

(19)



(11)

EP 1 620 690 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.08.2007 Patentblatt 2007/32

(51) Int Cl.:
F27D 21/00 ^(2006.01) **F27D 1/00** ^(2006.01)
F27D 21/04 ^(2006.01) **B22D 1/00** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04731822.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2004/004933

(22) Anmeldetag: **08.05.2004**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/099694 (18.11.2004 Gazette 2004/47)

(54) **FEUERFESTES BAUTEIL AUS KERAMIKMATERIAL**

REFRACTORY COMPONENT CONSISTING OF A CERAMIC MATERIAL

COMPOSANT REFRACTAIRE EN MATERIAU CERAMIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **08.05.2003 DE 10320821**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.02.2006 Patentblatt 2006/05

(73) Patentinhaber: **Saveway GmbH & Co. KG**
98704 Langewiesen (DE)

(72) Erfinder:
• **ANEZIRIS, Christos**
09599 Freiberg (DE)
• **HOPF, Manfred**
98666 Einsiedel/Masserberg (DE)

• **MAIER, H.R.**
52076 Aachen (DE)
• **MELZER, Dieter**
09599 Freiberg/OT Zug (DE)

(74) Vertreter: **Elbertzhagen, Otto et al**
Gadderbaumer Strasse 14
D-33602 Bielefeld (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 348 503 AT-B- 386 072
DE-A- 3 503 221 DE-A- 4 120 205
US-A- 4 481 809

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 009, Nr. 038**
(M-358), 19. Februar 1985 (1985-02-19) & JP 59
179264 A (SHIN NIPPON SEITETSU KK), 11.
Oktober 1984 (1984-10-11)

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

EP 1 620 690 B1

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Schutz von aus Keramikmaterial bestehenden feuerfesten Bauteilen für metallurgische und nicht metallurgische Schmelz- und Behandlungseinrichtungen gegen eine Penetration der Schlacke oder Schmelze und gegen ein Ansetzen der Schlacke an der zur Schmelze in angeordneten Kontaktseite des Keramikmaterials. An dieser Seite des Keramikmaterials bildet sich eine die Schmelze kontaktierende Grenzschicht aus, welche aufgrund ihres mit zunehmender Temperatur abnehmenden spezifischen Widerstandes bei Betriebstemperatur elektrisch leitfähig wird. Hierbei wird in dem Keramikmaterial zumindest eine Elektrode angeordnet, an die im Betriebsfall ein von der Schmelze verschiedenes elektrisches Potential angelegt wird.

[0002] Bei den genannten Bauteilen handelt es sich um Spülsteine, Auslaufdüsen, Tauchausgüsse, ferner um Bauelemente zur Auskleidung von Aggregaten oder um feuerfeste Zustellungen in Gestalt flächiger Wände oder Wandteile. All diese Bauteile werden bei metallurgischen oder nicht metallurgischen Schmelz- und Behandlungseinrichtungen eingesetzt.

STAND DER TECHNIK

[0003] Es ist bekannt, daß das Keramikmaterial dieser Bauteile einen spezifischen elektrischen Widerstand hat, welcher sich von der Raumtemperatur bis zur Betriebstemperatur von ca. 1.600° C hin um mehrere Zehnerpotenzen gemäß einer degressiv abfallenden Kurve verringert. In der Einbau- und Betriebslage eines feuerfesten keramischen Bauteils findet eine entsprechende Temperaturerhöhung im Bereich derjenigen Grenzschicht statt, welche die Schmelze kontaktiert. So tritt im Bereich dieser Grenzschicht bei der Betriebstemperatur eine gewisse elektrische Leitfähigkeit ein, die zwar nicht mit der Leitfähigkeit von Metall zu vergleichen ist, aber doch beispielsweise für elektrische Meßzwecke, um die Standzeit des feuerfesten Bauteils überwachen zu können, genutzt werden kann, vergl. DE 41 20 205 A1.

