

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
31. Januar 2013 (31.01.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/014257 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 41/50 (2006.01) *F27B 1/00* (2006.01)
C04B 41/52 (2006.01) *C23C 28/04* (2006.01)
C21B 7/00 (2006.01) *C04B 41/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/064747

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Juli 2012 (26.07.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102011079967.2 28. Juli 2011 (28.07.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): SGL CARBON SE [DE/DE]; Söhnleinstr. 8,
65201 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TOMALA, Janusz
[PL/PL]; Szczecinska 30, PL-47-400 Racibórz (PL).
WIEBEL, Christian [DE/DE]; Von-Cobres-Str. 12,
86199 Augsburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

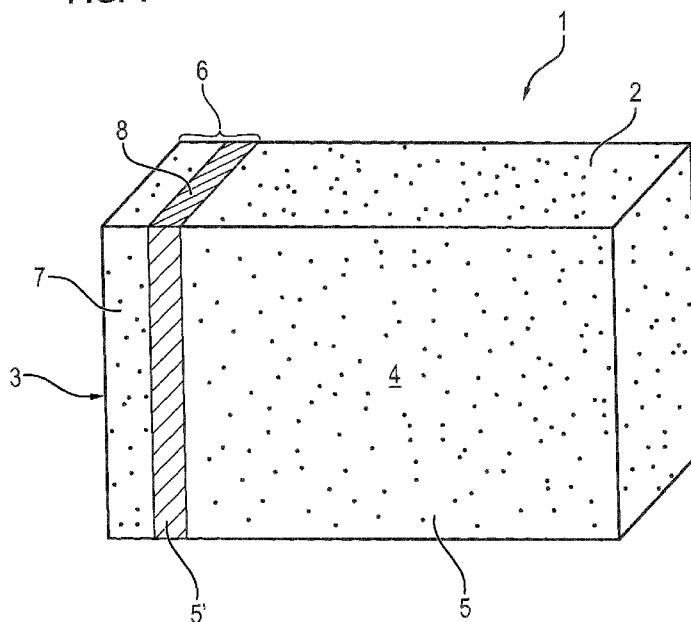
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: COATED BLAST FURNACE BRICKS

(54) Bezeichnung : BESCHICHTETE HOCHOFENSTEINE

FIG. 1



(57) Abstract: The invention relates to a carbon brick for lining, more particularly internal lining, smelting and reduction ovens, more particularly blast furnaces, said carbon brick having a surface, one area of the surface providing a process side of the carbon brick that is brought into contact with liquid metal, more particularly crude iron, and/or slag during intended use, and the carbon brick having a base body containing a carbon material, with a surface. The invention is characterized in that, in order to prepare the process side of the carbon brick, a protective coating comprising a friction-reducing ceramic coating or formed therefrom is applied to at least one area of the base body surface.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Kohlenstoffstein zur Auskleidung, insbesondere Innenauskleidung, von Schmelz- und Reduktionsöfen, insbesondere Hochöfen, der eine Oberfläche hat, wobei ein Bereich der Oberfläche eine Prozessseite des Kohlenstoffsteins bereitstellt, die bei bestimmungsgemäßer Verwendung des Kohlenstoffsteins mit flüssigem Metall, insbesondere Roheisen, und/ oder Schlacke in Kontakt gebracht ist und der Kohlenstoffstein

einen Kohlenstoffmaterial enthaltenden Grundkörper mit einer Oberfläche hat. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass zur Bereitstellung der Prozessseite des Kohlenstoffsteins zumindest auf einem Bereich der Oberfläche des Grundkörpers eine Schutzbeschichtung aufgebracht ist, die eine den Verschleiß reduzierende, keramische Deckbeschichtung umfasst oder daraus gebildet ist.

WO 2013/014257 A1

Beschichtete Hochofensteine

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Kohlenstoffstein zur Innenauskleidung von Schmelz- und Reduktionsöfen, einen Schmelz- und Reduktionsofen der einen solchen Kohlenstoffstein enthält sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Kohlenstoffsteins. Insbesondere sind diese Schmelz- und Reduktionsöfen Hochofen zur Herstellung von Roheisen.

Bspw. besitzen als Hochofen ausgebildete Schmelz- und Reduktionsöfen mehrere übereinander angeordnete Zonen, wobei sich in der sogenannten Schmelzzone, in der Temperaturen im Bereich von ca. 1600 °C vorherrschen, das schmelzflüssige Roheisen und Schlacke befindet.

Innenauskleidungen von Schmelz- und Reduktionsöfen sind im Bereich der Schmelzzone oftmals aus Kohlenstoffsteinen ausgeführt, die in der Regel im Wesentlichen aus amorphem und/oder graphitischem Kohlenstoffmaterial und/oder Graphit aufgebaut sind.

Die in Kontakt mit dem schmelzflüssigen Metall, bspw. Roheisen, und der Schlacke befindlichen Kohlenstoffsteine unterliegen hierbei einem hohen chemischen und mechanischen Verschleiß bspw. hervorgerufen durch die Löslichkeit des Kohlenstoffs in kohlenstoffungesättigtem Roheisen, das Eindringen von Metall, bspw. Roheisen, in das Porensystem der Kohlenstoffsteine, was zu Rissen in den Steinen führt, durch Bewegung des schmelzflüssigen Metalls, bspw. Roheisens, und der Schlacke sowie durch Reaktion des Kohlenstoffs mit Schlackebestandteilen und/oder Alkalien.

Durch die oben genannten Verschleißmechanismen wird die Lebensdauer von Kohlenstoffsteinen in Schmelz- und Reduktionsöfen deutlich verringert. Um wirtschaftlich zu sein, sollten bspw. als Hochöfen ausgebildete Schmelz- und Reduktionsöfen 15 Jahre oder mehr ohne größere Reparaturen in Betrieb sein können. Durch einen vorzeitigen Verschleiß selbst nur einiger der Kohlenstoffsteine im Bereich der Schmelzzone wird aber die Lebensdauer des gesamten Schmelz- und Reduktionsofens begrenzt, was zu einem vorzeitigem Ende der Ofenreise und somit zu verringerter Wirtschaftlichkeit des Ofens führt. Kohlenstoffsteine müssen daher an allen Positionen im Ofen an denen diese zum Einsatz kommen – auch im Bereich der hoch belasteten Schmelzzone – eine hohe Lebensdauer haben.

In der Vergangenheit wurde versucht, die Lebensdauer von Kohlenstoffsteinen für die Innenauskleidung von als Hochöfen ausgebildeten Schmelz- und Reduktionsöfen bspw. dadurch zu verbessern, indem auf die Kohlenstoffsteine an der mit dem schmelzflüssigen Roheisen in Kontakt tretenden Prozessseite Keramikkacheln aufgeklebt wurden. Solche Lösungen sind beispielsweise aus der US2005/025443 und der EP1975258 bekannt, wo Kacheln aus Siliziumkarbid oder Aluminiumoxid auf den Grundkörper aus Kohlenstoffmaterial aufgeklebt sind und die Prozessseite des Kohlenstoffsteins bereitstellen. Diese Lösungen sind aber durch den zusätzlichen Klebeschritt aufwändig und daher teuer. Ferner ist eine Klebeverbindung unter den herrschenden Bedingungen nicht dauerhaft stabil, wodurch sich die Kacheln vom Kohlenstoffgrundkörpern lösen, wodurch die erhoffte Schutzwirkung deutlich reduziert wird.

Die in der Vergangenheit vorgeschlagenen Lösungen haben nicht zu einer zufriedenstellenden Erhöhung der Lebensdauer von Kohlenstoffsteinen zur Innenauskleidung von Schmelz- und Reduktionsöfen geführt und waren zusätzlich oftmals kostspielig in deren Herstellung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher einen Kohlenstoffstein zur Innenauskleidung von Schmelz- und Reduktionsöfen vorzuschlagen, der eine erhöhte Verschleißbeständigkeit hat.

