



## Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

209 657

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 21 C 5/52

## AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 21 C / 250 124 7  
(31) 2586/82(22) 22.04.83  
(32) 26.04.82(44) 16.05.84  
(33) CH

(71) siehe (73)  
 (72) SCHIEBER, FRANZ; ZOELLNER, DIETER, DR.; LAUTERBACH, INGE, DR.; KOZIOL, KONRAD; DE;  
 ZOELLNER, CHRISTINE, DR.; TAUBE, THOMAS, DR.; DE;  
 (73) ARC TECHNOLOGIES SYSTEMS LTD., GEORGETOWN, GRAND CAYMAN, GB

(54) SCHUTZUEBERZUG AUS TEMPERATURBESTÄNDIGEN MATERIALIEN FUER DEN METALLTEIL VON  
KOMBINATIONSELEKTRODEN FUER DIE ELEKTROSTAHLERZEUGUNG

(57) Temperaturbeständige Materialien als Schutzüberzug für den Metallteil von Kombinationselektroden für die Elektrostahlerzeugung, die ein Verbundmaterial aus einem Kohlenstoffanteil, der graphitische Strukturelemente enthält, und einen Anteil mit zumindest einer keramischen Komponente darstellen. Die hieraus gebildeten Schutzelemente besitzen hohe Standzeit, geringe Anfälligkeit gegen unerwünschte Anhaftung sowie Notlaufegenschaften.

Fig. 1

250124 7

- 1 -

62 258/17

29.8.1983

Schutzüberzug aus temperaturbeständigen Materialien für den Metallteil von Kombinationselektroden für die Elektrostahlerzeugung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen Schutzüberzug aus temperaturbeständigen Materialien für den Metallteil von Kombinationselektroden für die Elektrostahlerzeugung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Kombinationselektroden zum Einsatz in Lichtbogenöfen für die Elektrostahlerzeugung sind bekannt. Sie bestehen aus einem oberen Abschnitt aus Metall und einem hieran angefügten verzehrbaren unteren Abschnitt aus Kohlenstoffmaterial, die durch einen Schraubnippel oder dergleichen oder auch direkt miteinander verbunden sind. Auf Grund der hohen Temperaturen, der möglichen Lichtbogenwanderung, des Auftretens von Spritzern flüssigen Metalls und Schlacke sowie anderer Einflüsse sind für den Metallteil bereits Schutzüberzüge empfohlen worden. So ist gemäß der EP-A1 00012573 ein direkt auf den Metallschaft anliegender Überzug aus feuerfestem Material/Schlacke vorgesehen.

Aus der GB-PS 1,223,161 ist die Einbettung von Metallrohren, die einen Kühlkreislauf ausbilden in eine Keramikmasse bekannt, die beispielsweise aus kristallisierten Glasmaterialien auf Sillimanit-Grundlage oder aus aluminoxidhaltigen Feuerfestmassen bestehen kann.

31 AUG 1983 \* 118423

Die Lösung ist jedoch für den praktischen Betrieb im Lichtbogenofen nicht verwendbar. Die Elektroden sind hier häufig starken mechanischen Belastungen durch auftretende Vibratoren, auftreffende Flüssigmetallspritzer und durch die Elektrodenverschiebung bzw. -handhabung ausgesetzt, die zu rascher Beschädigung des Keramikteils führen.

In der US-PS 4 145 564 ist der Einsatz elektrisch leitfähiger Keramikmaterialien vorgesehen, die als Formteil auf dem Metallschaft der Elektrode aufliegen. Diese Keramikformteile werden auf metallischen Hakenelementen aufgesetzt bzw. durch metallische Abstandshalter gehalten. Spezielle Beispiele temperaturbeständiger Keramikmaterialien sind nicht angegeben. Auch diese Elektrode ist für einen längeren Einsatz zur Elektrostahlerzeugung ungeeignet. Orientierende Versuche mit Keramikringen aus refraktären Aluminaten haben ohne Beschädigung dieser Keramikschutzelemente nicht mehr entfernbar Metall- und Schlackenhaftungen ergeben, die ein Herausführen der Elektrode durch den Deckel des Lichtbogenofens nicht mehr ermöglichen. Die im Betrieb beobachteten sehr hohen Temperaturwerte im Metallschaft waren aus Gründen der Sicherheit, aber auch des auftretenden Energieverlustes nicht mehr tolerierbar.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Mängel der genannten Lösungen zu beseitigen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Schutzaüberzüge für

