

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

78757

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.12.72 (P. 159454)

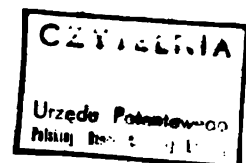
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP C04b 35/54

Int. Cl² C04B 35/54



Twórcy wynalazku: Stefan Jasieńko, Jacek Machnikowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób zagęszczania tworzyw grafitowych przez nasycanie węglem pirolitycznym

Przedmiotem wynalazku jest sposób zagęszczania tworzyw grafitowych przez nasycanie węglem pirolitycznym. Sposób może znaleźć szczególne zastosowanie do poprawy własności drobnych elementów grafitowych o specjalnych przeznaczeniach, takich jak uszczelki grafitowe, kasety grafitowe do stapiania złącz metal-szkło, anody do lamp elektronicznych, części maszyn i urządzeń itp.

Znane sposoby zagęszczania tworzyw grafitowych polegają na ciśnieniowej impregnacji technicznych grafitów o gęstościach $1,55-1,65 \text{ g/cm}^3$ syciwem smołowym lub pakowym, co pozwala, po kilkakrotnym cyklu nasycania uzyskać produkt o gęstości $1,80 \text{ g/cm}^3$. Podobne gęstości uzyskuje się stosując do procesu nasycania żywice furanowe, fenolowe i inne. Znane sposoby zagęszczania tworzyw grafitowych przez nasycanie węglem pirolitycznym polegają najczęściej na prowadzeniu procesu pod ciśnieniem obniżonym do kilku mm słupa Hg. Niekiedy stosuje się różnice ciśnień, które powodują wciąganie węglowodoru w układ porów zagęszczanego tworzywa. Przeprowadzano również próby zagęszczania pod ciśnieniem atmosferycznym stosując węglowodor nierozcieńczony gazem obojętnym i odpowiednio niskie temperatury procesu lub węglowodor w strumieniu gazu nośnego.

Wadą sposobów polegających na impregnacji tworzywa ciekłym syciwem jest konieczność jego koksowania po nasycaniu, co powoduje tworzenie się nowych porów w wyniku wydzielania się gazowych produktów rozkładu syciwa. Z tego samego powodu nie udaje się uzyskać tymi metodami tworzywa całkowicie nieprzepuszczalnego dla gazów. Sposoby zagęszczania tworzyw węglem pirolitycznym stosowane są dla technicznych grafitów o gęstościach $1,55-1,65 \text{ g/cm}^3$ i ze względu na ograniczoną dostępność układu porów pozwalają osiągnąć gęstość do $1,80 \text{ g/cm}^3$. Prowadzenie procesu pod silnie obniżonym ciśnieniem, dające lepsze wyniki, napotyka na duże trudności techniczne przy prowadzeniu procesu.

Celem wynalazku jest otrzymanie tworzyw grafitowych o gęstościach pozornych przekraczających $1,90 \text{ g/cm}^3$ poprzez zagęszczenie technicznych grafitów węglem pirolitycznym, zaś zadaniem technicznym wynalazku jest opracowanie sposobu zagęszczania przez dobranie odpowiednich do zagęszczania tworzyw grafitowych oraz opracowanie sposobu prowadzenia procesu i ustalenie optymalnych jego parametrów.

Zadanie to zostało zrealizowane przez prowadzenie procesu zagęszczania w ten sposób, że elementy wykonane z tworzywa grafitowego o gęstości ponad $1,70 \text{ g/cm}^3$ charakteryzującego się dostępnym układem porów umieszcza się w kwarcowej rurze znajdującej się w rurowym piecu nawojowym zapewniającym na możliwie długim odcinku jednakową temperaturę. Przez rurę reakcyjną przepuszcza się argon, który przed wejściem do reaktora jest oczyszczany. W płuczce z ogrzanymi opiłkami miedzianymi usuwa się tlen, natomiast ślady wilgoci wymraża się stałym CO_2 . Po usunięciu powietrza z rury reakcyjnej włącza się ogrzewanie pieca, a gdy temperatura się ustali, reguluje się przepływ argonu i wpuszcza razem z argonem metan. Proces zagęszczania prowadzi się w temperaturach $875\text{--}900^\circ\text{C}$, przy liniowych szybkościach przepływu mieszaniny gazowej przez rurę reakcyjną około $0,7 \text{ cm/sek}$ i stężeniu metanu w mieszaninie około $10\% \text{ obj.}$ W czasie prowadzenia procesów nasycania utrzymuje się stabilność temperatury pieca $\pm 5^\circ\text{C}$ i stabilność przepływów $\pm 0,2 \text{ l/godz.}$ Po zakończeniu procesu zagęszczania odcina się dopływ metanu, wyłącza piec, po jego ostygnięciu wyjmuje nasycony element.

