

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101482

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

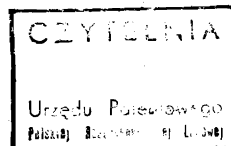
Zgłoszono: 11.07.75 (P. 182005)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.76

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979

**Int. Cl². C04B 35/52
H05B 7/06
H05B 31/08**



Twórcy wynalazku: Czesław Dunajewski, Maria Szudek, Mirosław Lebiechowski

Uprawniony z patentu: Sąddeckie Zakłady Elektro-Węglowe,
Nowy Sącz (Polska)

Sposób wytwarzania tworzywa z węgla lub grafitu o podwyższonej odporności termicznej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tworzywa z węgla lub grafitu o podwyższonej odporności termicznej na bazie niskopopiołowych koksów naftowych i pakowych, lepiszczy pakowych, karbolineum węglowego lub smoły, wzmocnionego niekarbonizowanymi organicznymi włóknami chemicznymi lub naturalnymi. Tworzywo to ze względu na wysokie własności termiczne oraz własności fizyczne, stosowane jest głównie na wyroby elektrodowe służące do otrzymania stali elektrycznej, aluminium, karbidu, żelazostopów itp.

Znane tworzywa węglowe i grafitowe przeznaczone na elektrody przenoszące podwyższone obciążenia prądowe, jakie występują, np. w elektrycznych piecach łukowych dużej mocy, wytwarzane są ze specjalnych koksów naftowych tzw. igłowych charakteryzujących się wysoką anizotropowością struktury i własności fizycznych. Stosuje się ponadto wprowadzanie do masy elektrodowej w niewielkich ilościach dodatków różnych metali i ich związków, które oddziałują katalizująco na proces kształtowania struktury oraz własności tworzyw węglowych i grafitowych podczas obróbki termicznej w procesie karbonizacji i grafityzacji.

Znane są sposoby wytwarzania tworzyw zawierających włókna węglowe i grafitowe, w których osnową jest węgiel lub grafit. Tworzywa te otrzymuje się przez zmieszanie żywicy sztucznej z włóknem węglowym lub grafitowym, uformowanie odpowiednich kształtek, utwardzenie, skarbonizowanie oraz grafitowanie.

Według opisu patentowego RFN nr 2206700 – węglowe tworzywo kompozycyjne o strukturze trójfazowej wzmocnione włóknem węglowym otrzymuje się z żywicy furanowej lub fenolowej oraz ciętego włókna węglowego przez uformowanie kształtek, utwardzenie, impregnację pakiem oraz karbonizację. Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr 3779789, taśmy uformowane z mieszaniny włókna PAN impregnowanego żywicą otrzymuje się przez utwardzenie i karbonizację. Zgodnie z opisem patentowym RFN nr 2309179 otrzymuje się tworzywo, którego osnową jest metakrylan, zaś wypełniaczem włókno węglowe z dodatkiem tlenku metalu, przez prasowanie i utwardzenie w temp. 300°C. Zaś według opisu patentowego RFN nr 2345297 otrzymuje się masy katalityczne z aktywowanych włókien węglowych zawierających dodatki aktywnych substancji katalitycznych, przy czym katalizator dodawany jest przed zwęglaniem włókien, natomiast

po zwęgleniu włókna, aktywuje się go w gazie zawierającym azot i wodór w temperaturze 900°C. Według opisu W. Brytanii nr 1327934 – otrzymuje się tworzywo grafitowe wzmocnione włóknem azbestowym, przy czym strukturę włóknistą uzyskuje się przez wypalanie mieszaniny zawierającej rozpuszczoną w związku aromatycznym substancję węglistą lub ekstrakt węglowy oraz dodatek włókna azbestowego i węglowego.

Znane sposoby wytwarzania tworzywa węglowego i grafitowego na bazie koksów normalnych przeznaczonych na wyroby elektrodowe przenoszące duże obciążenia prądowe, podczas eksploatacji ich w piecach łukowych elektrycznych dużej mocy, nie spełniają jednak stawianych im wymagań w zakresie wytrzymałości mechanicznej i termicznej, obniżonej oporności właściwej i rozszerzalności termicznej, co ma szczególne znaczenie w przypadku elektrod grafitowych pracujących przy dużych obciążeniach prądowych i mechanicznych.

