(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) **205 428**

Int.Cl.³ 3(51) **C 04 B 41/24**
C 04 B 41/00
C 04 B 35/54

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 04 B/ 2405 021 (22) 07.06.82 (44) 28.12.83

(71) VEB ELEKTROKOHLE LICHTENBERG;DD;
(72) BURKHARD, GUENTER,DR. SC. TECHN.;KAEBISCH, MARTIN,DIPL.-PHYS.;
SCHELER, HERMANN,PROF. DR. RER. NAT. HABIL.;ROENSCH, EBERHARD,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;DD;
SCHULZ, WOLF-DIETER,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;RADEMACHER, OTTO,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;DD;
(73) siehe (72)
(74) VEB ELEKTROKOHLE LICHTENBERG ABT. FW/D 1130 BERLIN HERZBERGSTR. 128/139

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SCHUTZBESCHICHTETER GRAPHITELEKTRODEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung schutzbeschichteter Graphitelektroden, die in Lichtbogenöfen zur Erzeugung von Stahl eingesetzt werden. Die Schutzschicht wird erzeugt durch den Auftrag einer viskosen Masse — bestehend aus 100 Masseteilen Alkaliwasserglaslösung mit einem Molverhältnis SiO_2:Alkalioxid = 3:1 = 3,4:1 und einer SiO_2-Konzentration zwischen 20–25 Masse-%, 10–30 Masseteilen gut kristallinem Magnesiumhydroxid, 30–100 Masseteilen Sand ud 130–200 Masseteilen Aluminiumpulver. Anschließend wird die beschichtete Elektrode einer Temperatur von 1050–1150K ausgesetzt. Die so erzeugte Schutzschicht besitzt eine gute Haftfähigkeit und Gasdichte.

Verfahren zur Herstellung schutzbeschichteter Graphitelektroden

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft schutzbeschichtete Graphitelektroden, die in Lichtbogenöfen zur Erzeugung von Stahl eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Elektroden aus Kohlenstoffwerkstoff, insbesondere aus Graphit erreichen im Lichtbogenofenbetrieb Temperaturen bis 2800 K, außerhalb des eigentlichen Ofengefäßes erwärmen sie sich auf ca. 700-1300 K. Unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs setzt bei ungefähr 700 K die Oxydation des Graphits ein, was zu einem Abbrand der Elektrode und damit zu einem Materialverlust durch vorzeitigen Verbrauch der Elektrode führt.
Es hat zahlreiche Versuche gegeben, den Nachteil des Abbrandes durch Oxydation des Graphits, an den Elektroden zu beeinflussen. Ein besonderer Beitrag zur Senkung des Abbrandes wurde durch den Einsatz schutzbeschichteter Graphitelektroden geleistet. Es wurden deshalb in der Vergangenheit eine Reihe von Schutzbeschichtungen für Graphitelektroden vorgeschlagen, die die Elektrode während des Betriebes wenigstens solange vor Oxydation schützen sollen, bis die Grenzen der Temperaturbeständigkeit der Schicht erreicht sind, die stets erheblich unter der des Graphits liegt.

-7 JUN 1982*014590

Die vorgeschlagenen Schichten lassen sich in drei Gruppen einteilen:

a) Schutzschichten aus Karbiden, insbesondere Siliziumkarbid sowie Karbide und Silizide des Titans und des Chroms.

b) Metallüberzüge aus den verschiedensten Metallen, z.T. in Verbindung mit Hartstoffen, wie feuerfeste Oxide, Nitride, Carbide und Boride.

c) Schutzschichten aus vorgefertigten Streifen oder Formstücken aus einer Flußmittelgrundmasse mit feuerfesten Füllstoffen, die auf die Oberfläche der vom Betrieb her heißen Elektrode aufgebracht werden.