Aufgabe der Erfindung ist es ferner einen Schmelz- und Reduktionsofen mit verlängerter Standzeit vorzuschlagen.

Aufgabe der Erfindung ist es darüber hinaus ein Verfahren zur kostengünstigen Herzustellen eines verschleißbeständigen Kohlenstoffsteins zur Innenauskleidung von Schmelz- und Reduktionsöfen vorzuschlagen.

Die oben genannten Aufgaben werden durch die Merkmale der unabhängigen Patentansprüche 1, 12 und 15 gelöst.

Die Idee der Erfindung besteht darin, die Verschleißbeständigkeit von Kohlenstoffsteinen zur Innenauskleidung von Schmelz- und Reduktionsöfen dadurch zuverlässig und auf kostengünstige Art und Weise zu erhöhen, indem auf die Oberfläche des Grundkörpers in dem Bereich, der die spätere mit dem schmelzflüssigen Metall, insbesondere Roheisen, und/oder der Schlacke in Kontakt kommende Prozessseite bereitstellen soll, eine Schutzbeschichtung aufgebracht wird, die eine Verschleiß reduzierende, keramische Deckbeschichtung umfasst.

Unter einer Beschichtung soll in dieser Patentanmeldung zumindest eine Schicht verstanden werden, die durch Aufbringen eines formlosen Stoffs auf einem Substrat gebildet und mit dem Substrat fest verbunden ist.

Durch die Bereitstellung einer Schutzbeschichtung, die eine keramische Deckbeschichtung umfasst, kann das Kohlenstoffmaterial des Grundkörpers und somit der Kohlenstoffstein effektiv und kostengünstig vor Verschleiß im Schmelz- und Reduktionsofen geschützt werden.

Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Unter amorphem Kohlenstoff wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Kohlenstoffmaterial verstanden, welches Anthrazit und/oder Koks und nicht mehr als 70 Gew.-% Graphit enthält und das in seiner Gesamtheit einer Temperatur von 2000 °C oder weniger ausgesetzt war.

Unter graphitischem Kohlenstoff wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Kohlenstoffmaterial verstanden, welches mehr als 70 Gew.-% Graphit enthält und das in seiner Gesamtheit einer Temperatur von 2000 °C oder weniger ausgesetzt war.

Unter Graphit wird im Sinne der vorliegenden Erfindung synthetischer Graphit oder Naturgraphit oder eine Mischung davon verstanden.

Wenn im Rahmen der vorliegenden Patentanmeldung von einem Hochofen die Rede ist, soll ein Hochofen zur Herstellung von Roheisen verstanden werden.

Es gibt aber auch noch andere Schmelz- und Reduktionsöfen, die von der Erfindung umfasst sein können. Hierbei kann es sich beispielsweise um Schmelz- und Reduktionsöfen zur Herstellung von Ferrolegierungen, wie Ferro-Silizium, Ferro-Mangan, Ferro-Chrom, Ferro-Nickel, Speziallegierungen (u. a. FeV, FeNb, FeW, FeMo), sowie zur Herstellung von Nichteisenlegierungen wie Calciumcarbid und Calcium-Silizium handeln. Die vorgenannten Öfen, die keine Hochofen sind, werden auch als sog. „Submerged Arc Furnaces“ (SAF) bezeichnet.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass die Schutzbeschichtung zusätzlich eine zwischen der Oberfläche des Grundkörpers und der Deckbeschichtung angeordnete Zwischenbeschichtung umfasst, die im Temperaturbereich von 20 °C bis

zumindest 1600 °C eine thermische Ausdehnung hat, die zwischen der thermischen Ausdehnung des Grundkörpers und der der keramischen Deckbeschichtung liegt.

Durch diese bevorzugte Ausführungsform kann die Bildung von Rissen in der Schutzbeschichtung und daraus resultierende Abplatzungen der Schutzbeschichtung reduziert, wenn nicht gar unterbunden werden, da hohe thermische Spannungen in der mit dem Metall, bspw. Roheisen, in Kontakt tretenden Deckbeschichtung reduziert oder sogar unterbunden werden.

Da ein im Wesentlichen aus Kohlenstoffmaterial aufgebauter Grundkörper in der Regel im Temperaturbereich von 20 °C bis zumindest 1600 °C eine geringere thermische Ausdehnung hat als ein für die Deckbeschichtung geeignetes Keramikmaterial, welches dem mechanischen und chemischen Verschleiß durch schmelzflüssiges Metall, insbesondere Roheisen, und/oder Schlacke standhalten kann –Kohlenstoffmaterialien können bei 1000 °C bspw. einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. $3 \times 10^{-6}/K$ haben wohingegen bspw. Aluminiumoxid bei dieser Temperatur einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. $8,5 \times 10^{-6}/K$ hat-, können bei einer Schutzbeschichtung ohne Zwischenbeschichtung im Betrieb hohe thermische Spannungen auftreten, die zu einer Rissbildung in der Deckbeschichtung führen können und damit zu deren vorzeitigem Versagen. Bei der vorliegenden Ausführungsform dient die Zwischenbeschichtung als Puffer zwischen dem voneinander abweichenden thermischen Ausdehnungsverhalten von Kohlenstoffgrundkörper und Deckbeschichtung.

Durch die bevorzugte Ausführungsform ist es ferner möglich, eine optimale Anbindung der die Schutzwirkung gegen den Verschleiß durch schmelzflüssiges Metall, insbesondere Roheisen, und Schlacke bereitstellenden Deckbeschichtung und dem Grundkörper herzustellen und

ferner das Material für die Deckbeschichtung optimal an die spezifische Aufgabe der Schutzwirkung auszuwählen.

Die Deckbeschichtung wird vorzugsweise so ausgewählt, dass diese zumindest eine, bevorzugt mehrere und besonders bevorzugt sämtliche der folgenden Funktionen gegenüber einem Kohlenstoffstein erfüllt, der bis auf das Fehlen der Schutzbeschichtung identisch wie der erfindungsgemäße Kohlenstoffstein aufgebaut ist:

- höhere Beständigkeit gegen flüssiges Metall, insbesondere Roheisen,
- höhere Beständigkeit gegen Alkalien,
- höhere Stabilität gegen oxidierende Atmosphäre,
- höhere Beständigkeit gegenüber mechanischem Verschleiß
- Geringere Infiltration von flüssigem Metall, insbesondere Roheisen,
- Stärkere Bildung einer „natürlichen“ Schutzschicht aus anhaftendem Metall, insbesondere Roheisen, und/oder Schlacke

Die Zwischenbeschichtung wird vorzugsweise so ausgewählt, dass diese - zusätzlich dazu, dass deren thermische Ausdehnung im Temperaturbereich von 20 °C bis zumindest 1600 °C zwischen der des Grundkörpers und der der Deckbeschichtung liegt- zumindest eine, bevorzugt mehrere und besonders bevorzugt sämtliche der folgenden Funktionen erfüllt:

- gute Anbindung an die Oberfläche des Grundkörpers
- gute Anbindung an die Deckbeschichtung

- dauerhafte Einsetzbarkeit bei Temperaturen bis zumindest 1600 °C, d.h. beispielsweise keine Gefügeänderungen, keine Phasenübergänge

Eine weitere besonders bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dass die Schutzbeschichtung nur aus der Zwischenbeschichtung und der Deckbeschichtung gebildet ist, d.h. gemäß dieser Ausführungsform umfasst die Schutzbeschichtung keine weiteren Beschichtungen als die Zwischenbeschichtung und die Deckbeschichtung. In diesem Zusammenhang ist insbesondere vorgesehen, dass die Zwischenbeschichtung unmittelbar auf der Oberfläche des Grundkörpers und die keramische Deckbeschichtung unmittelbar auf der Zwischenbeschichtung aufgebracht sind.