den Metallteil von Kombinationselektroden zu schaffen, die bei hohen Standzeiten einen für den praktischen Lichtbogenofenbetrieb ausreichenden Schutz der Elektrode gewährleisten und gleichzeitig einen energetisch günstigen Betrieb der Elektrode gestatten, ohne daß die mechanische Handhabung einschließlich der Ein- und Ausführung der Elektrode in den Elektroofen behindert ist.

Diese Aufgabe wird durch einen Schutzüberzug der eingangs genannten Art gelöst, welcher ferner dadurch gekennzeichnet ist, daß er aus einem Verbundmaterial aus einem Kohlenstoffanteil, der graphitische Strukturelemente enthält, und einem Anteil mit zumindest einer keramischen Komponente besteht.

In dem Verbundmaterial ist der Kohlenstoffanteil im allgemeinen in einer Menge von etwa 20 bis 80 Gew.-% enthalten, wobei die keramische Komponente den verbleibenden Rest der Beschichtung darstellt. Im Rahmen der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn das Kohlenstoffmaterial in einer Menge von 35 bis 60 Gew.-% vorliegt, wobei ein speziell günstiger Bereich etwa im Rahmen von 40 bis 55 Gew.-% liegt.

Neben dem Kohlenstoffmaterial und der keramischen Komponente kann das Verbundmaterial auch zusätzlich Bindemittel, Imprägnierungsmittel und ähnliche Hilfsstoffe enthalten, die im allgemeinen bis zu etwa 15 Gew.-% des Gesamtmaterials ausmachen können. Wenngleich solche zusätzliche Bindemittel, Imprägnierungsmittel und dergleichen nicht immer erforderlich sind, hat es sich je nach Wahl der Kohlenstoffkomponente und der keramischen Komponente doch häufig als zweckmäßig erwiesen, Bindemittel und Imprägnierungsmittel

in einer Menge von etwa 1 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtmaterial, vorzusehen. Die Binde- und Imprägnierungsmittel können dabei zum Erhalt eines dichteren, porenfreieren und besser zusammenhaltenden Materials einer Einzelkomponente, z. B. des Kohlenstoffmaterials, oder aber zum Zweck einer günstigen Verbindung zwischen der Kohlenstoffkomponente und der keramischen Komponente dienen. Als Bindemittel und Imprägnierungsmittel kommen beispielsweise solche in Frage, die herkömmlich bei der Herstellung von Elektrographiten ausgehend von Premiumkoksen dienen, wobei z. B. Peche, Teere, Teerpech, Phenolharze, etc. angeführt sein sollen.

Das Verbundmaterial kann jedoch auch unter Verwendung keramischer Komponenten gebildet sein, die zumindest teilweise selbst Bindeeigenschaften besitzen, z. B. bildsame, hochfeuerfeste Tone etc.

Im Rahmen der Erfindung ist es bevorzugt, wenn der Kohlenstoffanteil in dem Verbundmaterial graphitische Strukturelemente aufweist, die im allgemeinen etwa 25 bis 90 Gew.-% des Kohlenstoffanteils ausmachen. Im Regelfall werden günstige Ergebnisse dann erzielt, wenn der Anteil der graphitischen Strukturelemente in der Kohlenstoffkomponente im Bereich von 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Kohlenstoffkomponente, liegt.

