



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(51) Int Cl⁷

(11) 319014

C 04 B 35/524, 35/532 , C 25 C 3/08

(13) B1

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19954758	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1994.06.21 PCT/AU94/00338
(22)	Inng.dag	1995.11.24	(85)	Videreføringdag	1995.11.24
(24)	Løpedag	1994.06.21	(30)	Prioritet	1993.06.21, AU, 9522/93
(41)	Alm.tilgj	1996.02.21			
(45)	Meddelt	2005.06.06			
(73)	Innehaver	Comalco Aluminium Ltd , 55 Collins Street, 31st Floor, Melbourne, Vic 3000, AU			
(72)	Oppfinner	Raymond Walter Shaw, 29 Kirribilli Road, New Gisborne, Vic 3438, AU Drago Dragutin Juric, 6 Ben Nevis Grove, Bulleen, Vic 3105, AU Gavan Joseph Stray, 8 Outlook Drive, North Dandenong, Vic 3175, AU			
(74)	Fullmektig	Oslo Patentkontor AS , Postboks 7007 Majorstua, 0306 OSLO, NO			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte ved fremstilling av et karbonholdig materiale, blanding for anvendelse i fremgangsmåten, artikkel fremstilt derved samt bindemiddelsystem			
(56)	Anførte publikasjoner	US 4481052 US 4775455 US 4816511			
(57)	Sammendrag				

Blanding for anvendelse ved fremstilling av et ordnet karboninnholdende materiale innbefatter en bindemiddelfase med minst én polymeriserbar harpiks og partikler av fast materiale som fuktes av bindemiddelfasen. Bindemiddelfasen kan eventuelt innbefatte en polymerisasjonspromoter og/eller et oppløsningsmiddel. Granulometrien av de faste partikler, viskositeten av bindemiddelfasen og de relative mengder av faststoff og bindemiddelfasen kontrolleres slik at ved omhyggelig blanding av de faste partikler og bindemiddelfasen resulterer i at et tynt lag av bindemiddelfasen belegger partiklene. Pyrolyse av den resulterende blanding ved 800-1200°C vil danne et ordnet, karboninnholdende materiale. Fremgangsmåten ved fremstilling av artikler fra blandingen innbefatter blanding av bindemiddelfasen og de faste partikler, formet til ønsket form, herde og pyrolyse ved 800 - 1200°C. Ordnete karboninnholdende materialer erholdes ved meget lavere temperaturer enn tidligere og karboninnholdende materialer således erholdt er resistent mot oppbrytning av alkalimetaller, så som natrium. Blandingen og fremgangsmåten er spesielt egnet for fremstilling av katoder for anvendelse i aluminiumsmelteceller.

Foreliggende oppfinnelse vedrører fremstilling av et karbonholdig materiale og blanding for anvendelse derved, samt harpiksbindemiddelsystem og artikkel. Det harpiksbaserte systemet for de karbonholdige materialer fremstilt derav er spesielt egnet for anvendelse i og som katoder og ildfaste materialer i elektrolytiske celler anvendt ved fremstilling av aluminium, og oppfinnelsen vil i det følgende bli beskrevet under henvisning til dens anvendelse i elektrolytiske celler anvendt ved fremstilling av aluminium. Det må imidlertid forstås at oppfinnelsen ikke kan betraktes å være begrenset til denne anvendelse alene.

Aluminiummetall fremstilles ved elektrolyse av en oppløsning av aluminiumoksid (Al_2O_3) i smeltet kryolitt (Na_3AlF_6) for å forårsake elektroavsetning av smeltet aluminium på katoden. Aluminiumsmelteceller arbeider konvensjonelt ved temperaturer i området $900\text{--}1000^\circ\text{C}$, og badet av smeltet elektrolytt representerer en varm, aggressiv og korrosiv omgivelse.

