



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 295 620 A5

5(51) C 04 B 35/52
H 01 R 39/20

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 04 B / 268 055 3	(22)	05. 10. 84	(44)	07. 11. 91
------	-----------------------	------	------------	------	------------

(71)	Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschko-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE
(72)	Winkler, Eberhardt, Dr. rer. nat.; Kant, Wolfgang; Jung, Renate; Schweiger, Frank; Buchholz, Karl-Heinz; Olschinka, Peter, Dr. rer. nat.; Zimmormann, Heinz, Dr. rer. nat., DE
(73)	Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für physikalische Chemie, Patentbüro, Rudower Chaussee 5, O - 1199 Berlin, DE
(74)	siehe (73)

(54)	Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffwerkstoffen hoher Festigkeit
------	---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffwerkstoffen hoher Festigkeit auf Basis von grobkörnigem Füllmaterial und Bindemittel. Der grünen Fertigung wird die Prozeßstufe „Vorummüllen des Grobkorns“ vorangestellt. Grobkörniges Füllmaterial wird mit einem Teil (5 bis 60%) der Gesamtbindemittelmenge umhüllt und 0,5 bis 4 Stunden thermisch im Temperaturbereich von 230°C bis 450°C in inerte oder Luftatmosphäre behandelt. Dieses Material wird dann im Mischprozeß der Grünfertigung eingesetzt. Die weitere Herstellung der Kohlenstoffwerkstoffe, die sich durch eine hohe Festigkeit und gute elektrische Leitfähigkeit auszeichnen, erfolgt entsprechend der bekannten Technologie.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffkörpern mit hoher Festigkeit und Leitfähigkeit durch Mischung von als Füller verwendeten Materialien, wie z. B. kalzinierte Koks, Elektrographit, und Anthrazit, welche aus Grob- und Feinkornanteilen bestehen, mit organischen thermoplastischen Bindemitteln, wie z. B. Pech, Teer oder Harze, bei vorhorgehender Bindemittel- und Temperaturbehandlung des Grobkornanteiles, Pressen dieser Mischung zu einem Fremdkörper sowie Brennen oder Brennen mit nachfolgendem Graphitieren des auf diese Weise erzeugten Kohlenstoffkörpers, dadurch gekennzeichnet, daß das Grobkorn zunächst mit einem primär zugesetzten Teil des gesamten Bindemittels gemischt und das aus diesem bindervorummüllten Grobkorn gebildete Mischprodukt einer thermischen Behandlung zwischen 230°C und 450°C ausgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung in Luftatmosphäre oder in inerte Atmosphäre erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der primär eingesetzte Bindemittelanteil zur Vorummüllung des Grobkornes 5 bis 60% der Gesamtbindemittelmenge beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit beim Maximalwert der Temperatur zur Wärmebehandlung des binderummüllten Grobkornes 0,5 bis 4,0 Stunden beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Vorummüllungsgemischen und thermische Behandlung des vorummüllten grobkörnigen Mischproduktes in der selben Mischmaschine nacheinander erfolgen.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Füllmaterial aus einer Mischung von höherwertigen und weniger wertvollen Füllerarten besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Bindemittel aus einer Mischung von höherwertigen und weniger wertvollen Binderarten zusammengesetzt ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffwerkstoffen auf der Basis von grobkörnigem Füllmaterial, wie z. B. Petrolkoks, Braunkohlenpechkoks, Elektrographit oder Anthrazit und organischen Bindemitteln, wie z. B. Pech, Teer oder Harze. Der Einsatz von Grobkorn für Kohlenstoffwerkstoffe ist üblich bei allen Anwendungsfällen dieser Werkstoffe, in denen eine hohe elektrische, mechanische, thermische und/oder chemische Belastbarkeit gefordert werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Kohlenwasserstoffe auf der Basis von grobkörnigen Füllmaterialien nach einem Verfahren gefertigt werden, welches mehrere Stufen beinhaltet. Da Kohlenstoff nicht sinterungsfähig ist, muß ein Verbund aus Füllmaterial, das neben Grobkorn auch Feinkorn enthält, und dem Bindemittel hergestellt werden. Dazu wird aufbereitetes Füllmaterial mit dem Bindemittel bei 100 bis 190°C in Misch- und Knetmaschinen gemischt. Die dabei erhaltene grüne Masse wird auf die Preßtemperatur abgekühlt und dann nach dem Gesenkpreß-, dem Strangpreß- oder dem Rüttelverfahren zu Körpern mit den gewünschten Ausmaßen geformt. Die Temperaturbehandlung bis 1300°C, das sogenannte Brennen der Formkörper, schließt sich an.