Im Rahmen der Erfindung bestehen je nach den Anforderungen, denen die Elektrode bei der Elektrostahlerzeugung ausgesetzt ist, verschiedenartige Möglichkeiten der Wahl der Kohlenstoffkomponente. So können die graphitischen Strukturelemente sowohl aus Naturgraphit als auch aus Elektrographit oder auch

Gemischen hiervon gebildet sein. Die nichtgraphitischen Anteile der Kohlenstoffkomponente können von Anthrazit, Zechenkoks, Petrolkoks, Teerpechkoks, Ruß etc. herführen und daher kann die Kohlenstoffkomponente beispielsweise ein Gemisch aus Graphit unterschiedlicher Herkunft mit Anthrazit, Koksen unterschiedlicher Spezifikation etc. bilden.

Wird die Elektrode bei der Erzeugung von Elektrostahl besonders harten Bedingungen ausgesetzt, beispielsweise im HP- bzw. UHP-Bereich ist es im Regelfall bevorzugt, die gesamte Kohlenstoffkomponente aus Graphit auszubilden. Besonders günstige Ergebnisse werden dann erzielt, wenn der Graphit Naturgraphit darstellt. Bei Naturgraphit werden wiederum großschuppige Flinzgraphitqualitäten bevorzugt.

Bei Einsatz von natürlichem Graphit sind solche Qualitäten zu bevorzugen, die frei von niedrigschmelzenden Anteilen von Verunreinigungen oder solchen Zusatzstoffen sind, die bei Sauerstoffzutritt bei hohen Temperaturen gasförmige Produkte bilden oder abgeben können, z. B. Pyrit, bei hoher Temperatur zersetzbare Karbonate etc.

Es ist jedoch nicht unter allen Bedingungen notwendig, daß die Kohlenstoffkomponente graphitische Anteile enthält, so daß im Einzelfall das Kohlenstoffmaterial von solchen Elementen auch frei sein kann. Dies wird dann in Frage kommen, wenn die Elektrode bei der Elektrostahlerzeugung einem weniger rauen Betrieb ausgesetzt ist. Im allgemeinen können Standzeitverlängerungen, bessere Wärmeübergangswerte und auch geringere Schlackenanhaltungen dann erreicht werden, wenn höhere Anteile an Graphit in dem Verbundmaterial vorliegen.

250124 7

62 258/17

- 6 -

Dies kann zum einen über die Art der Kohlenstoffkomponente und andererseits über deren Menge mitgesteuert werden.

Besonders günstige Schutzüberzüge im Rahmen der Erfindung enthalten bevorzugt etwa 30 bis 50 Gew.-% graphitische Strukturlemente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundmaterials. Allerdings können, wie vorerwähnt, je nach Betriebsbedingungen, Art der Elektrode etc. häufig auch befriedigende Ergebnisse erhalten werden, wenn die Graphitanteile, bezogen auf das Verbundmaterial, außerhalb der angegebenen bevorzugten Grenzen liegen.

Die keramische Komponente kann im allgemeinen in einer Menge von etwa 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Verbundmaterials, vorliegen, wobei Mengen im Bereich von 40 bis 65 Gew.-% besonders günstige Ergebnisse gezeigt haben.

Im allgemeinen enthält das Verbundmaterial die Kohlenstoffkomponente sowie die keramische Komponente als Teilchenverbund, Faserverbund, Schichtverbund in homogener oder inhomogener Verteilung. Hierdurch kann im Regelfall eine keramische "Matrix" erreicht werden, in die der Kohlenstoffanteil in gezielter Verteilung eingebettet ist. Hierdurch ergänzen sich die Hochtemperatur-eigenschaften beider Komponenten in günstiger Weise, wodurch besonders überraschend hohe Standzeiten erreichbar sind. In Einzelfällen ist es allerdings auch möglich, bei der Herstellung des Verbundmaterials auf eine gezielte Inhomogenität der Einzelkomponenten innerhalb des Verbundmaterials hinzuarbeiten, wenngleich dies nur bei speziellen Anwendungszwecken in Frage kommt.

260124 7

- 7 -

Das erfindungsgemäß zu verwendende Verbundmaterial kann auf verschiedenartigste Weise hergestellt werden, wobei im Regelfall übliche Methodiken zur Herstellung von Verbundmaterialien unter Beachtung der Eigenheiten der Hochfeuerfest-, d. h. keramischen Komponenten und der Kohlenstoffkomponenten, anwendbar sind.