Aluminiumsmelteceller er generelt konstruert av et stålskall føret med ildfast materiale. Karbonkatoder med kolektorstaver innlemmet deri er plassert på den ildfaste føring. Ved anvendelse av cellen vil forbrukbare anoder plasseres over katoden, og rommet derimellom er fylt med det smeltede bad og smeltet aluminiummetall. Anodene er lett fjernbare og blir generelt erstattet hver 2.-4. uke. Katodestrukturen utgjør imidlertid bunndelen av en arbeidende celle, og det er ikke mulig å erstatte en del av katodestrukturen under celledriften. Følgelig må katodestrukturen konstrueres til å vare den forventede driftslevetid for cellen, som kan ligge i området 3-10 år. I realiteten er feil i katodestrukturen grunnen til de mange feil i aluminiumsmelteceller. Katodefeil nødvendiggjør avstengning og gjenoppbygning av cellen.

Katodestrukturer må tilfredsstillende mange krav for å være egnet for anvendelse i aluminiumsmelteceller. Mer spesielt må katoden være elektrisk ledende for å muliggjøre at elektroavsetningen kan forløpe. Katoden må være fysisk sterk for å motstå slitasje fra badet. Ytterligere må katodematerialet være resistent mot angrep fra badet. Smeltecellebad har høy natriumaktivitet, og det er antatt at angrep av natrium er en av hovedfaktorene som bidrar til katodenedbrytning og svikt.

10 Natrium er kjent for å være i stand til å angripe og nedbryte karbonholdige materialer som følge av absorpsjon og dannelse av interkaleringsforbindelser som forårsaker at karbonet sveller og sprekker. Det karbonholdige materialets mottakelighet for nedbrytning ved alkalimetaller er antatt
15 å være relatert til dets ioniseringsarbeidsenergifunksjon eller Ferminivå. Amorfe karboner av lavere orden har lave Ferminivåer, hvilket fremmer elektronoverføring fra alkalimetallene og innarbeiding av disse alkalimetaller inn i deres struktur. Høyere ordens karboner, slik som grafitt,
20 har høyere Ferminivå og er vesentlig mindre reaktive mot alkalimetaller.

Nesten uten unntagelse er karbonstrukturene fremstilt av karbonholdige materialer. For å fremstille en katodeblokk blir det partikkelformige karbonholdige materiale (vanligvis grafitt og/eller antrasitt) blandet med et bebindemiddel, formet og brent ved en temperatur i området 1200-2000 °C. Lavtemperaturbrenning (1200-1400 °C) gir et produkt som opptar betydelig natrium og har en moderat svelleindeks (typisk 0,4-1 %), men som kan anvendes i aluminiumceller
30 forutsatt at de har en passende konstruksjon for å tillate denne ekspansjon. Brenning ved høyere temperatur gir et mykt, grafitt-type karbon, som viser god motstand mot angrep av natrium og kan ha en svelleindeks på mindre enn 0,1 %. For anvendelse for mer komplekse oppgaver, slik som
35 fremstilling av et fuktbart, ildfast hardt materiale/-gra-

fittkompositt for anvendelse i avanserte smelteceller, er det funnet å være nødvendig med høytemperaturbrenning (2000 °C) for å gi denne grafittstruktur. Dette hever Fermivået og gjør karbonet reistent mot alkalimetaller.

- 5 Bekbundne systemer har ulemper under den aktuelle brennesyklus, fordi bekbindingemidlet er flytende i temperaturområder opptil 500 °C. Dette kan føre til nedfall og annen dimensjonsustabilitet under brenningen av katoden, hvilket ofte fører til behov for maskinering av katoden for å oppnå
10 den ønskede form. Dette øker fremstillingsomkostningene, da disse temperaturer krever stort forbruk av elektrisk energi.

Bekbundne katoder har en porøsitet i området fra 20 % til over 30 %, som følge av de fysiske endringene som finner
15 sted under brenningen. Hvis høydensitetskatoder er krevd, må det initiale brente materiale reimpregneres med bek og ombrennes. Bekbundne katoder har også åpen porøsitet, noe som kan føre til lett infiltrering av badmaterialer og til oksidering av komponentene i tilfeller der de utsettes for
20 eksponering mot oksiderende atmosfærer. Dette er spesielt et problem når oksygenustabile materialer, slik som ildfaste harde materialer er innarbeidet i katoden, og hvor høytemperaturbrenning over lengre tidsperioder er nødvendig. Dette bidrar også til kompleksiteten og omkostningene for
25 systemet.