[0004] Des weiteren ist es grundsätzlich bekannt, die Benetzungseigenschaften von Keramikmaterial, aus dem feuerfeste Bauteile hergestellt werden, durch Anlegen eines elektrischen Potentials beeinflussen zu können. Dazu können bereits geringe elektrische Spannungen in der Größenordnung von wenigen Volt ausreichen, was in Versuchsaufbauten ermittelt worden ist, vergl. DE-Z DKG 79 (2002) No. 3, S. E 47 - E 50. An kleinen Versuchsproben hat man festgestellt, mit dem Anlegen eines Potentials an das Keramikmaterial dringe an der Kontaktseite Schmelzenschlacke weit weniger in offene Poren oder feine Kanäle ein, als es beim Fehlen eines solchen Potentials der Fall sei. Dieser Effekt wird der Elektroneneinspeisung bzw. der Elektrophorese zugeschrie-

ben. Für die praktische Anwendung reicht es jedoch nicht aus, den genannten Effekt auf einer punktuellen, also eng umgrenzten Fläche zu erzielen, vielmehr sind die in Rede stehenden feuerfesten Bauteile möglichst über ihre gesamte Kontaktfläche hinweg gegen eine Penetration durch die Schmelzenschlacke und gegebenenfalls auch durch die Schmelze zu schützen.

[0005] Aus dem Dokument US 2003/0006022 A1 ist es bekannt, zwischen einer Auslaufdüse eines metallurgischen Gefäßes, die aus einem bei Betriebstemperatur elektrisch gut leitenden feuerfesten Material besteht, und einer Stahl-schmelze in dem Gefäß einen elektrischen Strom fließen zu lassen, um zu verhindern, daß Metalloxyde aus der Stahlschmelze sich an der inneren Wandung der Auslaufdüse ablagern.

[0006] Aus dem Dokument WO 86/06307 ist es in ähnlicher Weise bekannt, die Wandungen eines metallurgischen Gefäßes gegen Ablagerungen aus der Schmelze zu schützen, indem eine elektrische Spannung zwischen der Schmelze und den Wandungen des Gefäßes angelegt wird. Ziel dieser Maßnahme ist, einen elektrochemischen Vorgang auszulösen, der auf der Bewegung von Elektronen und von positiv oder negativ geladenen Ionen beruht, wodurch ein stabilisierter, kontinuierlicher elektrischer Strom aufrechterhalten wird, der insbesondere die Ablagerung von Aluminiumoxyden an der feuerfesten Gefäßwandung verhindern soll.

DIE ERFINDUNG

[0007] Dem alleinigen Anlegen eines Potentials an das Keramikmaterial eines feuerfesten Bauteils zur Erzielung einer Potentialdifferenz zur Metallschmelze hin steht an sich die zuvor erörterte Leitfähigkeit des Keramikmaterials im Bereich der die Schmelze kontaktierenden Grenzschicht bei der Betriebstemperatur entgegen. Denn es müßte zwischen der Schmelze und dem Keramikmaterial ein elektrischer Kurzschluß entstehen, aufgrund dessen sich ein elektrisches Feld zwischen dem Keramikmaterial und der Schmelze nicht aufbauen kann. Es zeigt sich jedoch, daß gerade bei der Betriebstemperatur des Keramikmaterials im Betriebsfall bei einer Spannungsdifferenz zur Schmelze hin kein elektrischer Strom oder nur ein vernachlässigbarer, sehr geringer Leckstrom fließt, der darauf schließen läßt, daß sich das Keramikmaterial insbesondere in der äußeren Zone der die Schmelze kontaktierenden Grenzschicht nach Art eines Dielektrikums verhält. Dies ermöglicht es, auch über eine größere Schmelzen-Kontakt-fläche des Keramikmaterials hinweg einen solchen Schutzeffekt zu erzielen, wie er bislang mittels anderer Wirkmechanismen nur an kleinen Proben nachgewiesen wurde, sofern nur ein großflächiges elektrisches Feld mit entsprechender Potentialverteilung aufgebaut werden kann.

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Schutz von aus Keramikmaterial bestehenden feuerfesten Bauteilen der eingangs genannten Art zu schaffen, bei dem die absolut gesehen geringe

elektrische Leitfähigkeit der die Schmelze kontaktierenden Grenzschicht des Keramikmaterials durch das angelegte elektrische Potential lediglich physikalisch verändert wird.

