

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217720
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
H 05 B 7/06

(22) Přihlášeno 22 12 79
(21) (PV 9274-79)

(40) Zveřejněno 28 05 82

(45) Vydáno 15 02 85

(75)
Autor vynálezu

POLIDOR JAROMÍR ing., ZVĚŘINA KAREL ing.,
NEUFUSS KAREL, PRAHA

(54) Elektricky vodivá ochranná vrstva

1

2

Vynález se týká oboru ochrany materiálu a řeší problém zvyšování životnosti grafitových elektrod.

Podstata vynálezu spočívá ve vytvoření elektricky vodivého plazmového nebo žárového nástřiku kysličnickové keramiky, vykazujícího optimální korozivzdornost při co nejmenším měrném elektrickém odporu.

Vynálezu může být využito zejména v oblasti metalurgie.

Vynález se týká povrchové ochranné vrstvy schopné jednak zprostředkovat přenos elektrického proudu na podložní materiál, jednak tento materiál chránit proti působení vysokých teplot a proti korozi.

V současné době je známo a popsáno značné množství ochranných vrstev keramických, kovových i takových, které jsou vytvořeny ze směsi kovu a keramiky. Jejich vlastnosti, zvláště u keramických a kovových vrstev, jsou dostatečně známy i popsány. Keramické ochranné vrstvy nalézají své uplatnění při ochraně podložky proti působení vysokých teplot, proti rychlému působení koroze za vyšších teplot, proti erozi a abrazi apod. Kovové vrstvy nalézají uplatnění hlavně v případech, kdy se jedná o ochranu podložky proti korozi nebo o vytvoření tvrdšího funkčního povrchu, než je materiál podložky, dále v případech, kdy je třeba vytvořit elektricky vodivý povrch podložky nebo vylepšit vzhled výrobku. Směsné vrstvy z keramiky a kovu v sobě zahrnují vlastnosti jak keramických, tak kovových vrstev. Výsledné vlastnosti směsné vrstvy pak závisí do značné míry na poměru obou složek.

Schopnost keramické vrstvy chránit podložku proti korozi je však silně závislá na průchozí pórovitosti vrstvy. Ta se dá ovlivňovat mnoha faktory, např. přítomností skelné fáze ve vrstvě, při použití stříkacích technologií, granulometrií výchozího práškového keramického materiálu a technologickými parametry procesu, následným nanesením utěsňující vrstvy, např. kovové, nebo nanášením keramiky společně s kovem.

Pro některá použití však vlastnosti výše uvedených vrstev nevyhovují. Jedná se hlavně o ty případy, kdy je třeba vytvořit na povrchu podložky takovou vrstvu, která by ji dostatečně chránila před korozi při působení vysokých teplot, přičemž v průběhu vystavení podložky teplotám v intervalu -30 stupňů Celsia až 1000 °C nebo 1200 °C by vrstva byla schopna zajistit přívod elektrického proudu na podložku, jako např. u ochrany grafitových elektrod obloukových pecí před oxidací.

Tyto nevýhody známých ochranných vrstev odstraňuje elektricky vodivá ochranná vrstva podle vynálezu tím, že se skládá z 49 až 90 % hmot. kysličníkové keramiky, z jednoho nebo více kovových materiálů s měrným odporem v rozmezí $0,0149 \cdot 10^{-6}$ až $0,065 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ a nejméně z jednoho kysličníku tohoto kovového materiálu, přičemž obsah kovového materiálu je 9 až 50 % hmot. a obsah kysličníků tohoto materiálu je 1 až 35 % hmot. vrstvy. Povrchová vrstva má měrný elektrický odpor v rozmezí teplot -30 °C až 800 °C $0,5 \cdot 10^{-6}$ až $360 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$, přičemž po vystavení vlivu teploty nad 1100 °C až 1500 °C a ochlazení na 20 °C je její měrný elektrický odpor $1,0 \cdot 10^{-1}$ až $1,0 \cdot 10^{+8} \Omega \cdot m$.

Rozptýlený kysličník kovové fáze může

být s výhodou obsažen na vnitřním povrchu pórů keramické fáze. Vrstva se může skládat z 50 až 90 % hmot. směsi tetragonálního ZrO_2 , jednoklonného ZrO_2 , rentgenamorfního SiO_2 a $ZrSiO_4$, 10 až 50 % hmot. kovové mědi a 1 až 35 % hmot. kysličníků mědi, nebo z 50 až 90 % hmot. směsi krystalického Al_2O_3 , rentgenamorfního Al_2O_3 , TiO_2 a Cr_2O_3 , 10 až 50 % hmot. kovového niklu a 1 až 35 % hmot. kysličníků niklu, nebo z 50 až 90 % hmot. směsi ZrO_2 , CaO , MgO , 10 až 50 % hmot. kovové mědi a 1 až 35 % hmot. kysličníků mědi.

Nanesena na podložku obsahuje tedy vrstva keramickou fázi, kovovou fázi a kysličníky použitého kovu.

Keramická fáze funguje jako vlastní ochranná vrstva proti korozi a kovová fáze zprostředkuje přívod elektrického proudu na podložku. Kysličník kovu, který je obsažen na vnitřním povrchu pórů keramické fáze, působí jako plnivo pórů, a to i za teplot, kdy kovová fáze už ve vrstvě není obsažena. To má za následek tu skutečnost, že nedojde ke snížení stupně pokrytí povrchu podložky při vymizení kovové fáze z vrstvy do takové míry jako u vrstvy, která před vystavením účinkům vysokých teplot neobsahovala kysličník přimíšeného kovu. Dalším důsledkem je skutečnost, že zvýšení celkové poróznosti po vymizení kovové fáze má za následek snížení tepelné vodivosti vrstvy a tím, při zachování původního stupně pokrytí povrchu, zvýšení schopnosti vrstvy chránit podložku před působením vysokých teplot a v případě oxidační atmosféry před oxidací.