Ett mulig alternativ til bekbundne karbonholdige aggregater for anvendelse som katoder, er anvendelse av et harpiksbundet system. Imidlertid vil konvensjonell kunnskap ha det til at slike harpiksbundne systemer danner, ved pyrolyse,
30 et bindingemiddelkarbon med hard fornettete struktur, som produserer et amorft karbon. Disse amorfe karbonene, også kjent som polymere karboner, har et lavt Fermivå og er ustabile mot alkalimetaller, slik som natrium, og kan nedbrytes ved dannelse av natrium interkaleringsforbindelser.

Praksis har gitt oss denne konvensjonelle kunnskapen og harpiksbaserte karbonmaterialer blir dermed ikke anvendt som katoder i aluminiumsmelteceller.

Flere forskjellige typer harpiksbasert lim har vært anvendt
5 for å lime konvensjonelle katodeblokker i celler, men
nivået for oppnådd høytemperaturbinding er usikkert. Ved
denne anvendelse har limlagene en tykkelse på 1-2 mm og er
påført katoden for å forene hver blokk til den tilstøtende
10 blokk. Katodeblokkene er tilstrekkelig porøse for å tillate
impregnering av limet og god binding oppnås i herdet til-
stand for å tillate cellekonstruksjon og installering før
oppstart av cellen. Under brenning vil varmekspansjonen
presse blokkene sammen og sette skjøtene under trykk, hvil-
ket nedsetter eller eliminerer bindekravene til limet.
15 Limet spiller liten strukturell rolle under disse betingel-
sene, men er viktig for å fylle rommet mellom katodene for
å forhindre lekkasje. Natriummotstanden (eller mangel
derpå) for limet er antatt å ikke være av betydning grunnet
kompresjonskreftene som eksisterer mellom katodeblokkene
20 som følge av varmekspansjon av cellen under driftstempera-
turene. En eventuell delvis nedbrytning eller ekspansjon av
limlaget vil ikke forhindre dets virkning som forsegling
for skjøten. Litteraturen vedrørende slikt lim gir ingen
referanser med hensyn til natriummotstand, heller ikke til
25 typer anvendt lim.

US patent nr. 4.775.455 beskriver anvendelse av høyytelses-
fenolformaldehydharpiks ved fremstilling av anoder, katoder
og elektroder. Et karbonholdig aggregat blandet med binde-
middel formes til en kompakt masse i ønsket form, og har-
30 piksen får herde for å gi en selvopprettholdt form. Ved
karbonisering av den formede komprimerte massen kan elek-
troder og andre ønskelige former fremstilles. Bindemidlet
omfatter fenolformaldehydnyvolakkharpikser i partikulær
eller varmsmelte, med et smeltepunkt på 100 °C og et total-
35 innhold av flyktige forbindelser ved 135 °C på ikke mer enn

5 vektprosent av harpiksen, inklusiv et innhold av fri fenol på ikke mer enn 4 vektprosent av harpiksen. Mengden faststoff i bindemidlet er fra ca. 6 - 15 vektprosent basert på vekten av det karbonholdige aggregatet.

- 5 US patent 4.816.511 beskriver en sement for å binde karbonblokker, spesielt katodeblokker i elektrolyseceller. Sementen omfatter et karbonholdig aggregat, en herdbar vannløselig flytende polymerharpiks (fortrinnsvis en fenolformaldehydharpiks), vann og vanligvis en herder.
- 10 Sementen forkulles når karbonblokkene utsettes for høye temperaturer.

US patent nr. 4.481.052 omhandler elektrolytiske reduksjonsceller ved aluminiumsproduksjon hvori plater er blitt plassert oppå katodeflaten for å forbedre celledrift. Pla-

15 tene er fremstilt fra en blanding av ildfast hardt metall, et termosett harpiks, karbonholdig fyllstoff og karbonholdige tilsetningsstoffer. Platene er fysisk formet, polymerisert og/eller fornett og forkullet for å danne en plate som kan settes inn i cellen. Det ildfaste metallet kan

20 være homogent fordelt i platen eller konsentrert i lag.