Grundsätzlich wäre es möglich, die gesamte Oberfläche des Grundkörpers mit der Schutzbeschichtung zu versehen. Dies ist aber nicht notwendig und oftmals auch nicht gewünscht, da die Schutzbeschichtung zum Einen Mehrkosten mit sich bringt und zum Anderen an Oberflächenabschnitten, an denen diese nicht gebraucht wird, wie bspw. der Ober- oder der Unterseite des Kohlenstoffsteins, wo die Steine zur Ausbildung der Innenauskleidung vertikal übereinander angeordnet werden, eher hinderlich ist. Eine bevorzugte Weiterbildung der Erfindung sieht daher vor, dass der Kohlenstoffstein nur in dem die Prozessseite bereitstellenden Bereich seiner Oberfläche die Schutzbeschichtung hat.

Denkbar ist aber auch, dass der Kohlenstoffstein zusätzlich zur Prozessseite auch an der der Prozessseite gegenüberliegenden Seite seiner Oberfläche mit der Schutzbeschichtung versehen ist. Dies ist insbesondere dann sinnvoll, wenn der Kohlenstoffstein im Bereich des Abstichlochs des als Hochofen ausgebildeten Schmelz- und Reduktionsofens angeordnet ist, da in diesem Bereich flüssiges Roheisen abgestochen wird und vom Inneren des Ofens zu dessen Außenseite, der sog. kalten Seite, tritt. Hierdurch kommt die kalte Seite des Ofens mit dem schmelzflüssigen Roheisen in Kontakt und ist somit

einem hohen Verschleiß unterworfen. Durch die Bereitstellung der Beschichtung des Kohlenstoffsteins sowohl an seiner Prozessseite als auch an seiner die Außenseite des Ofens bereitstellenden Seite, kann somit der vorher beschriebene Verschleiß reduziert werden.

Umfasst der Kohlenstoffstein ein Abstichloch, so sieht eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung vor, dass das Innere des Abstichlochs selbst die bereits beschriebene Schutzbeschichtung hat.

Grundsätzlich ist es denkbar, dass die Zwischenbeschichtung durch eine einzige oder durch mehrere Zwischenschichten gebildet ist. Ferner ist es grundsätzlich denkbar, dass die keramische Deckbeschichtung durch eine einzige oder durch mehrere keramische Deckschichten gebildet ist. In diesem Zusammenhang sind verschiedenste Kombinationen möglich. So ist es möglich, dass sowohl die Deckbeschichtung als auch die Zwischenbeschichtung jeweils aus nur einer einzigen Schicht gebildet sind. Denkbar ist auch, dass die Zwischenbeschichtung aus einer einzigen Schicht und die Deckbeschichtung aus mehreren Schichten gebildet sind. Ferner ist es möglich, dass die Deckbeschichtung aus einer einzigen Schicht und die Zwischenbeschichtung aus mehreren Schichten gebildet sind. Darüber hinaus kann auch angedacht sein, dass sowohl die Deckbeschichtung als auch die Zwischenbeschichtung jeweils aus mehreren Schichten gebildet sind.

Die keramische Deckbeschichtung kann ein oxidisches oder mehrere oxidische oder ein carbidisches oder mehrere carbidische oder ein boridisches oder mehrere boridische oder ein nitridisches oder mehrere nitridische Keramikmaterial(ien) oder Mischungen davon enthalten bzw. daraus gebildet sein. Ferner kann die Zwischenbeschichtung ein oder mehrere Metalle oder ein oxidisches oder mehrere oxidische oder ein carbidisches oder mehrere carbidische oder ein boridisches oder mehrere boridische oder ein nitridisches oder mehrere nitridische

Keramikmaterial(ien) oder Mischungen davon enthalten oder daraus gebildet sein.

In diesem Zusammenhang ist es sowohl möglich, dass eine Deckschicht der Deckbeschichtung aus einer Mischung der oben genannten Materialien besteht wie es auch bspw. im Falle, dass die Deckbeschichtung aus mehreren Deckschichten aufgebaut ist möglich ist, dass eine Deckschicht der Deckbeschichtung nur aus einem einzigen der oben genannten Materialien besteht und eine andere Deckschicht der Deckbeschichtung aus einem anderen der oben genannten Materialien oder aber aus mehreren der oben genannten Materialien besteht.

Die vorgenannten Überlegungen gelten in gleichem Maße für die Zwischenbeschichtung, bei der sowohl eine Zwischenschicht aus nur einem oder aus mehreren der oben genannten Materialien gebildet sein kann bzw. diese Materialien enthalten kann, wie es auch möglich ist, dass eine Zwischenschicht nur aus einem Material besteht wohingegen eine andere Zwischenschicht aus mehreren der oben genannten Materialien besteht. Ferner kann vorgesehen sein, dass die Zwischenbeschichtung aus einem einzigen oder mehreren Metallen gebildet ist.

Demzufolge kann vorgesehen sein, dass zumindest eine Zwischenschicht aus einem einzigen Material gebildet ist und/oder zumindest eine Deckschicht aus einem einzigen Material gebildet ist.

Eine beispielhafte und nicht abschließende Aufzählung möglicher konkreter Ausführungen für die Zwischenbeschichtung und die Deckbeschichtung sieht beispielsweise vor, dass die Zwischenbeschichtung aus einer einzigen Schicht aus Molybdän und die Deckbeschichtung aus einer einzigen Schicht aus Aluminiumoxid gebildet sind. Denkbar in diesem Zusammenhang ist auch, dass die Zwischenbeschichtung aus einer einzigen Schicht aus Aluminiumnitrid und die Deckbeschichtung aus einer einzigen Schicht aus

Titancarbid gebildet sind. Ferner ist es beispielsweise auch möglich, dass die Zwischenbeschichtung aus einer einzigen Schicht aus Wolframcarbid und die Deckbeschichtung aus einer einzigen Schicht aus Titandiborid gebildet sind.

Vorzugsweise hat die Deckbeschichtung eine Dicke im Bereich von 50 μm bis 1500 μm , bevorzugt 100 μm bis 1000 μm , besonders bevorzugt 400 μm bis 700 μm . Versuche haben gezeigt, dass ab Schichtdicken von mehr als 1500 μm gegenüber dünneren Schichtdicken keine Verbesserung der Schutzwirkung mehr eintritt, sondern eher eine Verschlechterung, da Deckbeschichtungen mit solch hohen Schichtdicken mehr zur Rissbildung neigen als dünnere. Weiter haben Versuche gezeigt, dass Deckbeschichtungen mit Schichtdicken ab 400 μm bereits ausreichenden Verschleißschutz bieten.

Vorzugsweise hat die Zwischenbeschichtung eine Schichtdicke im Bereich von 10 μm bis 600 μm . Im Fall, dass die Zwischenbeschichtung aus mehreren Zwischenschichten besteht, können die einzelnen Zwischenschichten jeweils eine Schichtdicke im Bereich von 10 μm bis 200 μm haben.