W znanych tworzywach węglowych i grafitowych wytwarzanych na bazie mieszaniny żywicy i włókien węglowych w procesie karbonizacji, na skutek dużego skurczu osnowy żywicznej w stosunku do niewielkiego skurczu włókien węglowych stosowanych jako wypełnienie, powstają mikropęknięcia powodujące kruchość materiału.

W celu usunięcia wymienionych wad w otrzymanym tworzywie, według, np. opisu patentowego RFN nr 2318797 – powierzchnie włókien węglowych i węgla szklistego przed wprowadzaniem go jako wypełniacza w kompozycji z żywicami modyfikuje się przeprowadzając dwustopniową elektrolizę.

We wszystkich wyżej wymienionych metodach połączenie włókien węglowych ze skarbonizowaną osnową jest mechaniczne, nie występują jakiegokolwiek reakcje chemiczne, a wadą procesu wytwarzania jest stosunkowo duża kruchość tworzywa i duży odpad w wyniku spękań i znacznego skurczu podczas obróbki termicznej.

Celem wynalazku jest wytwarzanie tworzywa z węgla lub grafitu charakteryzującego się dużą odpornością termiczną, związaną z polepszaniem własności fizycznych takich jak: wytrzymałość mechaniczna, przewodność cieplna i elektryczna, elastyczność i rozszerzalność termiczna, a więc tworzywa, które nadawałoby się do intensywnych procesów elektrotermicznych, występujących, np. w łukowych stalowniczych piecach elektrycznych. Cel ten został osiągnięty przez opracowanie sposobu według wynalazku polegającego na tym, że do rozdrobnionych niskopopiołowych koksów naftowych lub pakowych w ilości 40–85% wagowych znajdujących się w mieszalniku ogrzewanym, wprowadza się niekarbonizowane, surowe włókna organiczne chemiczne lub naturalne, względnie mieszaniny obydwu grup wymienionych włókien w ilości 1–30% wagowych, przy czym w przypadku kształtek formowanych na prasach blokowych, długość włókna wynosi od 1–50 mm, a w przypadku kształtek formowanych na prasach przelotowych, długość włókna może dochodzić do kilkunastu centymetrów. Następnie suche zestawy surowców stałych miesza się z włóknem, przy równoczesnym podgrzewaniu do temperatury 100–150°C, zadaje lepszczem pakowym w ilości 15–30% wagowych z dodatkiem karbolineum węglowego lub smoły w ilości 3–10% wagowych, w wyniku czego uzyskuje się mieszaninę o konsystencji ciastowatej. Z powstałej w ten sposób masy o temperaturze 80–120°C formuje się dowolne kształtki za pomocą pras hydraulicznych blokowych lub przelotowych pod ciśnieniem 30–2000 KG/cm². Uformowane i obrobione wstępnie kształtki z kolei wypala się w znany sposób w komorowych piecach kręgowych i innych, przy czym w zakresie temperatur 200–700°C przyrosty temperatur wynoszą do 3°/h. Następnie wypalone kształtki w zależności od ich przeznaczenia i zastosowania jako gotowych wyrobów, poddaje się procesowi grafityzacji w znany sposób, który prowadzi się w elektrycznych piecach oporowych typu Achesona.

Niekiedy przed wprowadzeniem do suchych zestawów surowców stałych, niekarbonizowane włókna organiczne pokrywa się w znany sposób powłoką związków chemicznych katalizujących karbonizację tworzywa lub poddaje się wstępnej obróbce utleniającej.

Jako niekarbonizowane syntetyczne włókna organiczne na bazie węgla pierwiastkowego stosowane są włókna takie jak: poliamidowe, poliakrylonitrylowe, poliestrowe itp. zawierające atomy węgla, tlenu, azotu, siarki oraz inne atomy lub grupy wpływające katalizująco na proces karbonizacji, a jako niekarbonizowane włókna naturalne organiczne stosowane są włókna: wełniane, lniane, konopne lub bawełniane. Można również stosować mieszaniny obydwu grup wymienionych włókien. Szczególnie dobre wyniki daje zastosowanie włókien poliestrowych ze względu na obecność grup karboksylowych COOH, związanych z pierścieniem benzenowym, ponieważ włókna te są najmniej trwałe w warunkach pirolizy i w wyniku oddzielenia się grupy COOH zachodzi obróbka utleniająca lepszczą, zwiększająca jego liczbę koksovania. Grupa karboksylowa jest korzystna również dla tworzenia anizotropowej mezofazy, z której tworzy się następnie dobrze grafityzujący się koks. Szczególną cechą połączenia włókien z osnową węglową jest to, że związane są one z osnową wiązaniem chemicznym i mechanicznym.