U.S. patent nr. 4.479.913 i navnet Akerberg et al. viser en fremgangsmåte og en blanding for å forene karbonblokker. Karbonblokkene som skal forenes, er typisk katoder som anvendes i aluminiumelektrolyseceller. Bindemiddelblandingen

25 innbefatter kalsinert antrasitt, et harpiksbindemiddel, monomert furfurylalkohol og en katalysator. Harpiksmaterialet er en furanharpiks, en fenolharpiks slik som novolakk, resol og bisfenol A, resorcinol kulltjære eller annet harpiksholdig materiale som kan karboniseres til et karboninn-

30 hold større enn 40 %. Den anvendte katalysator omfatter en relativt svak syre eller et kloridsalt valgt fra sinkklorid, ammoniumklorid eller jern(II)klorid.

Ved bruk blir blandingen stampet inn i rommene mellom tilstøtende karbonblokker. Det er angitt at innstampingstrykket på blandingen presser furfurylalkohol ut av blandingen med aggregat og harpiks. Furfurylalkoholen vil deretter penetrere de perifere deler av karbonblokkene. Ved oppvarming vil furfurylalkoholen polymerisere, og ved oppvarming til temperaturer nær 1000 °C vil furfurylalkoholpolymeren og ikke-polymerisert furfurylalkohol, både inne i karbonblokkene og inne i rommet mellom tilstøtende karbonblokker karboniseres og etterlate et ytterligere karbonnettverk inne i både karbonblokken og den innstampede blandingen. Karbonnettverket inne i karbonblokken er fullstendig forbundet med karbonnettverket av karbonisert bindemiddel og monomer ved grenseflaten av karbonblokken og aggregatblandingen for å gi en sterk karbon-karbon-binding mellom karbonblokken og aggregatblandingen.

Blandingens beskrevet i Akerberg et al. vil resultere i et amorft eller hardt karbon ved brenning eller pyrolyse. Det vil ikke dannes noen grafittstruktur. Akerberg et al. ønsker å oppnå en sterk, stiv binding mellom tilstøtende blokker. Dette oppnås ved å brenne bindemiddelblandingen for å gi et glassaktig karbon, det er velkjent at amorfe karboner er sterkere enn grafittholdige karboner. Selv om amorft karbon dannet ved pyrolyse av blandingen ifølge Akerberg et al. vil være mottagelig for nedbrytning ved natrium, vil natriumbevirket nedbrytning av dette laget ikke være kritisk strukturelt sett, og følgelig er natriummotstand ikke et krav for karbonet beholdt ved pyrolyse av blanding ifølge Akerberg et al., av de tidligere gitte grunner.

U.S. patent nr. 4.348.343, også i navnet Akerberg et al. og overdratt til Quaker Oats Company, beskriver en fremgangsmåte og en blanding for dannelse av et tørt frittstrømmende partikkelformig faststoff som anvendes som bindemiddelsystem for å binde partikler av karbon, sand og andre faste partikkelformige materialer. Bindemidlet består av furfural

og en novolakk-harpiksblanding. Denne blanding blir deretter blandet med et partikkelformig materiale inneholdende en liten mengde flytende amin dispergert derpå. Blandingen fortsettes inntil massen brytes opp til et frittstrømmende partikkelformig materiale. Det resulterende partikkelformige materiale kan formes, ekstruderes eller trykkstøpes til en ønsket form og forbindes til en helhetlig masse ved varme eller kompresjon.

For å oppnå hensiktene i henhold til U.S. patent nr. 4.3-48.343 må trietylentetramin anvendes som aminkatalysator. I patentet er det angitt eksempler på heksametylentetramin eller trietanolamin hvor det ikke ble oppnådd det ønskede resultat.

Eksempel III i U.S. patent nr. 4.348.343 viser fremstilling av en karbondigel ved karbonisering ved 800 °C under en reduserende atmosfære. Selv om det ikke er nevnt i patentet, blir et hardt, amorft karbon trolig dannet.

