

Elektromotoren De Vier vof
Slijperweg 15
1032 KT Amsterdam
T: 0031 (0)20 6360407
F: 0031 (0)20 6342005
info@elektromotorendevier.nl

Herstellung von Grafit.

Elektrografit ist Energie, etwa 50 kWh je kg. Sein Hauptrohstoff ist Koks, gewonnen entweder aus dem Erdöl (Petrolkoks) oder aus der Steinkohle (Pechkoks). Um aus diesen Koksen Grafit herzustellen sind mehrere thermische Prozesse erforderlich. Man kann die Erzeugung von Grafit als keramisches Verfahren bezeichnen. Die Rohstoffe Pech- und/oder Petrolkoks werden zerkleinert und in verschiedene Kornfraktionen gesiebt, klassiert und in Silos zwischengelagert. Aus diesen Kokskornfraktionen wird eine Trockenrezeptur über eine automatische Wägestation hergestellt, die Mischung. Dann werden Bindemittel, Teer und Pech zugesetzt und es folgt die Vermischung zu einer im heißen Zustand plastischen Masse. Bei COVA werden hierzu Drehflügelmischaggregate eingesetzt.

Zur Formgebung werden für grobkörnige Mischungen mit Maximalkorn 0,35 bis 6 mm und größer, hydraulische Strangpressen verwendet. - Bild 1 - zeigt eine Strangpresse für große Grafitkörper. Für fein- und feinstkörnige Mischungen erfolgt die Abformung auf Gesenkpresen oder isostatischen Pressen. Während bei stranggepreßten Grafiten vorgepreßte und vorerwärmte zylindrische Ballen in den Pressenzylinder eingesetzt werden, werden beim gesenk- und isostatischen Pressen die erkalteten Mischungen erneut aufgemahlen zu preßfähigen Pulvern, die Koks und Bindemittel im Preßkorn enthalten. Die Plastifizierung des Bindemittels und die Bindung der Kokskörner aneinander erfolgt hier durch den angewandten Preßdruck.



Bild1

Die Auswirkungen des Preßverfahrens auf die Kornausrichtung zeigt - Bild 2 -. Die Auswirkungen auf die Eigenschaften, die Isotropie oder Anisotropie der technischen Daten des späteren Grafits zeigt - Bild 3 -. Stranggepreßter Grafit weist ausgeprägte Richtungsabhängigkeit auf, z.B. bei der

Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit, die in Preßrichtung wesentlich besser ist als quer dazu. Bei manchen Einsatzzwecken kann dies von Vorteil sein.

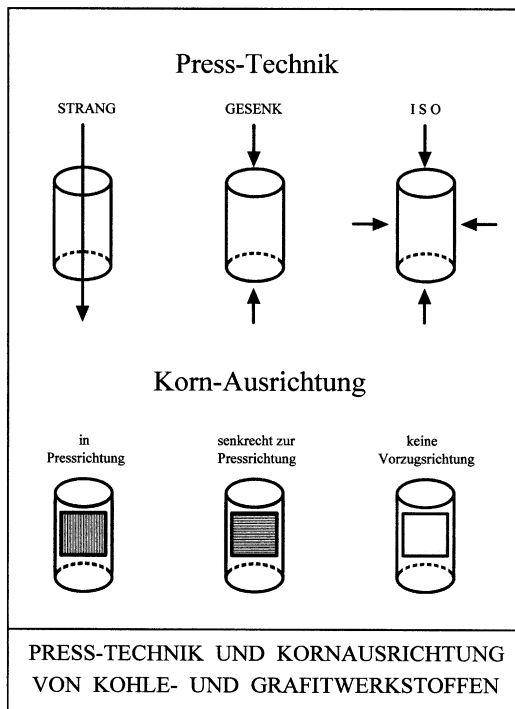


Bild 2

Gesenk- und isostatisch abgeformte Graphite sind feinkörniger und wesentlich teurer in der Herstellung. Sie sind mechanisch fester bei allerdings geringerer Wärmeleitfähigkeit. Sie kommen vielfältig, insbesondere bei Kokillen für den Strangguß zur Anwendung.