Jako lepszczce stosuje się pak elektrodowy z dodatkiem karbolineum węglowego lub smoły i inne substancje, które wpływają na znaczne obniżenie lepkości paku w procesie mieszania.

Zaletą wynalazku jest to, że w procesie wypalania w tworzywie węglowym lub grafitowym nie dochodzi do oddzielenia osnowy od włókien z częściowym zniszczeniem samych włókien oraz powstaniem dużej ilości mikropęknięć, ponieważ znajdujące się w półplastycznej osnowie węglowej włókno organiczne ulega pirolizie wspólnie z osnową, w wyniku czego częściowo zachowuje swój pierwotny kształt, stając się włóknistym wypełniaczem o ulepszonej przyczepności do pierwotnej osnowy węglowej, częściowo zaś ulega stopieniu, a następnie rozkładowi pirolitycznemu, tworząc katalitycznie działające i reagujące chemicznie z lepiszczem grupy tlenowe, karboksylowe, azotowe i inne oraz wolne rodniki. W tym przypadku lepiszcza pakowe zachowują się lepiej niż żywiczne, ponieważ zamiast rozkładu i około 50% utraty masy, połączonej z wydzieleniem się znacznej ilości gazów takich jak: H_2O , CO , CH_4 , H_2 i CO_2 , są plastyczne podczas rozkładu termicznego, a nawet podlegają działaniu spulchniającemu. Powstała ze skoksowania lepiszcza faza stała, w przeciwieństwie do zwykłej, izotropowej struktury skarbonizowanej żywicy lub skoksowanego paku, cechuje się w dużej części strukturą włóknistą z wbudowanymi fragmentami zwęglonych włókien. Dzięki temu tworzywo z węgla lub grafitu cechuje się korzystniejszą teksturą, zwiększoną odpornością termiczną w porównaniu do materiałów węglowych i grafitowych ulepszonych jedynie przez nasycanie syciwami pakowymi. Ponadto przez wprowadzenie do tworzywa włókien organicznych uzyskuje się bardzo korzystną wysoce anizotropową strukturę koksu powstałego z lepiszcza, zbliżoną do struktury włóknistej koksu igłowego. Natomiast w przypadku wytwarzania wyrobów z węgla lub grafitu na bazie koksu igłowego, przez wprowadzenie do zestawu surowcowego włókien organicznych uzyskuje się dodatkowo polepszenie własności wytrzymałościowych tworzywa.

Zamieszczona poniżej tabela ilustruje własności fizyko-mechaniczne tworzywa z węgla lub grafitu otrzymanego według wynalazku jednokrotnie nasyconego w porównaniu do materiałów wytwarzanych znanymi metodami.

Lp.	Rodzaj tworzywa	Wytrzymałość na ściskanie KG/cm ²	Wytrzymałość na zginanie KG/cm ²	Oporność wł. elektryczna ohm mm ² /m	Gęstość pozorna g/cm ³
1	Kształtki według wynalazku jednokrotnie nasycone.	480	250	6.0	1.76
2.	Kształtki według znanych metod jednokrotnie nasycone.	260	90	6.9	1.72
3.	Kształtki według znanych metod dwukrotnie nasycone.	359	137	6.2	1.80

P r z y k ł a d I. W skład tworzywa wchodzi:

Koks naftowy normalny	— 77% wagowych
pak elektrodowy	— 19% wagowych
karbolineum węglowe	— 3% wagowych
włókno poliestrowe	— 1% wagowych

Do przygotowanego w mieszalniku dwuzetowym zestawu rozdrobnionego koksu naftowego normalnego, wprowadza się niekarbonizowane, surowce włókno poliestrowe, pocięte na odcinki o długości od 1 mm do kilkunastu centymetrów i miesza się. Po wymieszaniu zalewa się lepiszczem pakowym i ponownie miesza w temp. 100°C do otrzymania mieszaniny o konsystencji ciastowatej, z której w temp. 80°C formuje się duże kształtki na prasie hydraulicznej przelotowej pod ciśnieniem 30 KG/cm², po czym w znany sposób wstępnie obrabia i wypala w komorowych piecach kręgowych oraz grafituje w elektrycznych piecach oporowych typu Achesona.