Dette patent vedrører kun det dannede pulvers fysiske natur, uten noe forsøk på å gi en forbedret karbonstruktur for kjemisk motstand. Følgelig, selv om en karbonstruktur kan dannes ved brenning, vil dette resultere i et typisk hardt, amorft karbon.

Flere tidligere referanser har vist at harpiksbaserte systemer kunne pyrolyseres til å danne grafittholdig karbon. Imidlertid har alle disse referansene, uten unntagelse krevd oppvarming til en temperatur overstigende 1600 °C for å oppnå grafittholdig karbon. Disse referansene krever tynne polymerlag for påføring på en overflate. Ved pyrolyse ble tynne lag av grafittholdig karbon dannet, hvilke tynne lag ville ha liten eller ingen praktisk anvendelse. Mekanismen for dannelsen og eventuelle muligheter for utnyttelse av systemer av denne type for fremstilling av nyttige gjenstander ble ikke vist.

Ungarsk patentsøknad nr. 185.496 av Tatabanyai Aluminiumkoho beskriver et bindemiddel for fremstilling av kunstige karboner. Bindemidlet innbefatter en furfurylalkoholharpiks (fremstilt ved å blande furfurylalkohol med fosforsyre-katalysator) blandet med B_2O_3 og/eller borsyre. Dette bindemid-
5 delsystemet anvendes som et bindemiddel, bl.a. for å binde sammen grafittpartikler for å danne formede partikler. Borksid eller borsyre reagerer med furfurylalkohol til å danne furfurylborat. Under påvirkning av varme vil furfu-
10 rylalkohol og furfurylborat undergå polymerisering i nærvær av den sure katalysatoren. Ifølge patentet vil de store organiske molekylerne krakkes under påvirkning av høye temperaturer, mens B_4C og pyrokarboner dannes, hvilket representerer en sterk binding mellom karbon- og grafittpartiklene
15 anvendt som fyllstoff. Dette indikerer klart at pyrokarbonet dannet ved pyrolyse av harpiksen ikke er grafitt.

Harpiksbasert lim har også blitt foreslått som bindemidler for komposittmaterialer inneholdende ildfaste, harde materialer (RHM'er), hvilke komposittmaterialer er egnede for
20 anvendelse i aluminiumsmelteceller. For eksempel er det vist i en rekke patenter overdratt til Martin Marietta Corporation eller Commonwealth Aluminium Corp., innbefattende U.S. 4.466.996, U.S. 4.526.911, U.S. 4.544.469, U.S. 4.602.990 og U.S. 4.624.766, aluminiumfuktbare kompositter
25 fremstilt fra RHM, et varmeherdende bindemiddel, en blanding, et karbonholdig fyllstoff og karbonholdig additiv. Blandingen, når den karboniseres (brennes), danner et lag omfattende RHM i en karbonholdig matriks bundet sammen med amorft karbon. Dette er åpenbart et ikke-grafittholdig karbon.
30 Blandingen er en våt, påsmørbar blanding, som krever vesentlige nivåer bindemiddel og løsemiddel. Ingen forsøk ble utført for å regulere partikkelgranulometrien og mengden og viskositeten til bindemidlet for å gi et tynt bindemiddellag og minimalisere fylling av hulrom. De beskrevne
35 blandinger i disse patentene er begrenset til en tykkelse på mindre enn 2 cm. Disse materialer har ikke blitt utnyt-

tet kommersielt, og det er tvil om deres langtidsoverlevelse under bruksbetingelser. Komposittene inneholder også betydelige mengder RHMer.

5 Et antall andre fagpersoner har patentert anvendelse av harpiksbindende midler for elektroder ved aluminiumsmelting. Disse har hovedsakelig blir anvendt som anoder for hvilke kjemisk motstand er av mindre betydning, da de ikke er utsatt for høye alkalimetallaktiviteter og forbrukes i løpet av en relativt kort tidsperiode. Denne er typisk mindre enn 20 døgn. Ingen av disse patentene angir forbedret eller uventet alkalimetallmotstandoppførsel eller baserer seg på kontroll av bindemiddelfilmtykkelsen og/eller innarbeiding av heteroatomer inn i systemer for å modifisere strukturen.