Eine typische Verfahrensweise zur Herstellung des Verbundmaterials besteht darin, daß die Ausgangsbestandteile, d. h. die Kohlenstoffkomponente sowie die keramische Komponente, gegebenenfalls unter Zufügung von Wasser und Bindemittel, vermischt, sodann verformt und dann gebrannt werden. Ein Zusatz von Wasser ist häufig günstig, da dies die Verknetung der Masse, bis sie ganz homogen ist, erleichtert.

Im Einzelfall kann sich je nach Art der Zufügung der keramischen Komponente sowie deren Menge auch eine Reifungsperiode anschließen, in der die Massen über Zeiträume von Stunden bis zu einigen Wochen, gegebenenfalls in einer Atmosphäre höherer Feuchtigkeit, sich selbst überlassen bleiben kann.

Nach der Vermischung, sowie gegebenenfalls der "Reifung", schließt sich im allgemeinen die Verformung des Materials an, die beispielsweise über Verpressung, Verstampfung oder auch Vergießen erfolgen kann. Im Rahmen der Erfindung ist es besonders bevorzugt, den Schutzüberzug in der Art von lösbar auf den Metallabschnitt der Kombinationselektrode aufsetzbaren Formstücken auszubilden. Als solche können beispielsweise Rohre, Rohrabschnitte, Ringe und deren Sektoren genannt werden. Diese einzelnen Formstücke können konstruktiv in spezieller Weise zum Erhalt einer besonders günstigen Abdeckung des

Metallschafes ausgebildet sein. Im Hinblick auf die konstruktive Ausbildung solcher lösbar aufgesetzter Formstücke wird auch auf die ältere deutsche Patentanmeldung der Anmelderin P 31 02 776.8 verwiesen, deren diesbezüglicher Inhalt hiermit als miteingeführt gelten soll.

Die Formgebung zu solchen, lösbar aufsetzbaren Formteilen kann auch durch spezielle Techniken erreicht werden, wobei hierbei eine Vibrationsformgebung und Strangpressung zusätzlich erwähnt werden sollen.

Im Rahmen der Erfindung ist es besonders bevorzugt, wenn das Verbundmaterial die Kohlenstoffpartikel in überwiegend anisotroper Ausrichtung enthält. Eine bevorzugte Orientierung in Längsrichtung ist durch folgende Verfahren möglich:

Strangpressen,  
kontinuierliche Vibration, isostatisches Pressen mit verschiebbarer Form, manuelle Verformung und Schleuderguß. Der Grundsatz von z. B. derart gefertigtem Verbundmaterial, das die Kohlenstoffpartikel überwiegend in Längsrichtung enthält, ergibt bei paralleler Ausrichtung zur Elektrodenachse hohe Oxidationsbeständigkeit, geringere Schlackenhaftungsneigung sowie gute Ablationseigenschaften.

Das erfindungsgemäß verwendete Verbundmaterial kann die Kohlenstoffpartikel aber auch in Querorientierung enthalten, was z. B. über Blockpressung, Stampfen, Plätschen, Kalt- und Heißisopressung, Vibration, Gießen und Spritzen erreicht wird. Besonders günstige Orientierungen, die zu erhöhter Wärmeleitfähigkeit des Formteils führen, werden durch Plätschen oder Vibration erzielt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besitzt das Verbundmaterial eine Wärmeleitfähigkeit von weniger als 210 kJ/mhK.