Bei gesenkgepreßten Körpern liegen die Körner quer zur Preßrichtung. Das bedeutet, daß zum Beispiel die Wärmeleitfähigkeit quer zur Preßrichtung besser ist als in Preßrichtung.

Die durch Pressen abgeformten Körper, die bereits eine große Eigenfestigkeit haben, nennt man grüne Körper. Sie müssen einem Brennprozeß zugeführt werden. Der Brennprozeß, bei dem die thermische Zersetzung des Bindemittels, die Verkokung, erfolgt, wird in Ringkammeröfen - Bild 4 - durchgeführt. In diesem mehrwöchigen Prozeß entweichen die gasförmigen Zersetzungsprodukte des Peches und des Teers und es entsteht ein Kohlenstoffbindegerüst, das die Kokskörner zusammenhält. Ringkammeröfen bestehen aus mit einander durch Kanäle verbundenen Kammern. In einem Ringofen laufen in der Regel mehrere Feuer um, die in bestimmten Zeitintervallen zur jeweils benachbarten Kammer versetzt werden. Die heißen Abgase einer Feuerkammer werden durch die davor, das heißt in Richtung der Bewegung des Feuers gelegenen Kammern geführt und wärmen den Inhalt dieser Kammern an. Die Gase kühlen dabei ab. Die gekühlten Abgase werden einer Abgasreinigungsanlage zugeführt. Das Ofenprinzip ist sparsam im Energieverbrauch und erlaubt zudem ein schonendes langsames Aufheizen der Grünkörper. Rißbildung in der Kohlenstoffkeramik durch zu rasche Zersetzung des Bindemittels wird vermieden. Die höchste Temperatur des Brennprozesses liegt bei ca. 1.200 Grad C.



Bild 4

Die entweichenden Gase hinterlassen Poren im amorphen Kohlekörper. Diese zugänglichen, offenen Poren können durch eine Vakuum/Druckimprägnierung wieder mit Pech gefüllt werden. - Bild 5 - zeigt die Anlage, in der diese Imprägnierung erfolgt. Das Pech wird dann in einem weiteren Brennprozeß thermisch zersetzt, verkocht. Die Porosität des Kohlekörpers nimmt dabei ab, sein spezifisches Gewicht nimmt zu. Meistens wird einmal nachverdichtet, imprägniert. Das Imprägnieren kann, falls erforderlich, auch mehrmals durchgeführt werden. Da aber nach jedem Brennprozeß, der einem Imprägnieren mit Pech folgt, wieder Poren entstehen, können völlig porenfreie Kohle- und Grafitkörper nicht erreicht werden. Nach zweimaliger Nachverdichtung sind zudem die Poren im Kohlekörper meist so klein, daß Imprägnierpech in wirtschaftlich vernünftigen Zeiträumen nicht mehr eindringen kann. Technisch wird man sich daher auf maximal 2 Imprägnierungen beschränken.



Bild 5

Die Umwandlung des Kohlekörpers in Elektrografit erfolgt durch Grafitieren, einen Temperaturprozeß bis zu 3.000 ° C. Hierfür stehen zwei Verfahren zur Verfügung, zum einen die seit Ende des vorigen Jahrhunderts praktizierte Achesongrafitierung - Bild 6 -, bei der die

Kohlekörper in ein Schüttbett aus Kokskörnern eingelegt werden, das als Widerstandsmaterial für die elektrische Erhitzung dient und zum anderen die moderne Strang- oder Längsgrafitierung - Bild 7 -, bei der die Kohlekörper selbst den Heizwiderstand darstellen. Es fließen dabei Ströme von bis zu 160 kA. Die Koksschüttung dient in diesem Verfahren nur der Abdeckung der Körper zum Schutz vor Oxidation und zur thermischen Isolierung. Beim Grafitieren erfolgt in den Kohlekörpern durch Verschiebungen und Umlagerungen infolge thermischer Bewegung im atomaren Bereich die Umwandlung der ungeordneten mikrokristallinen Kohlenstoffstruktur in größere Bereiche dreidimensional geordneter Grafitstruktur. Die technischen Eigenschaften ändern sich durch diese Kristallisation sehr stark. Aus der harten, rauhen und schlecht leitfähigen Kohle wird weicher, gleitfähiger und gut leitfähiger Grafit.