[0009] Diese Aufgabe wird durch die Gesamtheit der Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

[0010] Die vorliegende Erfindung nutzt die elektrische Polarisierbarkeit, nämlich den Dipolcharakter, des keramischen Feuerfestmaterials aus, um die Benetzungseigenschaften über eine größere Fläche der Kontaktseite hinweg so zu beeinflussen, daß an dieser Fläche eine Penetration durch die Schmelzenschlacke oder die Schmelze weitestgehend oder völlig unterbunden ist. Feuerfestmaterialien bestehen zum Großteil aus Verbindungen, wie Metalloxyden, Metallcarbiden, Siliciumoxyden oder dergleichen, welche Moleküle aufweisen, die in einem elektrischen Feld polarisiert werden können. Dieser Effekt tritt vor allem dann ein, wenn das Keramikmaterial eine solche Temperatur hat, bei der sich zum einen auf der Basis seiner elektrischen Leitfähigkeit ein elektrisches Potential auf eine größere Fläche verteilen läßt und zum anderen die festen Gitterstrukturen des Keramikmaterials aufweichen und eine gezielte Ausrichtung, nämlich eine Polarisierung der Moleküle zulassen. Das elektrische Feld in der heißesten Zone der Grenzschicht des Keramikmaterials, also unmittelbar an der Kontaktfläche zur Schmelze hin, richtet die Moleküle des Feuerfestmaterials gleichsinnig aus und beeinflußt über Coulombsche Anziehungs- und Abstoßungskräfte den Benetzungswinkel zwischen dem feuerfesten Keramikmaterial und der Schmelze und/oder der Schlacke.

[0011] Des weiteren bietet sich der Vorteil, die aus einem Material, wie Draht, bestehenden Elektroden, zur Anlegung des Potentials nicht bis zu der von der Schmelze kontaktierten Seite des Bauteils hin einbringen zu müssen. Vielmehr können die eingebetteten Elektroden von der Kontaktseite des Bauteils aus gesehen zurückliegend im Keramikmaterial enden, wichtig ist nur, daß sie bis an den Bereich der Grenzschicht des Keramikmaterials heranreichen, der bei der Betriebstemperatur elektrisch leitend wird. Das Einbringen der Elektroden in den im Betriebsfall weniger stark erhitzten Bereich des Keramikmaterials ist nicht problematisch, weil die daraus hergestellten Bauteile senkrecht zu der die Schmelze kontaktierenden Seite eine ausreichende Dicke aufweisen und die Grenzschicht in Bezug auf diese Dicke relativ dünn ist. Von besonderer Bedeutung ist die Erstreckung der wenigstens einer Elektrode in einer Fläche, die möglichst der Kontur des zugeordneten Abschnitts der Schmelzen-Kontaktfläche folgt. Ein äquidistanter Verlauf der Elektrode in Bezug auf die Schmelzen-Kontaktfläche kann angestrebt werden, ist jedoch nicht zwingend erforderlich.

[0012] Mit der Erfindung läßt sich in der Praxis das äußerst lästige Ansetzen von Schlacken und Metall-Schlacken-Gemischen an keramischen Bauteilen der in Rede stehenden Art vermeiden oder doch deutlich verringern. So können auch Funktionsöffnungen in den Bau-

teilen, wie die Poren, Kanäle oder Spalte von Spülsteinen, die Gleitspalte von Schieberverschlüssen und dergleichen offengehalten werden, auch das Zusetzen von Rinnenkanälen kann auf die genannte Weise unterbunden werden. Insgesamt können die Infiltration und das Clogging gezielt beeinflusst werden, damit ist ebenfalls eine Steuerung des Korrosionsverhaltens des Keramikmaterials möglich.

[0013] Vorteilhafte Ausgestaltungsmerkmale der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

ERLÄUTERUNG DER ERFINDUNG

[0014] Die Erfindung wird nachfolgend anhand zweier Abbildungen noch näher erläutert. Die Abbildung 1 zeigt einen schematischen Schnitt durch das Keramikmaterial eines feuerfesten Bauteils im Bereich der Kontaktseite, die an die Schmelze angrenzt, ergänzt durch einen vergrößerten Einzelteil. Die Abbildung 2 zeigt in ähnlicher Darstellung einen schematischen Schnitt durch das Keramikmaterial eines feuerfesten Bauteils mit einer anderen Elektrodenanordnung.