Das Brennen der Verbundmasse erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen bis zu 1600 °C, vorzugsweise 1200 bis 1400 °C, wobei bei etwa über 500 °C liegenden Brenn- und Sintertemperaturen auf die Vermeidung von Frischluftzufuhr bzw. Luftzirkulation im allgemeinen geachtet wird. Im Einzelfall kann das Brennen auch in mehreren Etappen vorgenommen werden, wobei einer Brennstufe bei niedriger Temperatur gegebenenfalls eine bei höheren Temperaturen nachfolgen kann. Beispielsweise werden bei Verbundmaterialien aus Graphit und MgO eine Vorbrennstufe im Bereich von 900 bis 1400 °C angewandt, der je nach mengenmäßigem Anteil von MgO ein Nachbrennen bei höherer Temperatur folgen kann. Im allgemeinen ist es wünschenswert, dem Brennvorgang eine Vortrocknungsstufe bei erheblich niedriger Temperatur zum Austrieb eventuell noch vorhandener Feuchtigkeit voranzuschalten und die Temperatur zur Erreichung des Brennens nur über längere Zeiträume zu steigern.

Die in dem erfindungsgemäß verwendeten Verbundmaterialien enthaltende keramische Komponente kann aus einem breiten Spektrum hochfeuerfester Verbindungen gewählt werden. Im allgemeinen handelt es sich um refraktäre Oxide, Karbide und Nitride sowie um Gemische hiervon. Beispilhaft können z. B. Kombinationen aus Oxiden oder Silikaten von Zr, Al oder Mg bzw. Nitride von Ti, Si, Bor-Verbindungen von Ti oder Zr oder Karbide von Si, Zr oder Ti genannt werden. Als keramische Komponente im erfindungsgemäß verwendeten Verbundmaterial haben sich insbesondere Schamotte, Ton, Kaoline, Silizium-

250124 7

62 258/17

- 10 -

dioxid, Sillimanit,  $Al_2O_3$ , MgO, Sinterdolomit, Magnesium-Chromoxid-Erz, Forsterit, Siliziumkarbid, Siliziumnitrid, Zirkonoxide, Zirkonsilikat, Titanoxid, silikathaltiges Aluminiumtitan, Spinellen und Gemische hiervon als günstig erwiesen. Besonders bevorzugt hierunter ist der Einsatz feuerfester Tone von MgO, Siliziumkarbid und -nitriden sowie silikathaltigen Aluminiumtitanaten.

Sofern es gewünscht ist, kann die keramische und/oder die Kohlenstoffkomponente zumindest teilweise in Faserform vorliegen, z. B. als Kaolinitfaser, Asbestfaser, Kohlenstofffaser, etc. Auch können den vorgenannten keramischen Komponenten Zusätze von Boroxiden und/oder hochfeuerfesten seltenen Edelmetallverbindungen zugefügt sein.

Die Kombination der keramischen Komponente sowie der Kohlenstoffkomponente nach Art und Menge sowie deren nachfolgende Verpressung und Sinterung wird bevorzugt derart gesteuert, daß das Verbundmaterial einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von weniger als  $15 \times 10^{-6}/K$  besitzt. Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Verbundmaterialien besitzen einen Wärmeausdehnungskoeffizienten im Bereich von  $(2 - 12) \cdot 10^{-6}/K$ . Durch die Einhaltung dieser Werte ist es im Regelfall auf einfache Weise möglich, die den Schutzelementen durch den Schmelzbetrieb zugeführte Wärme über das Kühlungssystem der Elektrode derart abzuführen, daß die Temperatur des Schutzüberzuges auf relativ niedrigen Werten gehalten werden kann, ohne daß es der Aufrechterhaltung hoher Kühlflüssigkeitsdrücke bedarf. Hierdurch sind besonders hohe Standzeiten der Schutzelemente erreichbar.

Es kann zweckmäßig sein, die Formteile derart auszulegen, daß der mit einem Wasserdruck von unter 8 bar gekühlte Kupferschaft bei einer Temperatur von unter 300 °C gehalten ist.