Zur Herstellung von graphitischen Werkstoffen aus den gebrannten Körpern muß noch die Graphitierung bei Temperaturen bis maximal 3200°C folgen.

Auf ähnliche Weise können auch Kohlenstoffwerkstoffe auf der Basis von Feinkornmaterialien hergestellt werden.

In vielen Belastungsfällen, denen die auf diese Weise hergestellten Kohlenstoffwerkstoffe ausgesetzt sein können, genügen insbesondere Festigkeit und Leitfähigkeit nicht den Anforderungen.

Um die Eigenschaften von Kohlenstoffwerkstoffen zu verbessern, wurden bereits mehrere Spezialverfahren entwickelt. Beim Imprägnierverfahren erfolgt nach dem Brennen der Kohlenstoffkörper eine Tränkung mit Pech, Teer oder Harzen, dem sich ein erneuter Brennvorgang anschließen muß. Zur Erzielung der gewünschten Eigenschaftsverbesserungen müssen diese Prozeduren mehrmals wiederholt werden. Daraus resultiert ein sehr hoher Arbeits- und Energieaufwand. Deshalb ist das Imprägnierverfahren aus ökonomischer Sicht sehr nachteilig.

Für Anwendungsfälle, in denen nur eine sehr hohe Festigkeit gefordert wird, existieren ebenfalls mehrere Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffwerkstoffen, die allerdings ausschließlich auf Feinkorn basieren.

Die feinkornbasierten Herstellungsverfahren unterscheiden sich von den herkömmlichen Verfahren auf Grobkornbasis in der Herstellung der grünen Mischung. Gemäß DE-OS 2558111 wird das Bindemittel in einem Lösungsmittel gelöst, das feinkörnige Füllmaterial hinzugefügt, das Ganze innig vermischt, von diesem schlammigen Material das Lösungsmittel abfiltriert und das mit Bindemittel versehene Feinkorn anschließend getrocknet. Bei der Temperaturbehandlung bleiben jedoch Rückstände des Lösungsmittels auf den Füllerkörnern zurück, was sich nachteilig auf die Verbundeigenschaften auswirkt. Das Verfahren auf Feinkornbasis gemäß DE-AS 2133044; DE-AS 2132492 und DE-AS 2040252 – unterscheidet sich vom erstgenannten dadurch, daß der erhaltene Schlamm in eine weitere Flüssigkeit, z. B. Wasser, durch eine Düse eingespritzt wird.

Neben den bereits genannten Nachteilen in bezug auf die Verbundeigenschaften weisen diese feinkornbasierten Verfahren erhebliche technische und ökonomische Nachteile auf. Zur Realisierung der Verfahren sind große Mengen verschiedenartiger Lösungsmittel und Flüssigkeiten erforderlich. Für grobkörniges Füllmaterial sind beide Verfahren nicht anwendbar. Die mit letzterem Verfahren erzielten Effekte wie gleichmäßiger Bindemittelüberzug aller Füllerkörner und Homogenisierung des Feinkorn-Bindemittelproduktes ist wesentlich von der verfahrensgemäß durchgeführten Verdüsung bestimmt, welche sich bei grobkörnigem Füller verbletet. Beim erstgenannten Verfahren würden sich Infolge der verfahrensgemäßen Abdampfung des Lösungsmittels große Mengen von Lösungsmittelrückständen auf dem eingesetzten Grobkorn ablagern, mit sehr negativen Wirkungen auf die Verbundeigenschaften.

Gemäß DE-AS 2414449 wird feinkörniges Füllmaterial mit Bindemittel vermischt, anschließend eine Temperaturbehandlung der Mischung bis 400°C vorgenommen, nach Abkühlung das Feinkornprodukt aufgemahlen, mit Bindemittel gemischt und das Gesamte nochmals pulverisiert. Aus diesem Pulver werden dann Formkörper durch Kaltpressen hergestellt. Durch die wiederholten Aufmahlungen der Mischungsprodukte wird das Grobkorn total zerstört und die an das Grobkorn gebundenen vorteilhaften Verbundeigenschaften sind damit verloren. Die nach diesem Verfahren erzeugten Werkstoffe zeigen in der Tat einen markant erhöhten spezifischen elektrischen Widerstand.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Erhöhung der Festigkeit und Verbesserung der Leitfähigkeit von Kohlenstoffwerkstoffen.