15 I denne beskrivelsen anvendes betegnelsen "polymeriseringsaktivator" for å angi forbindelser som fremmer polymerisering av den polymeriserbare harpiksen. Polymeriseringsaktivatoren kan virke kun som en katalysator for polymeriseringsreaksjonen, eller den kan ta del i polymeriseringsreaksjonen som en reaktant, og derved i det minste delvis innarbeides i den dannede polymer.

I beskrivelsen viser partiklenes "granulometri" til partikkelstørrelsesfordelingen og fordeling av partikkelformene til de faste partiklene.

25 Ved aluminiumoksidsmelting oppnås tilstrekkelig motstand mot alkalimetallnedbrytning når et prøvestykke underkastes en standard Rapport bestemmelse i hvilken prøvestykket ekspanderer mindre enn 1 %, og det ikke dannes noen betydelig makroskopiske sprekker som vil bryte opp strukturen, og denne generelle bestemmelse anvendes for å angi alkalimetallmotstanden i resten av beskrivelsen. Rapport svellebestemmelsen er beskrevet i en artikkel av E. W. Dewing, 30 **Trans. Met. Soc. AIME**, bind 227, des. (1963), s. 1328-1333.

Foreliggende oppfinnelse omhandler en fremgangsmåte ved fremstilling av et karbonholdig materiale omfattende å:

(i) blande partikler av et fast materiale med en bindemiddelfase; hvilket materiale er termisk stabilt ved en temperatur i området 800 - 1200 °C; partiklene har en granulometri hvor hulrom mellom partiklene har en størrelse på mindre enn 20 µm i diameter; bindemiddelfasen omfatter minst en polymeriserbar harpiks og eventuelt en eller flere komponenter valgt fra minst en polymeriseringsaktivator og minst et løsemiddel, bindemiddelfasen har et forkullingsutbytte overstigende 20 % ved oppvarming til en temperatur i området 800 - 1200 °C og bindemiddelfasen har en viskositet på mindre enn 10 Pa.s., idet viskositeten er bestemt ved blandetemperaturen i fravær av fine fyllstoffpartikler i bindemiddelfasen; hvorved, i blandingen, partiklene er belagt med et lag av bindemiddelfasen med en tykkelse på mindre enn 2 µm, og

(ii) herde bindemiddelfasen for i det minste delvis å polymerisere denne, og

(iii) oppvarme den herdete blandingen til en temperatur i området 800 - 1200 °C for å karbonisere bindemiddelfasen for å gi et karbonbasert materiale som er resistent mot alkalimetallnedbrytning.

Foreliggende oppfinnelse omhandler også en artikkel omfattende faststoffpartikler og karbonholdig matriks inneholdende faststoffpartiklene, hvor den karbonholdige matriksen er resistent overfor nedbrytning ved alkalimetaller, og artikkelen kan erholdes fra faststoffpartiklene og en bindemiddelfase innbefattende polymeriserbar harpiks og eventuelt en polymeriseringsaktivator og/eller et løsemiddel ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse.

Foreliggende oppfinnelse omhandler ytterligere et harpiksbindemiddelsystem passende for anvendelse i bindemiddelfasen i foreliggende fremgangsmåte omfattende minst en komponent med et elektrondonoratom inkorporert deri ved polymerisering, hvor elektrondonoratomet er bibeholdt i det karbonholdige materialet fremstilt ved å brenne harpiksbindemiddelsystemet ved en temperatur i området 800 - 1200 °C.

Foreliggende oppfinnelse omhandler i tillegg en blanding for anvendelse i foreliggende fremgangsmåte omfattende faststoffpartikler og en bindemiddelfase hvori, i blandingen partiklene er trukket med et lag av bindemiddelfasen, og hvori blandingen danner et karbonholdig materiale resistent overfor nedbrytning ved alkalimetall når blandingen er forkullet ved oppvarming til en temperatur i området 800 - 1200 °C.