P r z y k ł a d II. W skład tworzywa wchodzi:

koks naftowy normalny	— 57% wagowych
koks naftowy igłowy	— 15% wagowych
pak elektrodowy	— 25% wagowych
włókno poliakrylonitrylowe	— 3% wagowych

Do przygotowanego w mieszalniku dwuzetowym zestawu rozdrobnionego koksu naftowego normalnego oraz igłowego, wprowadza się niekarbonizowane, surowce włókno poliakrylonitrylowe pocięte na odcinki o długości od 1 mm do kilkunastu centymetrów i miesza się.

Po wymieszaniu zalewa się lepiszczem pakowym i ponownie miesza się w temp. 140°C do otrzymania mieszaniny o konsystencji ciastowatej, z której w temp. 100°C formuje się dowolne kształtki na prasie hydraulicznej przelotowej pod ciśnieniem 160 KG/cm², po czym wstępnie obrabia i wypala w znany sposób w komorowych piecach kręgowych oraz grafituje w elektrycznych piecach oporowych typu Achesona.

P r z y k ł a d III. W skład tworzywa wchodzi:

koks naftowy lub pakowy	– 37% wagowych
pak elektrodowy	– 30% wagowych
karbolineum węglowe	– 3% wagowych
włókno celulozowe	– 30% wagowych

Do przygotowanego w mieszalniku dwuzetowym zestawu rozdrobnionego koksu naftowego oraz koksu pakowego wprowadza się niekarbonizowane, surowe włókno celulozowe, pocięte na odcinki o długości od 1–50 mm i miesza się. Po wymieszaniu zalewa się lepiszczem pakowym i ponownie miesza w temp. 150°C do otrzymania mieszaniny o konsystencji ciastowatej, z której w temp. 120°C formuje się dowolne kształtki na prasie hydraulicznej blokowej pod ciśnieniem 2000 KG/cm², po czym wstępnie obrabia i wypala w znany sposób w komorowych piecach kręgowych oraz grafituje w elektrycznych piecach oporowych typu Achesona.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tworzywa z węgla lub grafitu o podwyższonej wytrzymałości termicznej na bazie niskopopiołowych kokсів naftowych, kokсів pakowych, lepiszczy pakowych, smoły lub karbolineum węglowego, przez mieszanie i podgrzewanie niskopopiołowych kokсів naftowych lub pakowych z lepiszczem pakowym, formowanie kształtek, wypalanie i grafitowanie, z n a m i e n n y t y m, że do rozdrobnionych, niskopopiołowych kokсів naftowych lub pakowych w ilości 40–85% wagowych ogrzewanych w mieszalniku, wprowadza się niekarbonizowane, surowe włókna chemiczne organiczne lub włókna naturalne, organiczne, względnie mieszaniny obydwu grup wymienionych włókien w ilości 1–30% wagowych, przy czym włókna pocięte są na odcinki o długości 1–50 mm lub kilkunastu centymetrów w zależności od stosowanego rodzaju formowania kształtek, po czym suche zestawy surowców stałych miesza się z włóknem organicznym w temperaturze 100–150°C, zadaje lepiszczem pakowym w ilości 15–30% wagowych z dodatkiem karbolineum węglowego lub smoły w ilości 3–10% wagowych i ponownie miesza w temperaturze 100–150°C do otrzymania mieszaniny o konsystencji ciastowatej, z której w temperaturze 80–120°C formuje się dowolne kształtki przez prasowanie przelotowe lub blokowe pod ciśnieniem 30–2000 KG/cm², wypala w znany sposób w komorowych piecach kręgowych, przy czym w zakresie temperatur 200–700°C przyrosty temperatury wynoszą do 3°/h oraz grafituje w znany sposób w elektrycznych piecach oporowych typu Achesona.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że włókna chemiczne organiczne przed wprowadzeniem do suchych zestawów surowców stałych, pokrywa się powłoką związków chemicznych katalizujących karbonizację lepiszcza i grafityzację tworzywa lub poddaje wstępnej obróbce utleniającej.