur Produktion, Reinigung oder Wiedergewinnung von einem Metall in einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 20 bis 24, mit zumindest einer Komponente, die mit der Aluminium-benetzbaren Schutzschicht beschichtet ist, wobei das Verfahren umfasst: Aussetzen der beschichteten Komponente einer Umgebung mit erhöhter Temperatur, die oxidierend und/oder korrodierend sowie gasförmig und/oder geschmolzen ist.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



FIGUR 1



FIGUR 2

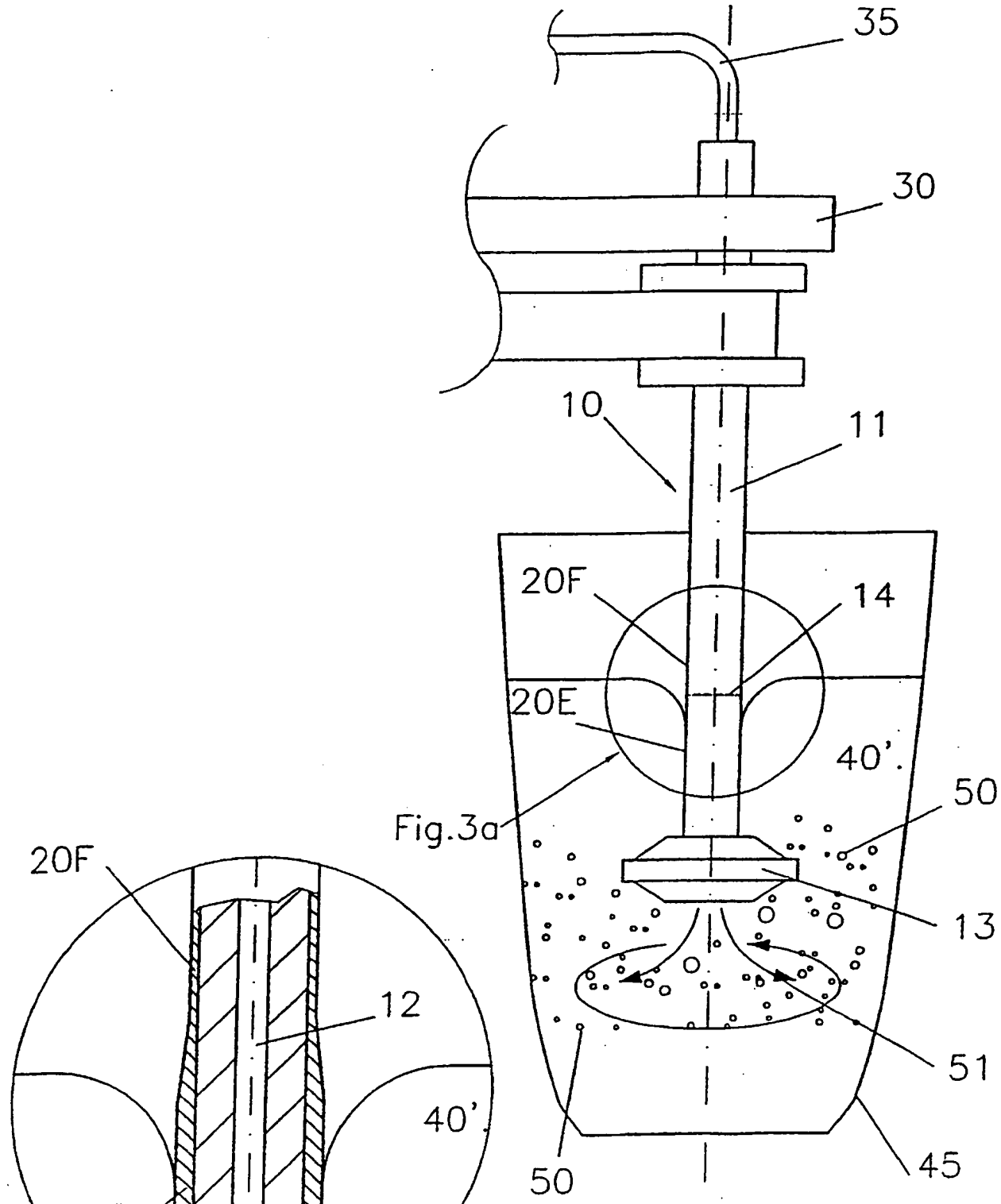
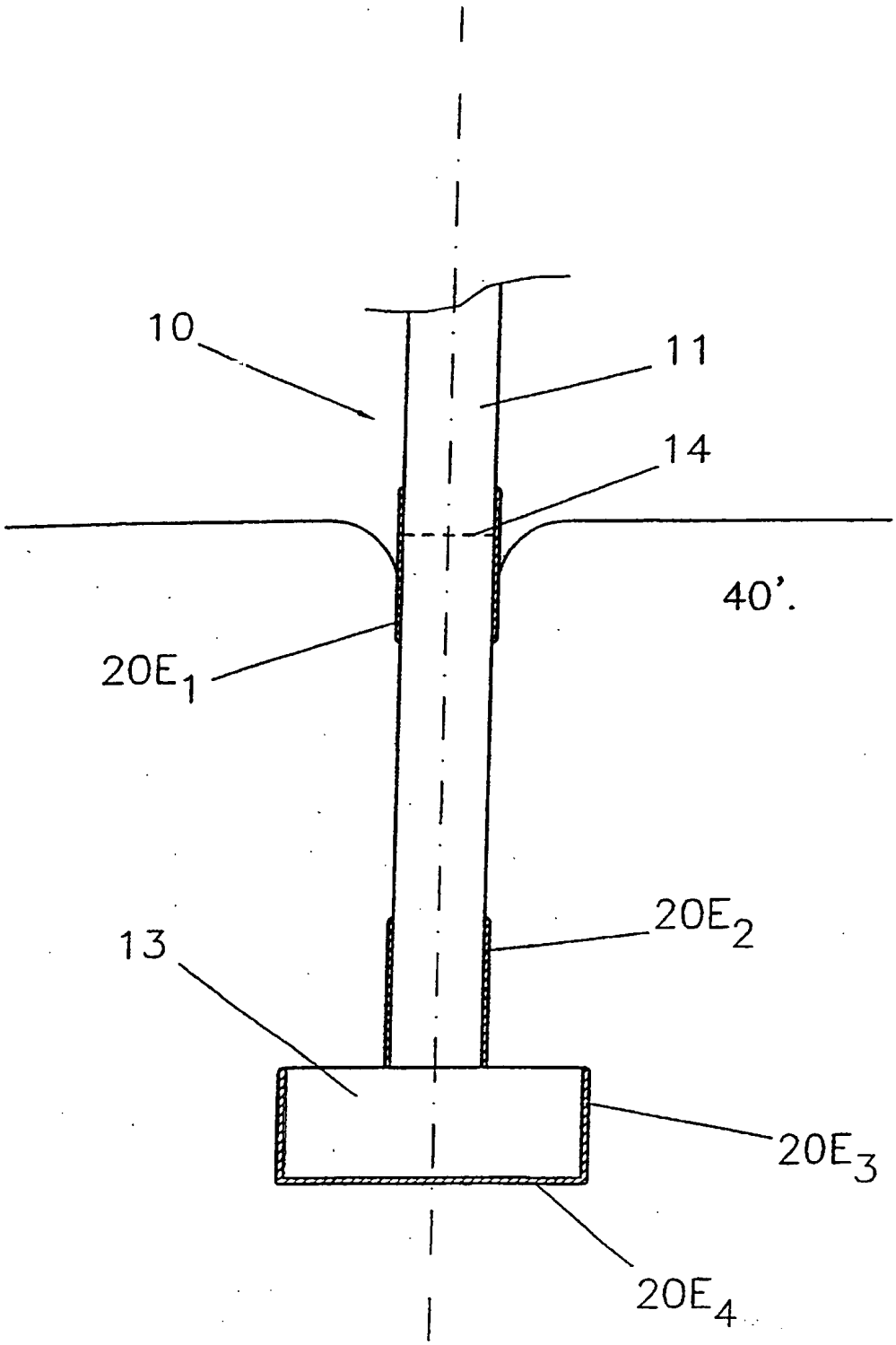


Fig.3a

FIG.3

FIG.3a



FIGUR 4