De faste partiklene som anvendes i foreliggende blanding har en granulometri som tillater tett pakking mellom partiklene og hvor det unngås dannelse av store hulrom mellom partiklene som ellers ville fylles med bindemiddelfasen under blandingen. Partiklene er fortrinnsvis av en størrelse i området 5-2000 µm og kan omfatte en bimodal eller trimodal blanding, eller også en kontrollert blanding av en kontinuerlig størrelsesfordeling for å oppnå den ønskede granulometri. Hulrommene mellom partiklene er mindre enn 20 µm i diameter. Når bindemiddelfasen blandes med de faste partikler vil noe av bindemiddelfasen fylle hulrommene mellom partiklene. Oppfinnerne har postulert at en del av bindemidlet i hulrommene ikke vil være fullt resistent mot alkalimetall etter karbonisering, og dette kan svare for en liten grad av natriuminterkalering som finnes i noen prøver fremstilt i henhold til oppfinnelsen. Dette vil generelt ikke by på et problem, forutsatt at bindemidlet som holder partiklene sammen ikke brytes opp og forutsatt at mengden bindemiddel i hulrommene er tilstrekkelig liten, slik at den del av ekspansjonen som følge av natriumopptak i dette

karbonet ikke forårsaker tilstrekkelig spenning over det totale systemet til å bryte det opp. Derfor bør størrelsen på hulrommene mellom partiklene minimeres.

Partiklene kan være av et hvilket som helst fast materiale som er varmestabilt ved temperaturene som anvendes ved karbonisering av blandingen. Slike faste materialer innbefatter koks, antrasitt, grafitt, keramiske materialer, ildfaste harde materialer, eksempelvis borider, nitrider og karbider av gruppen IV til VI overgangsmetallene, samt høyt-smeltende metaller.

Overflaten til partiklene kan, om ønskelig, behandles for å forbedre fukting av bindemiddelfasen. Eksempler på slik behandling innbefatter bevisst oksidering, vasking i vann eller syre, eller tilsetning av et kjemisk overflateaktivt middel.

Valget av materiale for de faste partikler er avhengig av den ønskede anvendelse av enhver artikkel eller artefakt fremstilt fra blandingen. Eksempelvis, hvis blandingen skal anvendes for fremstilling av katoder for en konvensjonell aluminiumsmeltecelle, kan de faste partikler være av grafitt eller antrasitt. Andre faste partikler kan anvendes i forskjellige anvendelser for å endre egenskapene for sluttproduktet. Eksempelvis, hvis det er ønskelig å fremstille en katode for en aluminium-elektrolysecelle som er fuktbar av smeltet aluminium (slik som er ønskelig i en avtrukket katodecelle) kan ildfaste harde materialer, så som TiB_2 innarbeides i blandingen for å gi en aluminiumfuktbar overflate i sluttproduktet. Andre faste partikler kan vurderes for å forbedre oksideringsresistensen, metaller for å forbedre de mekaniske egenskaper eller keramiske oksider til å gi ildfaste egenskaper.

Når blandingen er ferdigblandet i grønn tilstand har blandingen ifølge foreliggende oppfinnelse fortrinnsvis en kon-

sistens som er tilsvarende den for en bakedeig. Konsisten-
sen kan variere avhengig av de relative mengder av binde-
middelfase og de faste partikler anvendt i blandingen.

Generelt bør den fullt utblandede blandingen i grønn
5 tilstand utvise en viss bindekraft, eksempelvis bør det
være mulig å klemme den fullt utblandede blandingen til en
ball og at ballen henger sammen ved dette trinnet, etter at
materialet er formet og før herding.

I tilfeller hvor relativt store mengder av et eller flere
10 løsemidler anvendes, hvor løsemidlene fordampes eller på
annen måte fjernes fra den utblandede grønne blandingen før
herding, kan den fullt utblandede blandingen foreligge i
form av en våt deig ved den initiale innblanding.