Das Kohlenstoffmaterial des Grundkörpers enthält vorzugsweise zum größten Teil, bzw. ist vorzugsweise gebildet aus, amorphem Kohlenstoff wie bspw. Anthrazit und/oder Koks, graphitischen Kohlenstoff, synthetischen Graphit, Naturgraphit oder eine Zusammensetzung aus mehreren der vorgenannten Materialien. Ferner kann die Materialzusammensetzung des Grundkörpers zusätzlich zu dem Kohlenstoffmaterial ein oder mehrere keramische Bestandteile enthalten, wobei der Anteil aller keramischen Bestandteile geringer in der Materialzusammensetzung ist als der Anteil des Kohlenstoffmaterials. Die Materialzusammensetzung enthält hierbei vorzugsweise mehr als 60 Gew.-% des Kohlenstoffmaterials. Als keramische Bestandteile sind beispielsweise ein oder mehrere oxidische(s), ein oder

mehrere carbidische(s), ein oder mehrere nitridische(s), ein oder mehrere boridische(s) Keramikmaterial(ien), oder Mischungen aus mehreren der vorgenannten Materialien möglich.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein als Schachtofen ausgebildeter Schmelz- und Reduktionsofen, insbesondere Hochofen, vorgeschlagen, der eine Schmelzzone hat, in der sich im Betrieb des Ofens schmelzflüssiges Metall, insbesondere Roheisen, und/oder Schlacke befindet. Der Schachtofen hat eine innere Ofenauskleidung, die im Betrieb des Ofens im Bereich der Schmelzzone mit dem schmelzflüssigen Metall, insbesondere Roheisen, und/oder der Schlacke in Kontakt ist. Gemäß dem weiteren Aspekt der Erfindung wird vorgeschlagen, dass die innere Ofenauskleidung zumindest im Bereich der Schmelzzone zumindest einen erfindungsgemäßen Kohlenstoffstein enthält, der mit seiner Prozessseite ins Innere des Schachtofens weist.

Im Bereich des Abstichlochs wird flüssiges Roheisen und/oder Schlacke abgestochen und tritt auf der sog. kalten Seite des Ofens aus dem als Hochofen ausgebildeten Schmelz- und Reduktionsofen aus. Hierdurch kommt die kalte Seite des Ofens im Bereich des Abstichlochs mit dem flüssigen Roheisen und/oder der Schlacke in Kontakt, wodurch die in diesem Bereich angeordneten Kohlenstoffsteine auf der kalten Seite in Kontakt mit dem flüssigen Roheisen und/oder der Schlacke kommen. Um den dadurch hervorgerufenen Verschleiß auf der kalten Seite zu verringern, sieht eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung vor, dass im Bereich des zumindest einen Abstichlochs zumindest ein weiterer erfindungsgemäßer Kohlenstoffstein vorgesehen ist, der mit seiner Prozessseite zumindest bereichsweise die Außenseite bzw. kalte Seite des Ofens im Bereich des Abstichlochs bereitstellt. Gemäß dieser Ausführungsform hat der Ofen also mehrere erfindungsgemäße Kohlenstoffsteine, wovon zumindest einer mit seiner beschichteten Prozessseite die Innenseite des Ofens und zumindest

ein anderer mit seiner beschichteten Prozessseite die Außenseite des Ofens bereitstellt.

Gemäß einer zur o.g. Ausführungsform alternativen Ausführungsform ist vorgesehen, dass zumindest ein Kohlenstoffstein, zusätzlich zur Beschichtung auf der Prozessseite, auf einer der Prozessseite gegenüberliegenden kalten Seite seiner Oberfläche zumindest bereichsweise eine Schutzbeschichtung hat und dass der zumindest eine Kohlenstoffstein im Bereich des Abstichlochs so angeordnet ist, dass die beschichtete Prozessseite ins Innere des Ofens weist und mit dem schmelzflüssigen Roheisen in Kontakt steht und die beschichtete kalte Seite einen Teil der Außenseite des Ofens im Bereich des Abstichlochs bereitstellt. Vorzugsweise ist hierbei die einen Teil der Außenseite des Ofens bildende Schutzbeschichtung gleich wie die Schutzbeschichtung des Kohlenstoffsteins der Prozessseite aufgebaut.

Gemäß einem dritten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoffsteins zur Innenauskleidung von Schmelz- und Reduktionsöfen vorgeschlagen, das die folgenden Schritte umfasst:

- Herstellung einer Mischung die mehrere Bestandteile enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Anthrazite, Kokse, Graphite, metallische oder keramische Additive, Bindemittel aus der Gruppe der Teere, Peche, Bitumen,
- Formgebung der Mischung zum Erhalt eines Grünkörpers,
- Brennen und optional nachfolgend Imprägnieren und/oder Graphitieren des Grünkörpers zum Erhalt eines Kohlenstoffkörpers,
- Mechanisches Bearbeiten des Kohlenstoffkörpers zum Erhalt eines Grundkörpers des Kohlenstoffsteins mit einer Oberfläche

- Aufrauen der Oberfläche des Grundkörpers zumindest in dem Abschnitt, der eine spätere Prozessseite des Kohlenstoffsteins bereitstellen soll,
- Aufbringen einer Schutzbeschichtung auf zumindest einen Abschnitt der aufgerauten Oberfläche.

Die Formgebung kann beispielsweise durch Vibrationsverdichten (Vibromolding) oder Extrudieren erfolgen. Das Brennen des Grünkörpers kann bei Temperaturen im Bereich von ca. 800 °C bis 1300 °C erfolgen.

Bei den metallischen Additiven kann es sich bspw. um Silizium (Si), Titan (Ti) oder Zirkonium (Zr) handeln, die bei dem nachfolgenden Brenn- und/oder Graphitierungsvorgang zumindest teilweise zu einem Keramikmaterial umgewandelt werden. Bei den keramischen Additiven kann es sich bspw. um Siliziumcarbid (SiC), Titandioxid (TiO₂) oder Aluminiumoxid (Al₂O₃) oder Aluminiumsilikate handeln. Nach einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Schutzbeschichtung aufgebracht, indem zuerst eine Zwischenbeschichtung auf zumindest einen Bereich der aufgerauten Oberfläche und nachfolgend eine Deckbeschichtung auf zumindest einen Bereich der Zwischenbeschichtung aufgebracht wird.

Die zu beschichtende Oberfläche des nach dem Brennvorgang und der mechanischen Bearbeitung erhaltenen Kohlenstoffkörpers kann beispielsweise durch Sandstrahlen aufgeraut werden. Verfahren zum Aufbringen der Zwischenschicht und der Deckschicht können beispielsweise Verfahren wie Plasmaspritzen, Flamm-spritzen, Abscheidung aus der Gasphase (CVD, Chemical Vapor Deposition), Aufdampfen (PVD, Physical Vapor Deposition) oder dergleichen sein.

In diesem Zusammenhang ist es bspw. denkbar, dass zur Herstellung der keramischen Deckbeschichtung und/oder der Zwischenbeschichtung eine Suspension bereitgestellt wird, die bspw. durch einen Streich-, Sprüh- oder Tauchprozess auf den zu beschichtenden Bereich der Oberfläche des Grundkörpers aufgebracht wird und nachfolgend zur Umwandlung der Suspension in die Deckbeschichtung oder die Zwischenbeschichtung einer Temperaturbehandlung unterzogen wird. Die Suspension kann hierbei bspw. eine polymere Flüssigkeit und Keramikpartikel enthalten.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand zweier Zeichnungen weiter erläutert. Es zeigen die

Figur 1 eine Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Kohlenstoffsteins in Seitenansicht,

Figur 2 einen erfindungsgemäßen Reduktions- und Schmelzofen im Längsschnitt.

Die Figur 1 zeigt einen Kohlenstoffstein 1 zur Innenauskleidung von Schmelz- und Reduktionsöfen. Der gezeigte Kohlenstoffstein 1 hat eine Oberfläche 2, die auf einem Abschnitt eine Prozessseite 3 des Kohlenstoffsteins 1 bereitstellt. Die Prozessseite 3 ist bei bestimmungsgemäßer Verwendung des Kohlenstoffsteins 1 mit schmelzflüssigem Metall, insbesondere Roheisen, und/oder Schlacke in Kontakt gebracht.

Der dargestellte Kohlenstoffstein 1 hat einen Kohlenstoffmaterial enthaltenden Grundkörper 4 mit einer Oberfläche 5 auf der zur Bereitstellung der Prozessseite 3 in einem Bereich 5' eine Schutzbeschichtung 6 aufgebracht ist. Die im vorliegenden Ausführungsbeispiel gezeigte Schutzbeschichtung 6 ist durch eine den Verschleiß reduzierende keramische Deckbeschichtung 7 sowie eine

zwischen der Oberfläche 5 des Grundkörpers 4 und der Deckbeschichtung 7 angeordnete Zwischenbeschichtung 8 gebildet.