Bild 6



Bild 7

Nach dem Grafitieren liegen Halbfabrikate bzw. Rohlinge aus Elektrografit vor.

Aus diesen Grafitrohlingen entstehen die Fertigprodukte, wie z.B. Kokillen, Tiegel usw. durch mechanische Bearbeitung. Endmaße und Details, wie Schlitze, Bohrungen, Konturen werden auf Maschinen hergestellt, wie sie in der Metallbearbeitung üblich sind. Der Designvielfalt sind fast keine Grenzen gesetzt. Zu beachten ist nur, daß Grafit als quasi keramischer Werkstoff einer gewissen Bruchgefahr unterliegt.

Eigenschaften von Grafit.

Grafit ist eine der beiden in der Natur vorkommenden Kohlenstoffmodifikationen. Das Kristallgitter des Grafits - Bild 8 - besteht aus übereinandergelagerten ebenen Kohlenstoffschichten, in welchen die Kohlenstoffatome zu lauter Sechsecken der Kantenlänge 1,42 Angström zusammengefügt sind. Die einzelnen Schichten haben voneinander einen Abstand von 3,35 Angström. Der Grafitkristall ist stark anisotrop. Zwischen den Schichtebenen sind nur schwache Van Der Waal'sche Kräfte wirksam. Die einzelnen Schichten des Gitters sind daher gegeneinander verschiebbar. Grafit ist bedingt durch diese Schichtgitterstruktur ein hervorragendes Trockengleitmittel. Er bietet dadurch und wegen der geringen Benetzung durch flüssige Metalle beste Voraussetzungen für den Einsatz als Kokillenwerkstoff für das Stranggießen von Bunt- und Edelmetallen sowie Grauguß.

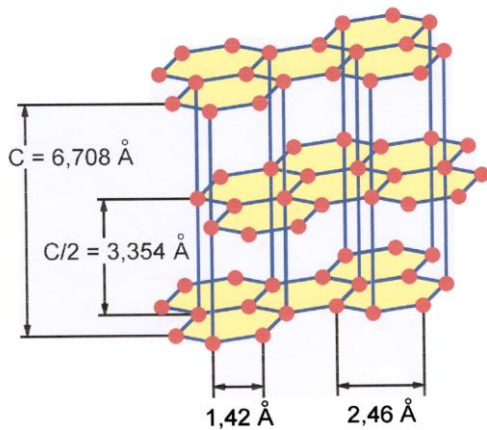


Bild 8

In den Schichtebenen sind Elektronen frei beweglich. Der spezifische elektrische Widerstand des Graphits in den Schichtebenen beträgt nur 0,5 Ohm mm²/m, ein Wert, etwa wie bei Titan. Die Widerstandswerte des technischen Elektrographits liegen allerdings eine 10er Potenz höher.

Seine Wärmeleitfähigkeit ist mit etwa 50 % der Kupferwärmeleitfähigkeit, besser als bei vielen Metallen.

- Bild 9 - zeigt die Abhängigkeit einiger technischer Werte des Graphits von der Temperatur.

Bemerkenswert ist, daß die mechanische Festigkeit mit zunehmender Temperatur ebenfalls zunimmt. Der Elastizitätsmodul verhält sich entsprechend. Die thermische Ausdehnung ist gering. Das erklärt die gute Thermoschockbeständigkeit von Graphit. Der ungewöhnliche Verlauf der Kurve des elektrischen Widerstandes erklärt sich aus der Kombination der halbleitenden Eigenschaften über die Schichtebenen hinweg mit der metallischen Leitung innerhalb der Schichtebenen.