Zasadniczą korzyścią wynikającą ze stosowania, według wynalazku, procesu zagęszczania tworzyw grafitowych węglem pirolitycznym z rozkładu metanu jest możliwość otrzymywania w ten sposób elementów o gęstości pozornej ponad $1,90 \text{ g/cm}^3$, całkowicie nieprzepuszczalnych dla gazów i posiadających znacznie poprawioną wytrzymałość mechaniczną. W wyniku procesu zagęszczania, a nawet późniejszego powlekania elementu warstwą węgla pirolitycznego nie ulegają zmianie kształty elementu. Proces może więc być stosowany jako końcowy etap obróbki elementów grafitowych o bardzo nawet skomplikowanych kształtach. Elementy poddane procesowi zagęszczania łatwiej jest obrabiać mechanicznie ze względu na zwiększoną spoistość ziaren, a tym samym zmniejszone kruszenie się. Niska stosunkowo temperatura procesu (około 900°C) i prowadzenie go pod ciśnieniem atmosferycznym sprawia, że jest to metoda technicznie prosta i nie wymagająca stosowania urządzeń specjalnych.

Sposób zagęszczania tworzyw grafitowych o gęstościach ponad $1,75 \text{ g/cm}^3$ przez nasycanie węglem pirolitycznym jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I. Kształtki o wymiarach $83 \times 12 \times 6 \text{ mm}$ i $83 \times 12 \times 3 \text{ mm}$ wykonane z tworzywa grafitowego o gęstości pozornej $1,81 \text{ g/cm}^3$ umieszcza się w rurze kwarcowej znajdującej się w nawojowym piecu rurowym. Przez rurę przepuszcza się argon, oczyszczany przed wejściem do reaktora od śladów tlenu i wilgoci. Po usunięciu powietrza z rury reakcyjnej włącza się ogrzewanie pieca, a gdy temperatura się ustali reguluje się przepływ argonu i wpuszcza razem z argonem metan. Temperatura procesu zagęszczania wynosi 900°C , natężenie przepływu mieszaniny gazów 13 l/godz a stężenie metanu w mieszaninie $10,5\% \text{ obj.}$ W czasie procesu utrzymuje się stabilność temperatury pieca $\pm 5^\circ\text{C}$ i stabilność przepływów gazów $\pm 0,2 \text{ l/godz.}$ Po 60 godzinach zagęszczania odcina się dopływ metanu, wyłącza piec, a po jego ostygnięciu wyjmuje się nasyczone elementy. Przyrost masy kształtki o grubości 6 mm wynosił $5,1\%$, a kształtki o grubości 3 mm – $6,4\%$. Gęstość pozorna kształtki 6 mm wynosiła po nasyceniu $1,90 \text{ g/cm}^3$, a kształtki 3 mm – $1,92 \text{ g/cm}^3$. Tworzywo poddawane nasycaniu otrzymano przez dwukrotną impregnację lepiszczem smołowym grafitu technicznego otrzymanego z surowca o uziarnieniu poniżej 40.

P r z y k ł a d II. Elementy w kształcie prostopadłościanu o wymiarach $20 \times 14 \times 14 \text{ mm}$, z wywierconymi otworami o różnej średnicy wykonane z tworzywa grafitowego o gęstości pozornej $1,75 \text{ g/cm}^3$ poddaje się zagęszczaniu w sposób opisany w przykładzie I. Temperatura procesu wynosi 875°C , natężenie przepływu mieszaniny gazowej 13 l/godz. , stężenie metanu w mieszaninie $10,5\% \text{ obj.}$ Po 100 godz. zagęszczania uzyskuje się przyrost masy elementów równy $9,9\%$, a gęstość pozorną równą $1,92 \text{ g/cm}^3$.

P r z y k ł a d III. Elementy podobne jak w przykładzie II wykonane z tworzywa grafitowego o gęstości $1,83 \text{ g/cm}^3$ poddaje się zagęszczaniu w sposób opisany w przykładzie I. Temperatura procesu wynosi 875°C , natężenie przepływu mieszaniny gazów 13 l/godz stężenie metanu w mieszaninie $10,5\% \text{ obj.}$ Po 60 godz. zagęszczania uzyskuje się przyrost masy równy $4,8\%$, a gęstość pozorną równą $1,92 \text{ g/cm}^3$. Elementy te pokrywa się następnie warstwą węgla pirolitycznego grubości 15, prowadząc proces powlekania przez 20 godzin w temperaturze 950°C przy natężeniu przepływu mieszaniny gazowej 13 l/godz. i stężeniu metanu w mieszaninie $10,5\%$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób zagęszczania tworzyw grafitowych o gęstości pozornej ponad $1,70 \text{ g/cm}^3$ przez nasycanie węglem pirolitycznym z rozkładu gazowych lub ciekłych węglowodorów, znamienny tym, że element wykonany z

tworzywa grafitowego o gęstości ponad $1,70 \text{ g/cm}^3$ charakteryzującego się dostępnym układem porów, nasycą się, w szczelnej rurze umieszczonej w piecu elektrycznym, węglem pirolitycznym z termicznego rozkładu metanu rozcieńczonego inertnym gazem nośnym, przy czym proces zagęszczania prowadzi się w temperaturze $850\text{--}900^\circ\text{C}$, przy stężeniu metanu w mieszaninie gazów 1–20% objętościowych i liniowej szybkości przepływu mieszaniny gazów przez rurę reakcyjną 0,1–5 cm/sek.