Die erfindungsgemäß verwendeten Materialien haben ihre besondere Anwendung als lösbar auf den Metallschaft der Elektrode aufsetzbare Formteile, die beispielsweise Rohre, Ringe, Segmente oder Sektoren hier vor darstellen können. Die Formteile liegen nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung auf der Elektrode auf bzw. sind hieran durch überdeckte Schraubverbindungen, Gewinde etc. aufgesetzt. Dabei ist es häufig besonders wichtig, daß zumindest der untere Teil des Metallschaftes der Elektrode, der in den Elektroofen eingeführt wird, vollständig durch die erfindungsgemäß verwendeten Materialien abgedeckt ist. Auch sollte der äußere Schutzbereich der Formteile von leicht schmelzbaren Stützelementen bzw. Abstandshaltern frei sein, da diese bevorzugte Strompfade bei an sich unerwünschten Verschiebungen des Lichtbogens darstellen, wodurch ein Aufschmelzen des Metallschaftes trotz nahezu vollständiger Abdeckung erfolgen kann.

Die erfindungsgemäß verwendeten Materialien haben ihre besondere Anwendung bei Kombinationselektroden, deren Metallschaft innen gekühlt ist. Die erfindungsgemäß verwendeten Materialien sind im Hinblick hierauf in spezieller Weise abgestimmt, da deren bevorzugter Bereich des Wärmeleitvermögens eine optimale Abführung der an den Schutzelementen auftretenden Wärme gestattet.

Im Rahmen der Erfindung werden auch die Formteile als solche z. B. als Schutzring, Rohr, Sektor oder Segment umfaßt, die

aus dem vorgeschlagenen Verbundmaterial gebildet sind. Daher bezieht sich die vorhergehende Beschreibung vollumfänglich auch auf solche Formteile, z. B. als Rohr, Ring oder Ringabschnitt.

Durch die Erfindung werden eine Reihe überraschender Vorteile erzielt. Die Schutzüberzüge weisen hohe Standzeit und dementsprechend überraschend niedrige Oxidationsanfälligkeit unter den Bedingungen des Lichtbogenofenbetriebs auf. Sie zeigen gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Druckbeständigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit des Verbundmaterials ermöglicht es ohne übermäßigen Druck der Kühlflüssigkeit bzw. übermäßige Kühlmittelumlaufgeschwindigkeiten, die Temperatur des Metallschaftes der Elektrode im gewünschten Bereich zu halten, der im allgemeinen unter etwa 500 °C liegt, ohne übermäßige Wärmeabfuhr aus dem Ofen durchzuführen. Selbst bei lang andauerndem Betrieb der Kombinationselektrode ergaben sich keine Probleme durch Metall- bzw. Schlackenanhäufungen, so daß die Elektroden ohne Schwierigkeit durch die Öffnungen des Elektrodendeckels ein- und ausgeführt werden können. Durch die Ausbildung des Schutzüberzuges in lösbar aufgesetzten Formteilen ergibt sich schließlich eine wartungs- und reparaturfreundliche Konstruktion.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. In den zugehörigen Zeichnungen zeigen:

Fig. 1: einen Abdeckungsring, der in seiner Innenseite Führungen zum Aufsetzen an dem Metallabschnitt der Kombinationselektrode aufweist;

Fig. 2: das Segment bzw. der Sektor eines Schutzringes, mit dem eine vollflächige Bedeckung des Metallschaftes durch Zusammenfügung mehrerer entsprechender Elemente erreicht werden kann. Diese können beispielsweise über ein nichtgezeigtes Innengewinde an der Elektrode befestigt sein.

Beispiel 1:

Es wurde eine Elektrode eingesetzt, deren oberer Abschnitt aus Kupfer bestand, das über ein System aus Vor- und Rücklaufkanal mit Wasser gekühlt wurde. An dem Kupferschaft war der untere Abschnitt aus Graphit über einen Graphitnippel angeschraubt.

Der in den Elektroofen eingeführte Teil des Kupferschaftes war durch 3 aufeinander aufliegende Ringe vollständig abgedeckt, deren unterster über ein Innengewinde mit dem unteren Teil des Kupferschaftes verschraubt war.

Jeweils 3 Elektroden wurden in einen 50 t-Ofen eingeführt, in dem als Einsatzgut stückiger Schrott befindlich war. Der Ofen wurde mit 3 Phasen mit einem maximalen Phasenstrom von 50 KA bei einer Spannung von 490 V betrieben.