[0015] Abbildung 1 zeigt in der Darstellung rechts oben im einzelnen einen Schnitt durch das Keramikmaterial eines feuerfesten Bauteils im Bereich einer Pore oder eines Spaltes, wobei diese Öffnung von der an der Kontaktfläche des Keramikmaterials anliegenden Schmelze überbrückt ist. Die gesamte zur Schmelze hin liegende Seite des Keramikmaterials wird als Kontaktseite bezeichnet, welche die Kontaktfläche aufweist, die unmittelbar in Berührung mit der Schmelze steht. Zum Innern des Keramikmaterials hin schließt an dessen Kontaktfläche eine Grenzschicht an, in der sich mit einem vernachlässigbaren Abschlag diejenige Temperatur einstellt, welche die Schmelze aufweist. Von der Kontaktfläche weg bzw. von der Grenzschicht zum Innern hin wird das Keramikmaterial im Betriebsfall kühler, folglich nimmt entsprechend der elektrische Widerstand zum Innern des Keramikmaterials hin zu, wodurch in einigem Abstand von der Grenzschicht das Keramikmaterial bei der sich dort einstellenden Betriebstemperatur praktisch nicht mehr elektrisch leitend ist.

[0016] Es kommt auf diejenige Grenzschicht des Keramikmaterials an, in welcher in Richtung zur Schmelze hin temperaturbedingt die elektrische Leitfähigkeit beginnt. Bis dorthin sind Elektroden in das Keramikmaterial eingeführt, die in einem Abstand vor der Schmelzen-Kontaktfläche im Keramikmaterial enden. Die Elektroden sind so ausgeführt, daß sie einen möglichst gleichen Abstand zu dieser Kontaktfläche haben, weil der Bereich der Grenzschicht des Keramikmaterials zwischen den Elektroden und der Kontaktfläche unter der Wirkung eines elektrischen Feldes sich in zwei Zonen aufgliedern soll, in denen unterschiedliche physikalische Effekte erzielt und genutzt werden.

[0017] Die Elektroden können dazu in Gestalt eines Netzwerks ausgebildet sein, wie es in Abbildung 2 dargestellt ist. Andererseits können die Elektroden auch

durch eine leitfähige Materialkomponente gebildet sein, die in das Keramikmaterial integriert ist. Man spricht in diesem Fall von dotierten Keramikmaterialien, wobei die Leitfähigkeit durch Kohlenstoff- oder Zirkonoxydeinlagerungen herbeigeführt werden kann. Letztlich können die Elektroden in einer Mehr- oder Vielzahl auch so in das Keramikmaterial eingebettet sein, daß deren Endabschnitte im Keramikmaterial zur Kontaktfläche bzw. zur Schmelze hin ausgerichtet sind und die Enden dieser Endabschnitte einen vorzugsweise gleichen Abstand zu der Schmelzen-Kontaktfläche haben.

[0018] Zwischen den Elektroden und der Schmelze wird eine elektrische Spannung angelegt, wodurch sich zwischen den Elektroden oder den Elektrodenenden und der Schmelze in der Grenzschicht des Keramikmaterials ein elektrisches Feld ausbildet. Die besondere Gestaltung der Elektroden oder die Dichte der Elektrodenenden soll eine möglichst großflächige Verbreitung des elektrischen Feldes sicherstellen. Deshalb kommt es in einer ersten inneren, von der Schmelze abliegenden Zone der Grenzschicht des Keramikmaterials darauf an, eine gute Potentialverteilung zu erzielen. Hierfür ist die elektrische Leitfähigkeit bei der sich einstellenden Betriebstemperatur des Keramikmaterials in der genannten inneren Zone der Grenzschicht maßgebend.