Gesenk- und isostatisch gepreßte Graphite haben meist eine höhere Dichte und eine geringere Porosität. Sie sind mechanisch fester, wie man aus den Werten von Druck- und Biegefestigkeit erkennt. Stranggepreßte Graphite haben eine bessere Wärmeleitfähigkeit und einen geringeren spezifischen elektrischen Widerstand und sie sind weicher. Die Wärmeausdehnung ist etwas geringer.

Anwendung von Graphit als Kokille beim Stranggießverfahren.

Das Stranggießverfahren.

Das kontinuierliche Stranggießverfahren von Bunt- und Edelmetallen sowie Grauguß hat durch seinen kostengünstigen Ablauf als kontinuierliches Verfahren und durch die Güte der damit hergestellten Halbzeuge weite Verbreitung gefunden. Die so produzierten Stangen, Rohre und Bänder erfordern nur geringe Nacharbeit. Ihr Gefüge ist gleichmäßig und lunkerfrei.

Man unterscheidet zwei Anlagenvarianten, Horizontal- und Vertikalanlagen. Der Gießprozeß ist in beiden Fällen ähnlich. Gegossen wird meist im Go-Stop-Verfahren aus horizontal oder vertikal angeordneten Durchlaufkokillen. Form und Durchmesser der Kokillenöffnung entsprechen den Querschnittsabmessungen des gewünschten Metallstranges. Durch intensive Kühlung der Kokillenaußenfläche erstarrt das zunächst flüssige Metall in der Kokille rasch und gleichmäßig. Der fertig geformte Strang wird mittels einer entsprechenden Ziehvorrichtung endlos abgezogen.

Die Kokille

Der Profilkühler, der aus einem wassergekühlten Mantel und dem Formeinsatz (Kokille) besteht, ist eines der wichtigsten Anlagenteile. Insbesondere an den Kokillenwerkstoff stellt das Stranggießverfahren hohe Anforderungen. Grafit ist besonders geeignet aus folgenden Gründen:

1. Optimale thermische Eigenschaften

- gute Wärmeleitfähigkeit (Wärmeableitfähigkeit)
- geringe Wärmedehnung
- unempfindlich gegenüber Thermoschock.

2. Geringe Benetzbarkeit des Grafits durch Metallschmelzen, vor allem bei Nichtkarbidbildnern bzw. deren Legierungen (als Hauptbestandteil Cu).

3. Gute mechanische Eigenschaften

- Festigkeit
- Schmierfähigkeit
- Bearbeitbarkeit.

COVA-Grafitkokillen besitzen diese Werkstoffeigenschaften in optimaler Abstimmung. Diese Kokillen aus feinsthomogenem, porenarmem Grafit bestehen aus einem hochwertigen elektrografitierten Koksgerüst, dessen Kristallstruktur sich durch Erhitzung auf etwa 2.800 °C gebildet hat. Die physikalischen und thermischen Eigenschaften des Elektrografits werden durch die Zusammensetzung und die Art der Rohstoffe sowie den Herstellprozeß bestimmt. Durch die sorgfältige Auswahl der Rohstoffe lassen sich die physikalischen Eigenschaften in weiten Grenzen variieren. Dadurch wird die Anpassung an die vielseitigen metallurgischen Bedingungen, denen die Kokillen beim Stranggießen ausgesetzt sind, möglich.

Für den Strangguß wichtige Eigenschaften von Grafit.

Wärmeleitfähigkeit

Grafit besitzt mit ca. 80 ... 120 W/m K etwa die doppelte Wärmeleitfähigkeit wie Stahl. Mit steigender Temperatur vermindert sie sich und beträgt bei 1.000 °C noch etwa 50 % des Wertes bei Raumtemperatur. Diese Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit wirkt sich durchaus positiv auf den Ablauf des Gießprozesses aus. Der Wärmetransport über die Grafitkokille wird

sowohl radial zum Kühler als auch axial in Strangbewegungsrichtung unterstützt. Hoher Wärmeentzug durch die Arbeitsfläche der Kokille, sowie rasche Abkühlungs- und Erstarrungsgeschwindigkeiten erlauben daher die optimale Einstellung der Gefügeausbildung des erstarrten Gießstranges.