Schutzschichten der Gruppe a weisen im allgemeinen eine gute Temperaturbeständigkeit auf, sind aber teuer, schwierig haltbar aufzubringen und haben einen spezifischen Widerstand, der zumeist über dem des Graphits liegt. Ihr entscheidender Nachteil besteht in ihrem gegenüber Graphit höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Infolge des betriebsmäßigen schroffen Temperaturwechsels bei der Herausnahme der heißen Elektroden aus dem Ofenraum, die im Schmelzbetrieb stündlich mehrfach erfolgt, kühlt die Oberfläche der Elektrode schneller als ihr Inneres ab. Wegen des hohen Ausdehnungskoeffizienten kontrahiert sich die Schutzschicht stärker als der Graphitwerkstoff, reißt und platzt ab.

Das gleiche Problem besteht auch bei den Metallschichten der Gruppe b, soweit sie ihre Schutzwirkung im festen Zustand ausüben. Auch sie lösen sich infolge der thermisch induzierten Spannungen bei Abkühlung ab. Einige von ihnen weisen auch keine hinreichende Gasdichtheit auf. Eine Ausnahme bieten hierbei Schutzschichten auf Aluminiumgrundlagen, die wegen des niedrigen Schmelzpunktes von Aluminium den Oxydationsschutz im flüssigen Zustand bewirken. Es sind jedoch besondere Maßnahmen erforderlich, um das Abperlen der flüssigen Schicht zu verhindern.

Dazu muß eine Matrix aus Aluminiumoxid und in gesonderten Schichten zugesetzten Hartstoffen aufgebaut werden, so daß die Gesamtschicht in mehreren Einzelschichten durch Metall-

spritzen und Bestreichen mit Suspensionen aufgetragen und mehrfach mittels eines stromstarken Lichtbogens eingebrannt wird. Das Verfahren ist sehr zeit- und energieaufwendig.

Den Schutzschichten der Gruppe c haftet der entscheidende Nachteil an, daß sie nicht oder nur sehr schlecht elektrisch leitend sind. Damit ist es unmöglich, derart beschichtete Elektroden in den Spannbacken der Elektrodenhalter, über die der Strom zugeführt wird, aufzunehmen. Deshalb können die Elektroden nicht beschichtet angeliefert werden. Ihre Beschichtung ist erst während des Betriebes und nur in dem Oberflächenbereich möglich, der außerhalb der Spannzonen liegt.

Zur Vermeidung der dargestellten Nachteile müßte eine Schutzschicht für Graphitelektroden neben der selbstverständlichen Bedingung des Oxydationsschutzes bis zu möglichst hohen Temperaturen folgende Anforderungen erfüllen:

- annähernd gleiche thermische Ausdehnung wie Graphit
- annähernd gleicher oder niedrigerer spezifischer Widerstand wie Graphit
- gute Haftfähigkeit auf Graphit
- einfache zeit- und energiesparende Herstellbarkeit der Schutzschicht
- billige Ausgangsstoffe für ihre Herstellung

Schutzschichten mit diesen Eigenschaften sind bisher nicht bekannt geworden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die zeit-, kosten- und energiesparende Herstellung schutzbeschichteter Graphitelektroden, die einen ausreichenden Schutz gegen Oxydation und schroffen Temperaturwechsel im Lichtbogenofenbetrieb aufweisen.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung schutzbeschichteter Graphitelektroden zu schaffen, bei dem die Graphitelektrode mit einer viskosen Masse behandelt wird, die eine Schutzschicht erzeugt, die die in ihrem strukturellen Aufbau für den Oxydationsschutz von Graphitelektroden notwendigen physikalischen Eigenschaften gewährleistet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine Mischung aus 100 Masseteilen Alkaliwasserglaslösung mit einem Molverhältnis SiO_2 : Alkalioxyd = 3 : 1 bis 3.4 : 1 und einer SiO_2 - Konzentration zwischen 20 - 25 Masse %, 10 - 30 Masseteilen gut kristallinem Magnesiumhydroxid, 30 - 100 Masseteilen Sand der Korngröße < 0.2 mm und 130 - 200 Masseteilen Aluminiumpulver der mittleren Korngröße < 100 µm auf die Graphitelektroden aufgetragen und einer Temperatur von 1050-1150 K ausgesetzt wird. Die Mischung wird zweckmäßigerweise durch 2 - 3 stündiges Dispergieren des Magnesiumhydroxids in Alkaliwasserglaslösung und anschließendes Einmischen von Sand und Aluminiumpulver hergestellt. Die entsprechende viskose Masse wird durch Streichen oder Spachteln auf die Elektrode in einer Schichtdicke von mindestens 0.5 mm aufgetragen und nach Lufttrocknung einer Temperaturbehandlung von 1050 - 1150 K ausgesetzt wird.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Aus den Bestandteilen