[0019] Unter der Einwirkung des elektrischen Feldes findet in der äußeren, zur Schmelze hin liegenden Zone der Grenzschicht des Keramikmaterials eine Polarisierung der Moleküle statt. Bei dem dargestellten Feuerfestmaterial handelt es sich um Siliciumdioxid SiO_2 , dessen Moleküle sich in der äußeren Zone der Grenzschicht des Keramikmaterials so ausrichten, wie es in der vergrößerten Darstellung links unten in der Zeichnung wiedergegeben ist. Hier sind die beiden an das Si-Atom angelagerten Sauerstoffatome, die einen Winkel von 90° zueinander haben, zur Schmelzen-Kontaktfläche des Keramikmaterials hin gedreht. Durch die sich ändernden Coulombschen Kräfte wird der angedeutete Benetzungswinkel der Schmelze vergrößert sowie dementsprechend die Benetzbarkeit und die Penetration des Keramikmaterials vermindert. Zudem ist die elektrische Leitfähigkeit des Keramikmaterials in der äußeren Zone der Grenzschicht zur Schmelze hin vermindert.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schutz von aus Keramikmaterial bestehenden feuerfesten Bauteilen für metallurgische und nicht metallurgische Schmelz- und Behandlungseinrichtungen gegen eine Penetration der Schlacke oder Schmelze und gegen ein Ansetzen der Schlacke an der zur Schmelze hin angeordneten Kontaktseite des Keramikmaterials, an der sich eine die Schmelze kontaktierende Grenzschicht ausbildet, welche aufgrund ihres mit zunehmender Temperatur abnehmenden spezifischen Widerstandes bei der Betriebstemperatur elektrisch leitfähig wird,

wobei in dem Keramikmaterial zumindest eine Elektrode angeordnet wird, an die im Betriebsfall ein von der Schmelze verschiedenes elektrisches Potential angelegt wird,

wobei

die Elektrode im Grenzbereich zwischen der leitfähigen Grenzschicht und dem sich daran anschließenden Bereich des Keramikmaterials in einer Fläche sich erstreckend sowie zumindest entlang einem Abschnitt der Schmelzen-Kontaktfläche mit einem Abstand zu dieser hin verlaufend angeordnet wird und im Betriebsfall zwischen der Elektrode und der Schmelze ein die Grenzschicht des Keramikmaterials durchsetzendes elektrisches Feld ohne Fließen eines elektrischen Stromes in der Weise gebildet wird, daß sich in dieser Grenzschicht das Keramikmaterial nach Art eines Dielektrikums verhält und unter der Einwirkung des elektrischen Feldes eine Polarisierung der Moleküle in der zur Schmelze hin liegenden äußeren Zone der Grenzschicht des Keramikmaterials erzeugt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß als Keramikmaterial ein Siliciumdioxid (SiO_2) verwendet wird und die Sauerstoffatome der Moleküle dieses Materials unter Einwirkung des elektrischen Feldes zur Schmelzen-Kontaktfläche hin gedreht werden.

Claims

1. Method for protecting refractory components consisting of a ceramic material for metallurgical and non-metallurgical melting and treatment devices against penetration of slag or melt and against depositing of the slag on the contact side of the ceramic material facing the melt, on which contact side a boundary layer in contact with the melt is formed which becomes electrically conductive at the operating temperature on account of its specific resistance decreasing with increasing temperature, wherein at least one electrode is arranged in the ceramic material, to which an electric potential differing from the melt is supplied during operation, wherein

the electrode is arranged so as to extend in the boundary region between the conductive boundary layer and the region of the ceramic material connecting thereto in an area and also so as to run at least along one section of the melt contact surface at a distance from this, and, during operation, an electric field passing through the boundary layer of the ceramic material is formed without the flow of an electric current in such a way that the ceramic material behaves in the manner of a dielectric in this boundary layer and, under the influence of the electric field, a

polarisation of the molecules is produced in the outer zone of the boundary layer of the ceramic material facing the melt.