Wärmedehnung

Bedingt durch den geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. $2,5 \dots 4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ zeichnet sich Grafit nicht nur durch hervorragende Formbeständigkeit aus, sondern ist auch gegenüber Temperaturwechselbeanspruchungen völlig unempfindlich. Das bei anderen Kokillenwerkstoffen zu beobachtende Verziehen tritt bei Grafit selbst unter der Einwirkung von Temperaturschocks nicht auf. Dieser besonderen Eigenschaft ist es zu verdanken, daß die Wandung von Grafitkokillen ohne weiteres einem Temperaturgefälle von mehreren 100°C pro cm Wanddicke standhält.

Geringe Benetzung

durch flüssige Metalle ist eine weitere, sehr wichtige Eigenschaft von Grafit. Die Oberflächenspannung flüssiger Metalle auf Grafitunterlagen ist sehr hoch. Dadurch wird auch ein Festkleben der Schmelze an der Kokillenwand verhindert.

Selbstschmierfähigkeit

Beim Abziehen des Gießstranges spielen die günstigen tribologischen Eigenschaften, insbesondere die hohe Selbstschmierfähigkeit von Grafit eine wesentliche Rolle. Diese ermöglichen bei geringster Wandreibung ein ungehindertes Gleiten und glattes Ausbringen hohler und voller Gießprofile. Für Grafitkokillen ist auch die Einbaulage belanglos, so daß sich der Werkstoff sowohl für Vertikal- als auch für Horizontalanlagen gleichermaßen eignet.

Standzeit der Kokillen und Einflußgrößen.

Grafit ist aufgrund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften ein idealer Kokillenwerkstoff. Trotzdem ist zu beachten, daß sich Grafit bei hohen Temperaturen in bestimmten Metallschmelzen läßt. Es erfolgt Karbidbildung.

Die Karbidbildung erfolgt legierungsabhängig. Die karbidbildenden Metalle kann man nach Art der entstehenden Karbide in refraktär oder salzartig einteilen.

Refraktäre Karbide bilden die Elemente der 4., 5. und 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente. Solche Karbide, wie Siliziumkarbid, Titankarbid, Wolframkarbid, Borkarbid und Molybdänkarbid sind thermisch äußerst stabil.

Salzartige Karbide bilden die Elemente der 1., 2. und 3. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente. Solche Karbide zersetzen sich in Wasser, in verdünnter Säure, aber auch bei hohen Temperaturen. Zersetzungsprodukte können z.B. sein Methan aus Al_4C_3 , Acetylen aus CaC_2 , ZnC_2 , MgC_2 , usw. und Kohlenwasserstoffgemische aus z.B. FeC_3 .

Diese Reaktionen von Grafit mit den Metallschmelzen sind die Hauptursache für Kokillenverschleiß. Die Reaktionsfähigkeit ist abhängig von der Benetzbarkeit zwischen Grafit und Metallschmelze. Ein Maß für die Benetzbarkeit ist der Randwinkel zwischen Grafit und Flüssigmetalltropfen. Die Benetzung von Grafit durch Grauguß ist leider relativ gut und verbessert sich noch mit steigender Temperatur. Dieses Verhalten hat seine Ursache in der Reaktion zwischen Eisen und Grafit.

Ein weiteres kritisches Element ist Nickel. Legierungen mit einem hohen Nickelanteil (>6 %) benetzen nach längerer Kontaktzeit Grafit fast vollständig, da Nickel mit Kohlenstoff bei höherer Temperatur reagiert. Kupfer mit einem Randwinkel von 160 Grad ist reaktionsträge.

Weitere Einflußgrößen auf den Kokillenverschleiß sind:

Ziehgeschwindigkeit

Anzustreben ist die Minderung der Berührungszeit zwischen Grafitkokille und Metallschmelze, ohne daß es zu einem Strangabriß kommt.