Vrstva popsaná v tomto materiálu vykazuje odolnost vysokým teplotám. Přílnavost vrstvy k běžným způsobem očištěným a zdrsňeným podložkám je stejná nebo ve většině případů vyšší než u vrstev pouze keramických. Je ji možno vytvořit na podložky pevného skupenství s bodem zážehu vyšším než 200 °C, přičemž u vrstev silnějších, případně u aplikací na podložní materiály s podstatně odlišnou tepelnou roztažností, lze použít i vhodné dilatační mezivrstvy.

V následujících příkladech provedení je znázorněno použití ochranné vrstvy, která je předmětem tohoto vynálezu.

Příklad 1

Na grafitovou elektrodu $\varnothing 100$ mm a délka 1270 mm byla po jejím otryskání nanesena vrstva o parametrech:

tloušťka	0,4 mm
měrný el. odpor	$8,0 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$
složení	58 % hmot. směsi tetragonálního ZrO_2 , jednoklonného ZrO_2 , rentgenamorfního SiO_2 a $ZrSiO_4$, vznikající při plazmovém nanášení ochranné vrstvy
	12 % hmot. Cu
	30 % hmot. CuO a Cu_2O

Elektroda byla nasazena od elektrické obloukové pece pro tavení měděného káminku. Teplota taveniny byla 1350 °C. Za dobu provozu v peci zachovala elektroda díky ochranné vrstvě válcovitý tvar na více než 95 % své délky a její váhový úbytek činil 50 % váhového úbytku sousedních grafitových elektrod, které nebyly opatřeny žádnou ochrannou vrstvou. V mimopecním prostoru zprostředkovala vrstva díky své vodivosti přenos elektrické energie do těla elektrody.

Příklad 2

Na grafitovou elektrodu $\varnothing$ 100 mm a délka 1300 mm byla po jejím otryskání nanesena vrstva o těchto parametrech:

tloušťka	0,3 mm
měrný el. odpor	$24 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$
složení	50 % hmot. směsi krystalického a rentgen-amorfního Al_2O_3 3 % hmot. TiO_2 2 % hmot. Cr_2O_3 40 % hmot. Ni 5 % hmot. kyslíčnicků Ni

Elektroda byla použita k propalování odpichového otvoru elektrické obloukové pece na výrobu křemíku. Vhodnou volbou parametrů plazmového hořáku se docílilo, že rozptýlený kyslíčník kovového materiálu se vytvořil na vnitřním povrchu pórů keramické

ké fáze oxidací kovového materiálu v okamžiku dopadu částic nanášené vrstvy a tyto póry podstatně zmenšil nebo utěsnil. Elektroda opatřená vrstvou uvedenou v tomto příkladě zachovala svůj průměr na více než 90 % své délky, naproti tomu u elektrod bez ochranné vrstvy dochází vlivem značné oxidace při jejich zahřátí do bílého žáru ke zmenšování průměru přibližně na 40 % jejich délky.

Příklad 3

Na grafitovou elektrodu $\varnothing$ 12,6 mm a délka 500 mm byla po jejím otryskání nanesena vrstva o těchto parametrech:

tloušťka	0,2 mm
měrný el. odpor	$0,7 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$
složení	60 % hmot. ZrO_2 5 % hmot. CaO 1 % hmot. MgO 14 % hmot. Cu 18 % hmot. CuO a Cu_2O

Elektroda opatřená touto vrstvou byla použita jako katoda stejnosměrného elektrického oblouku ve vodou stabilizovaném plazmovém hořáku. Bylo dosaženo úbytku elektrody 3 mm/min oproti 4 mm/min u grafitové elektrody, která nebyla opatřena žádnou ochrannou vrstvou, přičemž doba chodu hořáku a proud jím procházející byly v obou případech stejné.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Elektricky vodivá ochranná vrstva na bázi kysličníkové keramiky a kovového plnidla, zejména žárově nebo plazmově nanášená vrstva tloušťky 0,1 až 2 mm, vyznačená tím, že se skládá ze 49 až 90 % hmot. kysličníkové keramiky, 9 až 50 % hmot. jednoho nebo více kovových materiálů s měrným elektrickým odporem v rozmezí $0,0149 \cdot 10^{-6}$ až $0,165 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ a z 1 až 35 % hmot. nejméně jednoho kysličníku tohoto kovového materiálu.

2. Elektricky vodivá ochranná vrstva podle bodu 1, vyznačená tím, že kysličník kovového materiálu je rozptýlen na vnitřním povrchu pórů kysličníkové keramiky.

3. Elektricky vodivá ochranná vrstva podle bodu 1, vyznačená tím, že kysličníkovou keramiku tvoří směs kysličníku zirkoničitého, kysličníku křemičitého a křemičitanu

zirkoničitého, kovovým materiálem je měď a kysličníky tohoto kovového materiálu jsou kysličník mědný a kysličník mědnatý.

4. Elektricky vodivá ochranná vrstva podle bodu 1, vyznačená tím, že kysličníkovou keramiku tvoří směs kysličníku hlinitého, kysličníku titaničitého a kysličníku chromitého, kovovým materiálem je nikl a kysličníky tohoto kovového materiálu jsou kysličníky niklu.

5. Elektricky vodivá ochranná vrstva podle bodu 1, vyznačená tím, že kysličníkovou keramiku tvoří směs kysličníku zirkoničitého, kysličníku vápenatého a kysličníku hořečnatého, kovovým materiálem je měď a kysličníky tohoto kovového materiálu jsou kysličník mědný a kysličník mědnatý.