Vorliegend sind die Zwischenbeschichtung 8 wie auch die keramische Deckbeschichtung 7 jeweils durch eine einzige Schicht gebildet, wobei die die Zwischenbeschichtung 8 bildende Zwischenschicht aus dem Metall Molybdän und die die Deckbeschichtung 7 bildende Deckschicht aus der Keramik Aluminiumoxid ist.

Die Zwischenbeschichtung 8 und die Deckbeschichtung 7 sind so abgestimmt, dass im Temperaturbereich von 20 bis zumindest 1600 °C die thermische Ausdehnung der Zwischenbeschichtung 8 größer ist als die thermische Ausdehnung des Grundkörpers 4 und kleiner als die Ausdehnung der keramischen Deckbeschichtung 7.

Vorliegend sind die Zwischenbeschichtung 8 unmittelbar auf der Oberfläche 5 des Grundkörpers 2 und die keramische Deckbeschichtung 7 unmittelbar auf der Zwischenbeschichtung 8 aufgebracht. Die Deckbeschichtung 7 des vorliegenden Ausführungsbeispiels hat eine Dicke von ca. 500 µm und die Dicke der Zwischenbeschichtung 8 beträgt ca. 100 µm.

Vorliegend ist der Grundkörper 4 aus einer Mischung hergestellt, die ca. 40 Gew.-% Anthrazit, ca. 40 Gew.-% Graphit, ca. 10 Gew.-% Silizium und ca. 10 Gew.-% Aluminiumoxid in der Trockenmischung enthält, wobei der daraus hergestellte Grundkörper zur Herstellung des Kohlenstoffkörpers bei ca. 1200 °C gebrannt wurde.

Im vorliegenden Ausführungsbeispiel ist der Kohlenstoffstein nur in dem die Prozessseite 3 bereitstellenden Abschnitt seiner Oberfläche 2 mit der Schutzbeschichtung 6 versehen.

Die Figur 2 zeigt einen erfindungsgemäßen Reduktions- und Schmelzofen 9, der im vorliegenden Ausführungsbeispiel als Hochofen in Schachtbauweise ausgeführt ist.

In einem Hochofen wird Roheisen durch Reduktion aus Eisenerzen gewonnen, wobei als Energieträger und Reduktionsmittel überwiegend Koks dient und zur Schlackebildung und Senkung der Schmelztemperatur verschiedene Zuschlagstoffe wie Quarzsand, Kalk beigelegt werden. Der Hochofen 9 hat in seinem unteren Bereich einen als Rast 10 und einen als Gestell 11 bezeichneten Abschnitt, die vorliegend die Schmelzzone 12 des Hochofens 9 umgeben. In der Schmelzzone 12 befindet sich im Betrieb schmelzflüssiges Roheisen und Schlacke. Hierbei herrscht in der Schmelzzone 12 eine Temperatur im Bereich von ca. 1600 °C. Während des Betriebs wird heiße Luft über so genannte Winddüsen 13 in die Schmelzzone 12 eingeblasen, die über eine Ringleitung 14 versorgt werden. Die Schlacke wird über ein Abstichloch 15 und das Roheisen wird über ein Abstichloch 16 aus der Schmelzzone 12 geführt. Beim dargestellten Hochofen 9 ist die gesamte Schmelzzone 12 einfassende Innenauskleidung, d.h. die in das Ofeninnere gerichtete Seite zumindest teilweise, bevorzugt vollständig aus den erfindungsgemäßen Kohlenstoffsteinen 1 aufgebaut.

Ferner ist im Bereich der beiden Abstichlöcher 15 und 16 die die Außenseite des Hochofens 9 bildende Außenmauer zumindest abschnittsweise durch erfindungsgemäße Kohlenstoffsteine 1 gebildet, die mit ihrer Prozessseite 3 die Außenseite des Hochofens im Bereich der Abstichlöcher 15 und 16 bereitstellen.

Patentansprüche

1. Kohlenstoffstein zur Auskleidung, insbesondere Innenauskleidung, von Schmelz- und Reduktionsöfen, insbesondere Hochöfen, wobei der Kohlenstoffstein eine Oberfläche hat und ein Bereich der Oberfläche eine Prozessseite des Kohlenstoffsteins bereitstellt, die bei bestimmungsgemäßer Verwendung des Kohlenstoffsteins mit flüssigem Metall, insbesondere Roheisen, und/oder Schlacke in Kontakt gebracht ist und der Kohlenstoffstein einen Kohlenstoffmaterial enthaltenden Grundkörper mit einer Oberfläche hat, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Bereitstellung der Prozessseite des Kohlenstoffsteins zumindest auf einem Bereich der Oberfläche des Grundkörpers eine Schutzbeschichtung aufgebracht ist, die eine den Verschleiß reduzierende, keramische Deckbeschichtung umfasst oder daraus gebildet ist.
2. Kohlenstoffstein nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzbeschichtung zusätzlich eine zwischen der Oberfläche des Grundkörpers und der Deckbeschichtung angeordnete Zwischenbeschichtung umfasst, die im Temperaturbereich von 20 °C bis zumindest 1600 °C eine thermische Ausdehnung hat, die zwischen der thermischen Ausdehnung des Grundkörpers und der der keramischen Deckbeschichtung liegt.
3. Kohlenstoffstein nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenbeschichtung unmittelbar auf der Oberfläche des Grundkörpers und die keramische Deckbeschichtung unmittelbar auf der Zwischenbeschichtung aufgebracht ist.

4. Kohlenstoffstein nach einem der Ansprüche 1-3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzbeschichtung aus der Zwischenbeschichtung und der Deckbeschichtung gebildet ist.
5. Kohlenstoffstein nach einem der Ansprüche 1-4, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Temperaturbereich von 20 °C bis zumindest 1600 °C die thermische Ausdehnung der Zwischenbeschichtung größer ist als die thermische Ausdehnung des Grundkörpers und kleiner als die thermische Ausdehnung der keramischen Deckbeschichtung.
6. Kohlenstoffstein nach einem der Ansprüche 1-5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die keramische Deckbeschichtung ein oder mehrere oxidische(s), ein oder mehrere carbidische(s) oder ein oder mehrere boridische(s) oder ein oder mehrere nitridische(s) Keramikmaterial bzw. Keramikmaterialien oder Mischungen enthält oder daraus gebildet ist und/oder dass die Zwischenbeschichtung ein oder mehrere metallische(s) Material oder ein oder mehrere oxidische(s), ein oder mehrere carbidische(s), ein oder mehrere boridische(s) oder ein oder mehrere nitridische(s) Keramikmaterial bzw. Keramikmaterialien oder Mischungen davon enthält oder daraus gebildet ist.
7. Kohlenstoffstein nach einem der Ansprüche 1-6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Deckbeschichtung eine Dicke im Bereich von 50 µm bis 1500 µm, bevorzugt 100 µm bis 1000 µm, besonders bevorzugt 400 µm bis 700 µm hat.
8. Kohlenstoffstein nach einem der Ansprüche 1-7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenbeschichtung eine Dicke im Bereich von 10 µm bis 600 µm hat, und im Fall, dass die Zwischenbeschichtung aus mehreren Zwischenschichten besteht die

einzelnen Zwischenschichten jeweils eine Dicke im Bereich von 10 µm bis 200 µm haben.