Aufgabe der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Kohlenstoffwerkstoffe auf der Basis von grobkörnigem Füllmaterial herzustellen.

Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Herstellung der grünen Mischung eine Teilprozedur vorangestellt wird, die in einer Vorumhüllung des Grobkornes mit einer Halbkoksschicht besteht.

Als Grobkorn innerhalb des Korngrößenspektrums eines Füllmaterials wird im allgemeinen ein Korn größer als 0,2 mm angesehen.

Das Grobkorn des zum Einsatz gelangenden Füllmaterials wird in einer Misch- und Knetmaschine zusammen mit einem primären Anteil des vorgesehenen Bindemittels bei 90 bis 150°C gemischt. Der Bindemittelanteil, mit dem das Grobkorn primär vorumhüllt wird, beträgt 5 bis 60% der gesamten Bindemittelmenge.

Das grobkörnige Mischprodukt wird danach einer Temperaturbehandlung bis 450°C in einer inerten oder Luftatmosphäre unterzogen. Diese Temperaturbehandlung kann entweder direkt in der Misch- und Knetmaschine vorgenommen, oder nach Entnahme des abgekühlten Mischproduktes aus der Mischmaschine in einer anderen, dafür geeigneten Einrichtung, z. B. einem konventionellen Ofen der Kunstkohleindustrie, durchgeführt werden. Sowohl das vorumhüllte als auch das vorumhüllte und thermisch behandelte Grobkorn können in einem geschlossenen Raum zwischengelagert werden.

Nach Abschluß der thermischen Behandlung wird das mit einer dünnen Schicht von Halbkoks umhüllte Grobkorn mit dem Rest von 95 bis 40% der Gesamtbindemittelmenge und dem vorgesehenen Feinkorn zu einer grünen Mischung verarbeitet. Der Bindemittelbedarf wird durch das Vorumhüllen nicht erhöht. Die weiteren Fertigungsstufen bis zum Endprodukt erfolgen dann in bekannter Weise.

Die Bedingungen für das Vorumhüllen liegen innerhalb eines großen Spielraumes. Die ermittelten Grenzen für die bestimmenden Faktoren der Vorumhüllungsprozedur sind:

- Anteil vom Gesamtbindemittel: 5 bis 60%
- Maximaltemperatur der Wärmebehandlung: 230 bis 450°C
- Dauer der Temperaturbehandlung: 0,5 bis 4,0 h

Um den maximalen Effekt einer Festigkeitserhöhung zu erzielen, müssen diese 3 Faktoren variiert und aufeinander abgestimmt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch mehrere Vorteile aus. So kann die Temperaturbehandlung des bindervorhüllten Grobkornes in derselben Misch- und Knetmaschine durchgeführt werden, in der schon die Binderumhüllung des Grobkornes erfolgte.

Der wesentlichste Vorteil der erfindungsgemäßen Prozedur „Vorumhüllen des Grobkornes“ gegenüber der konventionellen Technologie äußert sich in einer erhöhten Rohdichte, einer gesteigerten Festigkeit bei einer gleichzeitig verbesserten Leitfähigkeit des finalen Kohlenstoffwerkstoffes.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zur Herstellung graphitierter Kohlenstoffkörper wird kalzinierter Braunkohlenpechkoks folgender Zusammensetzung verwendet:

40% Kokspulver	(50% d < 0,09 µm)
25% 0 bis 0,63 mm	
35% 0,63 bis 1,6 mm	

Die Gesamtbindemittelmenge (Steinkohlenteerpech) beträgt 25%, bezogen auf die Füllermaterialmenge. Die Kornfraktionen 0 bis 0,63mm und 0,63 bis 1,6mm werden mit 25% der Gesamtbindemenge unter folgenden Bedingungen vorumhüllt:

Mischtemperatur: 130°C
 Mischzeit zur Vorumhüllung: 0,5h
 Temperatur der nachfolgenden Wärmebehandlung: 350°C
 Zeitdauer der Temperaturbehandlung: 1h