Das die Schutzringe ausbildende Verbundmaterial war aus 49 Gew.-% Naturgraphit (aus Sri Lanka), 37 Gew.-% natürlichem Ton (einer Zusammensetzung von ca. 56 %  $\text{SiO}_2$ , 33 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,5 %  $\text{FeO}$ , 0,9 %  $\text{CaO} + \text{MgO}$ , 1,4 % Alkali, Rest Feuchtigkeit), 6 %  $\text{SiC}$  und Rest Quarzsand gebildet.

250124 7

62 258/17

- 14 -

Die Ausgangsmaterialien wurden trocken vermahlen und unter Zusetzung von Anmachwasser einige Stunden im Kollergang vermischt.

Hiernach wurde das Material bei Raumtemperatur eine Woche stehengelassen und sodann zu der gewünschten Ringform verpreßt. Die gefertigten Ringe wurden sodann zunächst bei ca. 110 bis 140 °C getrocknet und dann langsam in einem Muffelofen im Bereich von ca. 1370 °C gebrannt.

Die aus diesem Material gefertigten Ringe ergaben nach über 150 Cargen Edelstahl noch immer einen ausreichenden Schutz der Elektrode, deren Betrieb in störungsfreier Weise möglich war.

Beispiel 2:

Das Verbundmaterial wurde in analoger Weise durch Homogenisieren, Formen, Trocknen und Brennen der folgenden Ausgangsmaterialien hergestellt:

Bauxit	40 Gew.-%
Hohlkorund	11 Gew.-%
Geschmolzenes $Al_2O_3$	
Pechkoks	22 Gew.-%
Alabama-Graphit	27 Gew.-%

Beispiel 3:

Siliziumkarbid	71 Gew.-%
Elektrographit mit ca. 70 % Graphitstrukturelementen	25 Gew.-%
Rest Kohlenstoff (aus Bindemittel Feerpech)	

250124 7

62 258/17

- 15 -

Beispiel 4:

MgO (elektrogeschmolzen)	39 Gew.-%
Alabama-Graphit	20 Gew.-%
Anthrazit	31 Gew.-%
Rest Magnesiumoxid-Magnesiumchlorid als Bindemittel	

Beispiel 5:

Aluminumsilikat z. B. in Faserform ("Fiberfrax") Warenzeichen von The Carborundum Co., Niagara Falls, USA)	36 Gew.-%
Premium-Petrolkoks	57 Gew.-%
Phenol-Formaldehydharz	7 Gew.-%

Die homogenisierten Materialien wurden mit etwas Wasser aufgeschlämmt und hiernach vakuumverpreßt. Nach einer Trocknung während 2 Stunden im Bereich von 170 bis 190 °C wurde das Material im Bereich von 500 bis 600 °C gebrannt.

Beispiel 6:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39 Gew.-%
TiO <sub>2</sub>	28 Gew.-%
Kaolin	3 Gew.-%
Magnesiumsilikat	0,5 Gew.-%
Naturgraphit	11 Gew.-%
Rest Petrolkoks aus Kohlenstoff (aus Bindemittel Teerpech).	

250124 7

62 258/17

- 16 -

Die aus den obigen Zusammensetzungen in analoger Weise hergestellten Schutzringe ermöglichen einen störungsfreien Elektrodenbetrieb bei gleichzeitig erreichbaren hohen Standzeiten.

Vergleichsversuch:

Es wurde eine Elektrode gemäß US-PS 4,145,564 eingesetzt, bei der Schutzringe aus hochfeuerfesten Ton, mit einem niedrigen Eisenoxidgehalt, zur Verwendung kamen (Ton gemäß Beispiel 1).

Ein störungsfreier Elektrodenbetrieb konnte hiermit nicht erreicht werden. Bereits nach Herstellung von einigen Chargen ließ sich die Elektrode wegen starker Schlackenanhaltung nicht mehr aus dem Deckel des Elektroofens ausführen. Bei einem weiteren orientierenden Versuch wurde durch eine Wanderung des Lichtbogens der Metallschaft über die metallischen Abstandshalter und Aufhängungselemente aufgeschmolzen.