9. Kohlenstoffstein nach einem der Ansprüche 1-8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kohlenstoffmaterial des Grundkörpers amorphen Kohlenstoff oder graphitischen oder graphitierten Kohlenstoff oder eine Mischung davon enthält.
10. Kohlenstoffstein nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Grundkörper zusätzlich zu dem Kohlenstoffmaterial einen oder mehrere keramische Bestandteil(e) enthält, die zusammen mit dem Kohlenstoffmaterial eine Materialzusammensetzung bilden und zu einem geringeren Anteil in der Materialzusammensetzung vorhanden sind als das Kohlenstoffmaterial.
11. Kohlenstoffstein nach einem der Ansprüche 1-10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kohlenstoffstein nur in dem die Prozessseite bereitstellenden Abschnitt seiner Oberfläche die Schutzbeschichtung hat.
12. Als Schachtofen ausgebildeter Schmelz- und Reduktionsofen, insbesondere Hochofen, der eine Schmelzzone hat, in der sich im Betrieb des Ofens schmelzflüssiges Metall, insbesondere Roheisen, und/oder Schlacke befindet, sowie mit einer inneren Ofenauskleidung, die im Betrieb des Ofens im Bereich der Schmelzzone mit schmelzflüssigem Metall, insbesondere Roheisen, und/oder Schlacke in Kontakt ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die innere Ofenauskleidung zumindest im Bereich der Schmelzzone zumindest einen Kohlenstoffstein nach einem der Ansprüche 1 bis 11 enthält und der mit seiner Prozessseite ins Innere des Schachtofens weist.

13. Schmelz- oder Reduktionsofen nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Ofen zumindest ein Abstichloch hat, durch welches das schmelzflüssige Metall, insbesondere Roheisen, und/oder die Schlacke von der Schmelzzone heraus zur Außenseite des Ofens geführt werden kann, wobei im Bereich des zumindest einen Abstichlochs zumindest ein weiterer Kohlenstoffstein nach einem der Ansprüche 1 bis 11 vorgesehen ist, der mit seiner Prozessseite zumindest bereichsweise die Außenseite des Ofens im Bereich des Abstichlochs bereitstellt.
14. Schmelz- oder Reduktionsofen nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Ofen zumindest ein Abstichloch hat, durch welches das schmelzflüssige Metall, insbesondere Roheisen, und/oder die Schlacke von der Schmelzzone heraus zur Außenseite des Ofens geführt werden kann, dass zumindest ein Kohlenstoffstein, zusätzlich zur Beschichtung auf der Prozessseite, auf einer der Prozessseite gegenüberliegenden kalten Seite seiner Oberfläche zumindest bereichsweise eine Schutzbeschichtung hat und dass der zumindest eine Kohlenstoffstein im Bereich des Abstichlochs so angeordnet ist, dass die beschichtete Prozessseite ins Innere des Ofens weist und die beschichtete kalte Seite einen Teil der Außenseite des Ofens im Bereich des Abstichlochs bereitstellt.
15. Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoffsteins zur Innenauskleidung von Schmelz- und Reduktionsöfen, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:
- a. Herstellung einer Mischung die mehrere Bestandteile enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Anthrazite, Kokse, Graphite, metallische und/oder keramische Additive, Bindemittel aus der Gruppe der Teere, Peche, Bitumen,

- b. Formgebung der Mischung zum Erhalt eines Grünkörpers,
 - c. Brennen und optional nachfolgend Graphitieren des Grünkörpers zum Erhalt eines Kohlenstoffkörpers,
 - d. Mechanisches Bearbeiten des Kohlenstoffkörpers zum Erhalt eines Grundkörpers des Kohlenstoffsteins mit einer Oberfläche
 - e. Aufrauen der Oberfläche des Grundkörpers zumindest in dem Abschnitt, der eine spätere Prozessseite des Kohlenstoffsteins bereitstellen soll,
 - f. Aufbringen einer Schutzbeschichtung auf zumindest einen Abschnitt der aufgerauten Oberfläche
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzbeschichtung aufgebracht wird, indem
- a. zuerst eine Zwischenbeschichtung auf zumindest einen Abschnitt der aufgerauten Oberfläche und
 - b. nachfolgend einer Deckbeschichtung auf zumindest einen Teil der Zwischenbeschichtung aufgebracht wird.

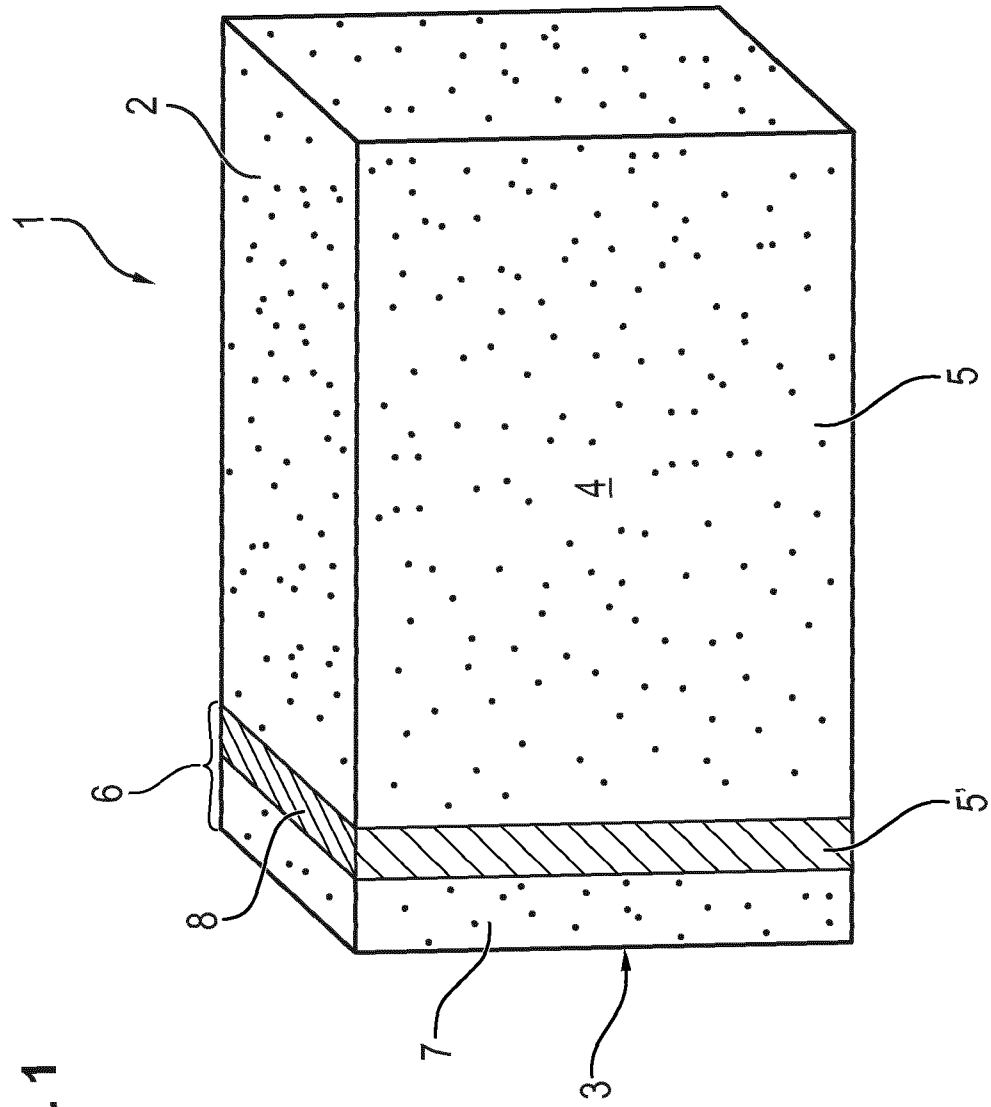
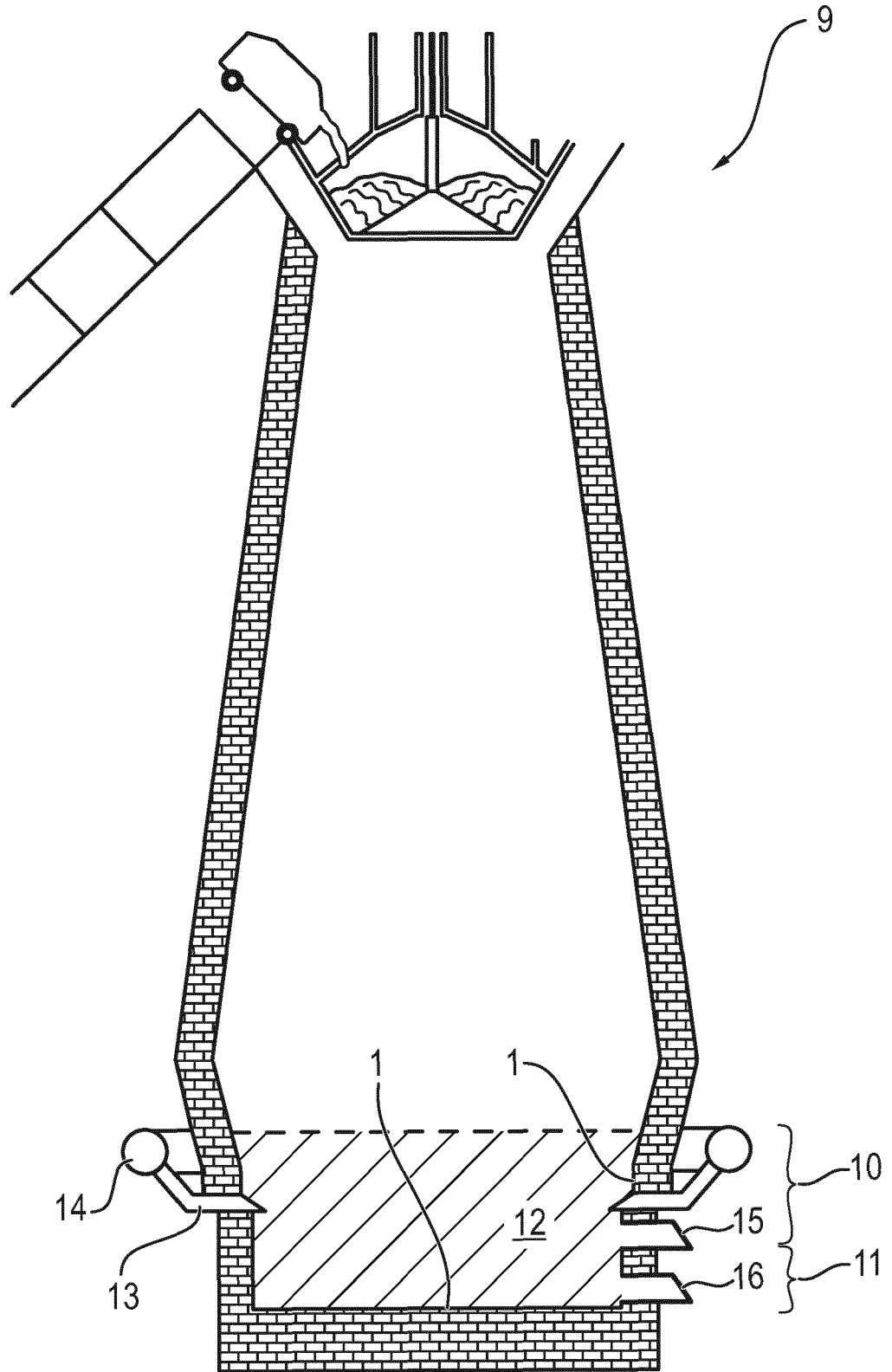