2. Method according to claim 1, 5
characterised in that
 a silicon dioxide (SiO_2) is used as a ceramic material
 and the oxygen atoms of the molecules of this material
 are rotated under the influence of the electric
 field towards the melt contact surface. 10

Revendications

1. Procédé pour la protection de composants réfractaires, 15
 consistant en un matériau céramique, pour des
 installations métallurgiques et non métallurgiques de
 fonderie et de traitement, contre la pénétration du
 laitier sur la face de contact du matériau céramique 20
 orientée vers la matière en fusion, sur laquelle se
 forme une couche limite entrant en contact avec la
 matière en fusion, laquelle couche, à la température
 de service, devient conductrice d'électricité en raison 25
 de sa résistance spécifique qui diminue en fonction
 de l'élévation de la température, au moins une
 électrode étant agencée, à laquelle, en service, est
 appliqué un potentiel électrique différent de la matière 30
 en fusion, dans lequel l'électrode s'étend, en
 une surface, dans la zone limite entre la couche limite
 conductrice d'électricité et la zone du matériau céramique 35
 y faisant suite, et est agencée au moins le
 long d'une section de la surface de contact de la
 masse en fusion, à un intervalle de celle-ci, et dans
 lequel, en service, est formé, entre l'électrode et la 40
 matière en fusion, un champ électrique sans écoulement
 d'un courant électrique, de sorte que le matériau
 céramique se comporte, dans cette couche limite,
 à la manière d'un diélectrique, et qu'une polarisation 45
 des molécules est générée, sous l'effet du
 champ électrique, dans la zone extérieure, orientée
 vers la matière en fusion, de la couche limite du matériau 50
 céramique.
2. Procédé selon la revendication 1, 45
caractérisé en ce que,
 comme matériau céramique, est utilisé un oxyde de
 silicium (SiO_2) et que les atomes d'oxygène des molécules 50
 de ce matériau sont orientés vers la surface
 de contact de la matière en fusion, sous l'effet du
 champ électrique.