Erfindungsanspruch

1. Schutzüberzug aus temperaturbeständigen Materialien für den Metallteil von Kombinationselektroden für die Elektrostahlerzeugung, gekennzeichnet dadurch, daß er aus einem Verbundmaterial aus einem Kohlenstoffanteil, der graphitische Strukturelemente enthält, und einem Anteil mit zumindest einer keramischen Komponente besteht.
2. Schutzüberzug nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Kohlenstoffmaterial in einer Menge von etwa 20 bis 80 Gew.-% vorliegt und die keramische Komponente den verbleibenden Rest darstellt.
3. Schutzüberzug nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Kohlenstoffmaterial in einer Menge von 35 bis 60 Gew.-% die keramische Komponente in einer Menge von 40 bis 65 Gew.-% und Binde- und Imprägniermittel in einer Menge von 0 bis 15 Gew.-% enthalten sind.
4. Schutzüberzug nach Punkt 1, 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß der Kohlenstoffanteil 25 bis 90 Gew.-% graphitische Strukturelemente enthält, die aus Natur- und/oder Elektrographit bestehen, und daß die nicht-graphitischen Anteile des Kohlenstoffanteils aus Anthrazit, Zechenkoks, Teerpechkoks und/oder Petrolkoks gebildet sind.
5. Schutzüberzug nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der gesamte Kohlenstoffanteil des Verbundmaterials aus Graphit besteht.

6. Schutzüberzug nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Verbundmaterial die Kohlenstoffkomponente sowie die keramische Komponente als Teilchenverbund, Faserverbund, Schichtverbund in homogener oder inhomogener Verteilung erhält.
7. Schutzüberzug nach einem der Punkte 1, 2, 3, 5 oder 6, gekennzeichnet dadurch, daß das Verbundmaterial durch Vermischen der Ausgangsbestandteile gegebenenfalls unter Zufügung von Wasser und Bindemittel, Formen und Brennen unter Ausbildung einer Vorzugsrichtung der Kohlenstoffpartikeln erzeugt ist.
8. Schutzüberzug nach einem der Punkte 1, 2, 3, 5 oder 6, gekennzeichnet dadurch, daß die keramische Komponente unter Schamotte, Ton, Kaolinen, Siliziumdioxid, Silimanit,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ , Siliziumkarbid, Siliziumnitrid, Zirkonoxiden, Zirkonsilikat, Titanoxid, silikathaltigem Aluminiumtitanat, Spinellen und Gemischen hiervon ausgewählt ist, und/oder daß sie poröses Material umfaßt, das unter Kieselgur, Blähschamotte, Blähton, expandiertem Vermiculit, expandiertem Perlit, Hohlkugelkorund, Kieselgur und Gemischen hiervon ausgewählt ist.
9. Schutzüberzug nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß die keramische Komponente einen Zusatz von Boroxid und/oder hochfeuerfesten seltenen Erden umfaßt.
10. Schutzüberzug nach einem der Punkte 1, 2, 3, 5, 6 oder 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Verbundmaterial als Formteil ausgebildet ist, welches als Rohr, Ring oder Ringsektor vorliegt, das auf den Metallteil der Kombinationselektrode lösbar aufsetzbar ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

250124 7

FIG. 1

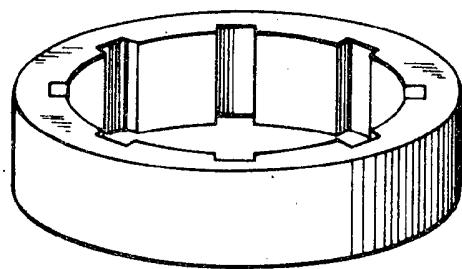
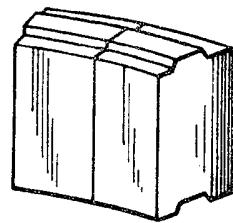


FIG. 2



22 APR 1983 \* 084633