FIG. 1

FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/064747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C04B41/50 C04B41/52 C21B7/00 F27B1/00 C23C28/04
 C04B41/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C04B C21B F27B C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KWON O-S ET AL: "The improvement in oxidation resistance of carbon by a graded SiC/SiO ₂ coating", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 23, no. 16, 1 December 2003 (2003-12-01), pages 3119-3124, XP004450484, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00098-0 Absatz 2 (Seite 3120); Seite 3121, linke Spalte, letzten Absatz bis Ende von S. 3122 links. ----- -/--	1-6,9, 11,15,16

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents :
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 - "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 - "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 - "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 - "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 - "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 - "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 - "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 - "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 21 September 2012	Date of mailing of the international search report 31/10/2012
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Vathilakis, S
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/064747

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 040 440 A2 (HOOGO VENS GROEP BV [NL]) 25 November 1981 (1981-11-25) Zusammenfassung; Fig. 1; Ansprache 1-7 -----	1-6, 9-12,15, 16
X	US 2005/254543 A1 (DAIMER JOHANN [DE]) 17 November 2005 (2005-11-17) the whole document -----	1-6,15, 16
X	DE 10 2006 056990 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 13 December 2007 (2007-12-13) claims 1,4,8,10; figure 1 -----	1-11,15, 16
X	US 5 324 541 A (SHUFORD DAVID M [US]) 28 June 1994 (1994-06-28) Zusammenfassung; Spalte 1, Z. 1-32 -----	1,3,4,6, 9-11
X	DE 10 2006 007552 A1 (SINDLHAUSER PETER [DE]) 23 August 2007 (2007-08-23) Zusammenfassung;; claims 1,5,15; examples 1-3 -----	1,3,4,6, 9,10
X	EP 1 852 407 A1 (TOYO TANSO CO [JP]) 7 November 2007 (2007-11-07) Zusammenfassung;; claims 1,7; examples 1-3,; tables 2,6 -----	1,3,4, 6-11,15, 16
X	JP 5 330960 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 14 December 1993 (1993-12-14) abstract -----	1-6,9-11
X	JP 5 330963 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 14 December 1993 (1993-12-14) abstract -----	1,6-9
X	EP 1 496 034 A2 (DLR EV [DE] DEUTSCH ZENTR LUFT & RAUMFAHRT [DE]) 12 January 2005 (2005-01-12) claims 1-52; figure 1 -----	1-11,15, 16
X	JP 8 325084 A (AKECHI CERAMICS KK) 10 December 1996 (1996-12-10) abstract -----	1-6,9-11
X	JP 7 033559 A (TOCALO CO LTD) 3 February 1995 (1995-02-03) abstract -----	1-6,9-11
X	JP 7 033567 A (TOCALO CO LTD) 3 February 1995 (1995-02-03) abstract -----	1-6,9-11
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/EP2012/064747

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8 246123 A (NIPPON STEEL CORP; NIPPON STEEL CHEMICAL CO) 24 September 1996 (1996-09-24) abstract -----	1-6,9-11
X	JP 6 122580 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 6 May 1994 (1994-05-06) abstract -----	1-6,9-11
X	FR 2 735 769 A1 (ELECTRICITE DE FRANCE [FR]) 27 December 1996 (1996-12-27) the whole document -----	1-11,15, 16
X	EP 0 133 315 A1 (LTV AEROSPACE & DEFENCE [US]) 20 February 1985 (1985-02-20) the whole document -----	1-11,15, 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/064747