Die Mischtemperatur zur Herstellung der grünen Mischung beträgt 130°C bei einer Mischzeit von 30 Minuten. Die Formgebung der Probekörper erfolgt im Gesenkpreßverfahren, das Brennen und die Graphitierung bei 1300°C bzw. 2800°C. Durch das Vorumhüllen des Grobkornes werden folgende Eigenschaften gegenüber den Eigenschaften der konventionell hergestellten Kohlenstoffkörper erreicht:

Eigenschaft		Probe mit Vorumhüllung	Vergleichsprobe
Rohdichte	(gcm ⁻³)	1,364	1,350
Spezifischer elektrischer Widerstand	(Ωmm ² m ⁻¹)	14,5	17,0
Biegebruchfestigkeit	(Nmm ⁻²)	6,4	4,5
Elastizitätsmodul	(Nmm ⁻²)	2010	1580

Beispiel 2

Entsprechend Beispiel 1 mit folgender Veränderung:
 Die Temperaturbehandlung des Vorumhüllungsprozesses erfolgt bei 450°C.

Ergebnisse:

Eigenschaft		Probe mit Vorumhüllung	Vergleichsprobe
Rohdichte	(gcm ⁻³)	1,428	1,350
Spezifischer elektrischer Widerstand	(Ωmm ² m ⁻¹)	15,0	17,0
Biegebruchfestigkeit	(Nmm ⁻²)	6,3	4,5
Elastizitätsmodul	(Nmm ⁻²)	2070	1580

Beispiel 3

Entsprechend dem Beispiel 1 mit folgender Veränderung:
 Als Bindemittel wird ein Gemisch von 50% Steinkohlenteerpech und 50% Braunkohlenteerpech verwendet.

Ergebnis:

Eigenschaft		Probe mit Vorumhüllung	Vergleichsprobe
Rohdichte	(gcm ⁻³)	1,386	1,350
Spezifischer elektrischer Widerstand	(Ωmm ² m ⁻¹)	15,2	17,0
Biegebruchfestigkeit	(Nmm ⁻²)	5,7	4,5
Elastizitätsmodul	(Nmm ⁻²)	1950	1580

Beispiel 4

Entsprechend dem Beispiel 1 mit folgenden Veränderungen:

Koks: kalzinierter Petrolkoks
 Bedingungen des Vorumhüllens:
 Bindemittelanteil: 50%
 Korngröße des vorumhüllten Grobkorns: 0,3 bis 1,6mm
 Temperatur der nachfolgenden Behandlung: 230°C
 Zeitdauer der Temperaturbehandlung: 2h

Ergebnis:

Eigenschaft		Probe mit Vorumhüllung	Vergleichsprobe
Rohdichte	(gcm ⁻³)	1,592	1,543
Spezifischer elektrischer Widerstand	(Ωmm ² m ⁻¹)	11,0	11,5
Biegebruchfestigkeit	(Nmm ⁻²)	9,4	6,5

Beispiel 5

Entsprechend dem Beispiel 1 mit folgenden Veränderungen:

Koks: Koksgemisch aus Braunkohlenpechkoks und Petrolkoks
 Gesamtbindemittel: 24% von der Trockenmasse
 Bedingungen des Vorumhüllens:
 Bindemittelanteil: 35%
 Temperatur der Nachbehandlung: 350°C
 Zeitdauer der Temperaturbehandlung: 1,5h

Ergebnis: Eigenschaft		Probe mit Vorumhüllung	Vergleichsprobe
Rohdichte	(gcm ⁻³)	1,570	1,507
Spezifischer elektrischer Widerstand	(Ω mm ² m ⁻¹)	13,9	14,4
Biegebruchfestigkeit		9,1	7,2

Beispiel 6

Entsprechend dem Beispiel 5 mit folgenden Veränderungen des Vorumhüllens:

Bindemittelanteil: 25%
 Temperatur der nachfolgenden Behandlung: 290%
 Zeitdauer der Temperaturbehandlung: 2,5 h

Ergebnis: Eigenschaft		Probe mit Vorumhüllung	Vergleichsprobe
Rohdichte	(gcm ⁻³)	1,533	1,507
Spezifischer elektrischer Widerstand	(Ω mm ² m ⁻¹)	12,8	14,4
Biegebruchfestigkeit	(Nmm ⁻²)	8,7	7,2