55

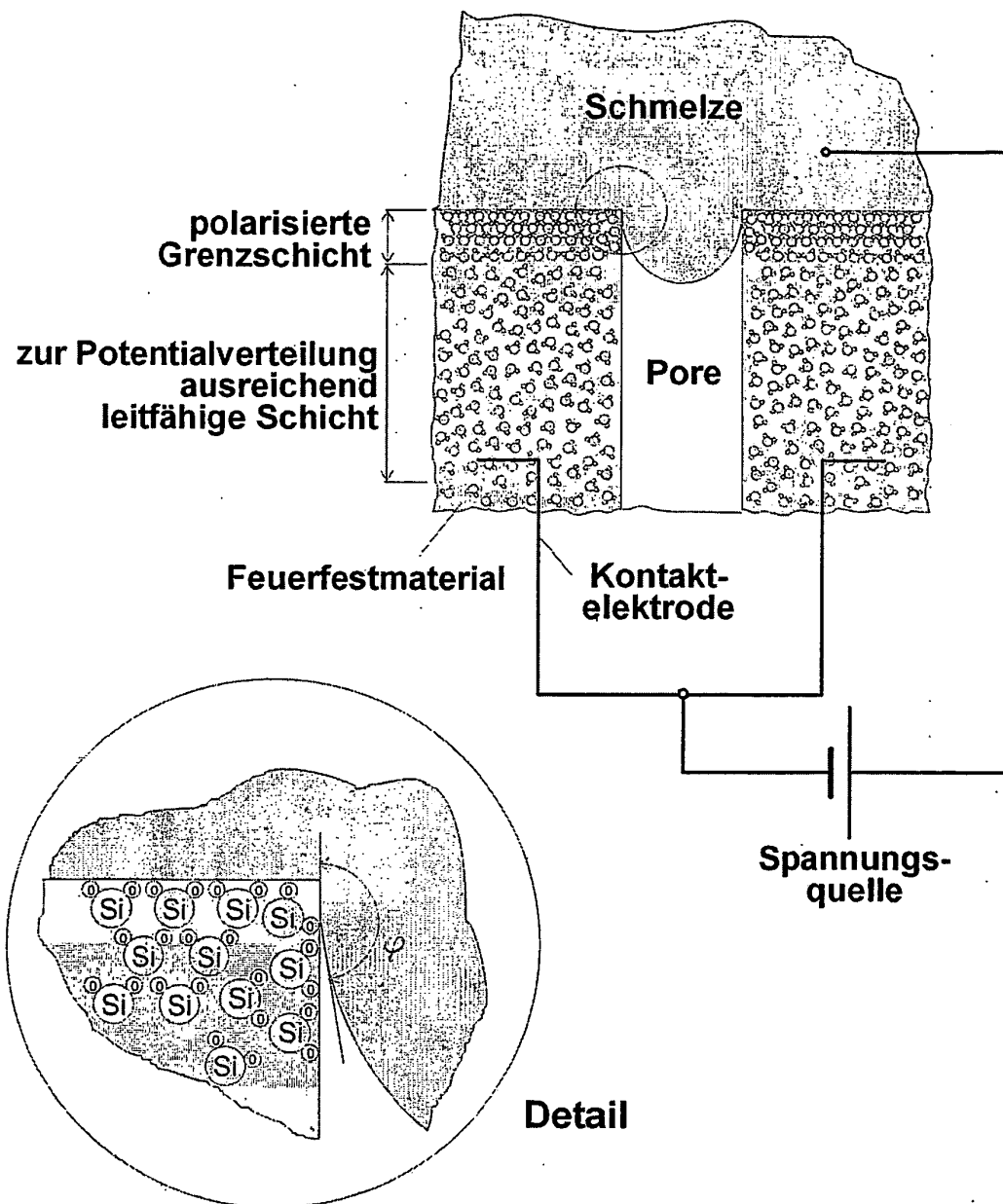


Abbildung 1

Ausrichten (Polarisation) des Feuerfestmaterials (hier SiO_2 - Moleküle) an der heißen Oberfläche durch ein elektrisches Feld.

Der Benetzungswinkel wird vergrößert und die Benetzbarkeit und Penetration minimiert.

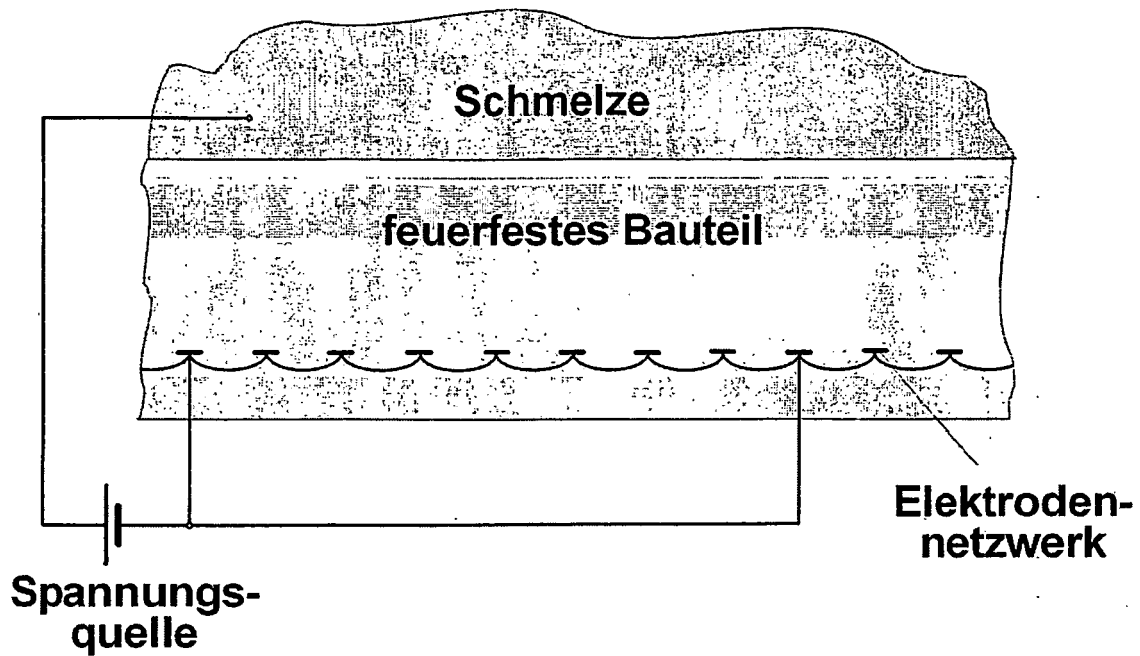


Abbildung 2
Anordnung mehrerer Einzelelektroden
bzw. eines Elektrodennetzwerkes im
Feuerfestmaterial zum Aufbau eines
elektrischen Feldes

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 4120205 A1 [0003]
- US 20030006022 A1 [0005]
- WO 8606307 A [0006]