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0040440	A2	25-11-1981	AU 543837 B2 02-05-1985
			AU 6850581 A 24-09-1981
			CA 1147957 A1 14-06-1983
			DE 3163718 D1 28-06-1984
			EP 0040440 A2 25-11-1981
			JP 1200015 C 05-04-1984
			JP 56142807 A 07-11-1981
			JP 58033285 B 19-07-1983
			NL 8001669 A 16-10-1981
			US 4371334 A 01-02-1983
US 2005254543	A1	17-11-2005	CN 101076504 A 21-11-2007
			EP 1751485 A2 14-02-2007
			JP 2007538219 A 27-12-2007
			RU 2378592 C2 10-01-2010
			US 2005254543 A1 17-11-2005
			US 2008317085 A1 25-12-2008
			WO 2005114079 A2 01-12-2005
DE 102006056990	A1	13-12-2007	DE 102006056990 A1 13-12-2007
			JP 2007335831 A 27-12-2007
			KR 20070118203 A 14-12-2007
			US 2007284365 A1 13-12-2007
US 5324541	A	28-06-1994	NONE
DE 102006007552	A1	23-08-2007	NONE
EP 1852407	A1	07-11-2007	CA 2559042 A1 17-08-2006
			CA 2723324 A1 17-08-2006
			EP 1852407 A1 07-11-2007
			HK 1105096 A1 18-09-2009
			KR 20070020225 A 20-02-2007
			TW I324192 B 01-05-2010
			US 2012040172 A1 16-02-2012
			WO 2006085635 A1 17-08-2006
JP 5330960	A	14-12-1993	JP 2915696 B2 05-07-1999
			JP 5330960 A 14-12-1993
JP 5330963	A	14-12-1993	NONE
EP 1496034	A2	12-01-2005	AT 449049 T 15-12-2009
			DE 10329620 A1 20-01-2005
			EP 1496034 A2 12-01-2005
JP 8325084	A	10-12-1996	NONE
JP 7033559	A	03-02-1995	JP 3403459 B2 06-05-2003
			JP 7033559 A 03-02-1995
JP 7033567	A	03-02-1995	JP 3403460 B2 06-05-2003
			JP 7033567 A 03-02-1995
JP 8246123	A	24-09-1996	NONE
JP 6122580	A	06-05-1994	NONE

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/064747

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2735769	A1	27-12-1996	NONE
EP 0133315	A1	20-02-1985	CA 1233836 A1 08-03-1988
			DE 3470029 D1 28-04-1988
			EP 0133315 A1 20-02-1985
			JP 1949843 C 10-07-1995
			JP 6043274 B 08-06-1994
			JP 60071582 A 23-04-1985
			US 4585675 A 29-04-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/064747

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C04B41/50 C04B41/52 C21B7/00 F27B1/00 C23C28/04
 C04B41/00
 ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTER GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C04B C21B F27B C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KWON O-S ET AL: "The improvement in oxidation resistance of carbon by a graded SiC/SiO2 coating", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, Bd. 23, Nr. 16, 1. Dezember 2003 (2003-12-01), Seiten 3119-3124, XP004450484, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00098-0 Absatz 2 (Seite 3120); Seite 3121, linke Spalte, letzten Absatz bis Ende von S. 3122 links. ----- -/--	1-6,9, 11,15,16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
21. September 2012	31/10/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Vathilakis, S
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 040 440 A2 (HOOGOVS GROEP BV [NL]) 25. November 1981 (1981-11-25) Zusammenfassung; Fig. 1; Ansprüche 1-7 -----	1-6, 9-12,15, 16
X	US 2005/254543 A1 (DAIMER JOHANN [DE]) 17. November 2005 (2005-11-17) das ganze Dokument -----	1-6,15, 16
X	DE 10 2006 056990 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 13. Dezember 2007 (2007-12-13) Ansprüche 1,4,8,10; Abbildung 1 -----	1-11,15, 16
X	US 5 324 541 A (SHUFORD DAVID M [US]) 28. Juni 1994 (1994-06-28) Zusammenfassung; Spalte 1, Z. 1-32 -----	1,3,4,6, 9-11
X	DE 10 2006 007552 A1 (SINDLHAUSER PETER [DE]) 23. August 2007 (2007-08-23) Zusammenfassung;; Ansprüche 1,5,15; Beispiele 1-3 -----	1,3,4,6, 9,10
X	EP 1 852 407 A1 (TOYO TANSO CO [JP]) 7. November 2007 (2007-11-07) Zusammenfassung;; Ansprüche 1,7; Beispiele 1-3,; Tabellen 2,6 -----	1,3,4, 6-11,15, 16
X	JP 5 330960 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 14. Dezember 1993 (1993-12-14) Zusammenfassung -----	1-6,9-11
X	JP 5 330963 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 14. Dezember 1993 (1993-12-14) Zusammenfassung -----	1,6-9
X	EP 1 496 034 A2 (DLR EV [DE] DEUTSCH ZENTR LUFT & RAUMFAHRT [DE]) 12. Januar 2005 (2005-01-12) Ansprüche 1-52; Abbildung 1 -----	1-11,15, 16
X	JP 8 325084 A (AKECHI CERAMICS KK) 10. Dezember 1996 (1996-12-10) Zusammenfassung -----	1-6,9-11
X	JP 7 033559 A (TOCALO CO LTD) 3. Februar 1995 (1995-02-03) Zusammenfassung -----	1-6,9-11
X	JP 7 033567 A (TOCALO CO LTD) 3. Februar 1995 (1995-02-03) Zusammenfassung -----	1-6,9-11
	----- -/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 8 246123 A (NIPPON STEEL CORP; NIPPON STEEL CHEMICAL CO) 24. September 1996 (1996-09-24) Zusammenfassung -----	1-6,9-11
X	JP 6 122580 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 6. Mai 1994 (1994-05-06) Zusammenfassung -----	1-6,9-11
X	FR 2 735 769 A1 (ELECTRICITE DE FRANCE [FR]) 27. Dezember 1996 (1996-12-27) das ganze Dokument -----	1-11,15, 16
X	EP 0 133 315 A1 (LTV AEROSPACE & DEFENCE [US]) 20. Februar 1985 (1985-02-20) das ganze Dokument -----	1-11,15, 16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/064747

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0040440	A2	25-11-1981	AU 543837 B2 02-05-1985
			AU 6850581 A 24-09-1981
			CA 1147957 A1 14-06-1983
			DE 3163718 D1 28-06-1984
			EP 0040440 A2 25-11-1981
			JP 1200015 C 05-04-1984
			JP 56142807 A 07-11-1981
			JP 58033285 B 19-07-1983
			NL 8001669 A 16-10-1981
			US 4371334 A 01-02-1983
US 2005254543	A1	17-11-2005	CN 101076504 A 21-11-2007
			EP 1751485 A2 14-02-2007
			JP 2007538219 A 27-12-2007
			RU 2378592 C2 10-01-2010
			US 2005254543 A1 17-11-2005
			US 2008317085 A1 25-12-2008
			WO 2005114079 A2 01-12-2005
DE 102006056990	A1	13-12-2007	DE 102006056990 A1 13-12-2007
			JP 2007335831 A 27-12-2007
			KR 20070118203 A 14-12-2007
			US 2007284365 A1 13-12-2007
US 5324541	A	28-06-1994	KEINE
DE 102006007552	A1	23-08-2007	KEINE
EP 1852407	A1	07-11-2007	CA 2559042 A1 17-08-2006
			CA 2723324 A1 17-08-2006
			EP 1852407 A1 07-11-2007
			HK 1105096 A1 18-09-2009
			KR 20070020225 A 20-02-2007
			TW I324192 B 01-05-2010
			US 2012040172 A1 16-02-2012
			WO 2006085635 A1 17-08-2006
JP 5330960	A	14-12-1993	JP 2915696 B2 05-07-1999
			JP 5330960 A 14-12-1993
JP 5330963	A	14-12-1993	KEINE
EP 1496034	A2	12-01-2005	AT 449049 T 15-12-2009
			DE 10329620 A1 20-01-2005
			EP 1496034 A2 12-01-2005
JP 8325084	A	10-12-1996	KEINE
JP 7033559	A	03-02-1995	JP 3403459 B2 06-05-2003
			JP 7033559 A 03-02-1995
JP 7033567	A	03-02-1995	JP 3403460 B2 06-05-2003
			JP 7033567 A 03-02-1995
JP 8246123	A	24-09-1996	KEINE
JP 6122580	A	06-05-1994	KEINE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/064747

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2735769	A1	27-12-1996	KEINE

EP 0133315	A1	20-02-1985	CA 1233836 A1 08-03-1988
		DE 3470029 D1 28-04-1988	
		EP 0133315 A1 20-02-1985	
		JP 1949843 C 10-07-1995	
		JP 6043274 B 08-06-1994	
		JP 60071582 A 23-04-1985	
		US 4585675 A 29-04-1986	