100 g Natronwasserglaslösung
Molverhältnis $SiO_2 : Na_2O = 3 : 1$
SiO_2 - Konzentration 25 Masse %
20 g gut kristallines $Mg(OH)_2$
30 g Sand Korngröße < 0.5 mm
136g Aluminiumpulver $< 100\ \mu m$

wird eine viskose Masse hergestellt, indem die Natronwasserglaslösung und das $Mg(OH)_2$ in einer Kugelmühle 3 Stunden dispergiert werden. Nach Zugabe des Sandes und des Aluminiumpulvers wird weiter 1 Stunde in der Kugelmühle gemischt. Die entstehende viskose Masse wird mittels Spachtel in einer Schichtdicke von 1 mm auf die Graphitelektrode aufgetragen. Nach Lufttrocknung wird die Schicht einer Temperatur von 1050 K ausgesetzt.

Es hat sich gezeigt, daß die spezielle, erfindungsgemäße Zusammensetzung der Beschichtungsmasse im Zusammenhang mit der gezielten Temperaturbehandlung bei 1050 - 1150 K zur Ausbildung von Aluminiumbrücken in der Schicht führt, die bewirken daß der gleiche spezifische Widerstand und gleiche thermische Ausdehnungskoeffizient wie der des Graphits entsteht, was zu einer guten Haftfähigkeit und Gasdichte auf der Graphitelektrode führt.

So hergestellte Graphitelektroden sind bis zu Temperaturen von etwa 1500 K vor Oxydation durch Luftsauerstoff geschützt.

Beispiel 2

In 100 g Kaliwasserglaslösung

Molverhältnis $SiO_2 : K_2O = 3.4 : 1$

SiO_2 - Konzentration 20 Masse %

werden 25 g gut kristallines $Mg(OH)_2$ etwa 3 Stunden in einer Kugelmühle dispergiert. Nach Zusatz von 95 g Sand und 200 g Aluminiumpulver wird die Masse nochmals 1 Stunde in der Kugelmühle gemischt.

Anschließend erfolgt der Auftrag der viskosen Masse auf die Graphitelektroden in einer Schichtdicke von ca 1 mm. Nach Lufttrocknung wird die Schicht einer Temperatur von 1150 K ausgesetzt.
Danach erfolgt Einsatz im Lichtbogenofen in bekannter Weise.

Erfindungsansprüche

Punkt 1

Verfahren zur Herstellung schutzbeschichteter Graphitelektroden mit silicatischen Anstrichstoffen auf der Basis wässriger Alkalisilicatlösungen gekennzeichnet dadurch, daß eine Mischung aus 100 Masseteilen Alkaliwasserglaslösung mit einem Molverhältnis SiO_2 : Alkalioxid = 3 : 1 bis 3.4 : 1 und einer SiO_2 - Konzentration zwischen 20 - 25 Masse %, 10 - 30 Masseteilen gut kristallinem Magnesiumhydroxid, 30 - 100 Masseteilen Sand der Korngröße < 0.2 mm und 130 - 200 Masseteilen Aluminiumpulver der mittleren Korngröße $< 100\ \mu m$ auf die Graphitelektroden aufgetragen und einer Temperatur von 1050 - 1150 K ausgesetzt wird.

Punkt 2

Verfahren zur Herstellung schutzbeschichteter Graphitelektroden nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung durch 2 - 3 stündiges Dispergieren des Magnesiumhydroxids in Alkaliwasserglaslösung und anschließendes Einmischen von Sand und Aluminiumpulver hergestellt wird.