Funktion des Kühlsystems

Zwar besitzt Grafit bei etwa 1.000 °C nur noch die halbe Wärmeleitfähigkeit. Dies, als auch die Kornorientierung (aus dem Preßverfahren) im Grafitmaterial ist aber in Anbetracht anderer, viel größerer Einflüsse zu vernachlässigen. Die wesentlichen Einflüsse auf die Wärmeleitung im System sind:

Der Wärmeübergang vom heißen Strang auf die Kokillenwand.

Der Wärmeübergang auf den Primärkühler, unter Berücksichtigung des Luftspaltes.

Der Wärmeübergang vom Kühler, in der Regel Kupfer, auf das Kühlwasser, insbesondere die Kühlwassertemperatur.

Die Lebensdauer der Grafitkokillen wird somit in erster Linie durch die Gießbedingungen bestimmt. Anlagenart, Zusammensetzung der Legierung, Gießtemperatur und Abziehgeschwindigkeit sind die wesentlichen Faktoren, von denen die Einsatzdauer der Kokillen abhängt. Besonders wichtig für eine wirtschaftliche Kokillenstandzeit ist außerdem die Reinhaltung der Schmelze von Schlacken. Bei horizontalen Anlagen muß an der Abziehvorrichtung auf die genaue Einjustierung des Barrens auf Mitte Kokillenquerschnitt geachtet werden. Durch sorgfältige Behandlung und bei Beachtung

der Einbauhinweise läßt sich die Verschleißbeanspruchung in der Arbeitsfläche der Kokille auf ein Minimum reduzieren und Oxidation, Ziehkerben oder Ausreibungen vermeiden.

Anwendungsempfehlungen für Kokillen

Im engen Austausch mit Konstrukteuren von Stranggußanlagen und mit den Herstellern von Halbzeugen aus Strangguß wurde die Entwicklung geeigneter Grafitqualitäten intensiv vorangetrieben. Durch die günstige Kombination der Materialeigenschaften bei den nun zur Verfügung stehenden Qualitäten können sämtliche im Stranggießverfahren hergestellte Metalle wirtschaftlich in Grafitkokillen gegossen werden.

Gute Strangguß-Grafitqualitäten zeichnen sich durch hohe Wärmeleitfähigkeit, hohe mechanische Festigkeit, niedrige Porosität und Feinkörnigkeit aus. Sie sind meist isostatisch abgeformt. Hinweise für den Einsatz der einzelnen Qualitäten in den verschiedenen Anwendungsbereichen gibt die Übersicht in Bild 10.

Die Grafitkokille sollte leicht konisch und die Innenfläche feingeschliffen/poliert sein. Wichtig ist auch eine äußerst glatte (eventuell polierte) Oberfläche des Außenmantels, um eine intensive Verbindung zum Kühler zu erhalten.

Bearbeitbarkeit von Grafit

Bei der Herstellung von Durchlaufkokillen mit zylindrischen, rechteckigen oder U-förmigen Profilen ist es von Vorteil, daß sich Grafit verhältnismäßig leicht spanend bearbeiten läßt. In den Bearbeitungsrichtlinien finden Sie ausführliche Hinweise für Bohren, Drehen, Fräsen, Polieren usw. Mit modernen Fräsmaschinen mit Hochgeschwindigkeitsspindeln lassen sich z.B. quasipolierte Oberflächen an Flachkokillen in einem Arbeitsgang erzielen.

Lieferformen und Zubehörmaterial

Stranggußgrafit wird fertigtbearbeitet nach Kundenzeichnungen oder als Halberzeugnis entweder in Form von Rundlingen oder rechteckigen Platten geliefert. Rundlinge kommen je nach Kundenwunsch überdreht, mit oder ohne Bohrung oder unbearbeitet zur Auslieferung. Platten können oberflächenbearbeitet oder unbearbeitet bezogen werden.

Die einzelnen COVA-Qualitäten werden auch für die Anfertigung von Dornen eingesetzt, die für das Gießen von Hohlprofilen erforderlich sind.

Zum COVA-Lieferprogramm gehören außerdem geeignetes Material für die Anfertigung von Kokillenthalteplatten, Prallringen sowie Stopfenstangen für die Zuflußregulierung in Warmhalteöfen, Grafitheizstäbe und -kontakte.