Uten ønske om å være bundet av noen teori, er det postulert
15 at motstanden mot oppbryting av alkalimetaller i karboni-
sert materiale dannet fra blandingen ifølge oppfinnelsen,
kan tilskrives tilstedeværelse av grafittiske eller ordnede
karbonstrukturer i det ferdige karbonholdige produktet. Det
er antatt at en eller flere av kjedeordningene av polymer-
20 forløperen pluss kjedeordningen av bindemidlet under pyro-
lyse/karbonisering gir en høyordnet struktur, hvilket fører
til forøket Ferminivå og forbedret alkalimetallmotstand.
Ytterligere innarbeiding og tilbakeholdelse av elektrodo-
noratomer i karbongitteret som dannes fra denne tynne bin-
25 demiddelfasefilmen kan ytterligere øke Ferminivået og alka-
limetallmotstanden. Ordningen kan fremmes kjemisk ved kont-
roll av herdereaksjonene og dannelsen av en ordnet polymer-
forløper. Følgelig kan det fremstilles karboner med et høyt
Ferminivå med høy motstand mot nedbrytning av alkalimetall-
30 ler ved en overraskende lav temperatur i områdene 800-1200
°C, mer foretrukket 900-1100 °C.

Det har forekommet litteraturreporter vedrørende grafitt-
karboner fremstilt fra polymersystemer med spesielle be-
handlinger under anvendelse av katalytiske og/eller belast-

ningsgrafittiserende metoder. Dette har vært i forskningsstudier og har ikke vært kjent for fremstilling av gjenstander eller artefakter. I dette tidligere arbeidet, selv om en viss endring kunne sees ved temperaturer så lave som 5 1000 °C, krevde grafittisering varmebehandling til temperaturer over 1600 °C, slik som ved normale grafittiserbare forløpere slik som antrasitt eller bek. Disse spesielle polymersystemene ble rapportert å utvise anisotropi, hvilket også kan sees i tradisjonelle grafittiserbare karboner ved 10 temperaturer i størrelsesorden 1000 °C. Imidlertid, hvis de ikke underkastes ytterligere temperaturbehandling i overkant av 1600 °C, vil tradisjonelle grafittiserbare karboner, slik som antrasitt, ha et lavt Ferminivå og være utsatt for alkalimetallangrep, og de rapporterte polymersystemer vil også forventes å utvise en tilsvarende oppførsel. 15

Det er ytterligere postulert, i foreliggende oppfinnelse, at tilstedeværelse av et tynt bindemiddelfaselag som undergår pyrolyse i fast tilstand rundt partiklene, er et av kravene for dannelse av karbon med et høyt Ferminivå ved 20 kjedeordning. Igjen uten ønske om å være bundet av noen teori er det antatt et tynt bindemiddelfaselag rundt hver partikkel muliggjør at det dannes strekkspenninger i lagretningen og kompresjonsspenning på tvers av lagretningen, under herdingen og/eller pyrolysen, hvilke spenninger tillater at det finner sted re-orientering av strukturen under pyrolysen, slik at det ved pyrolyse dannes et karbon med en høy grad av strukturell ordening og følgelig et høyere Ferminivå og alkalimetallmotstand enn det som 25 ellers kunne forventes hvis polymersystemet ble herdet i fravær av partikler eller i tykkere lag som konvensjonelt anvendes. Uten ønske om å være bundet av noen teori er det ytterligere postulert at polymerstrukturen av dette tynne bindemiddelfaselaget kan anordnes slik at det undergår en vesentlig dehydrogenering under pyrolysen uten vesentlig 30 nedbrytning av det primære polymere skjelettet, dette ved valg av passende forløpere med polymerer hvori passende 35

heteroatomer er innarbeidet, og nitrogen er spesielt foretrukket. I et slikt tynt lag som anvendt ifølge oppfinnelsen vil overflaten av de faste partikler også bidra til ordningen, forutsatt at de har korrekt sammensetning for å
5 komme i intim kontakt og det har aktive forbindelser til stede som påvirker komponentene i bindemiddelsystemet. Uavhengig av den involverte mekanismen har forsøk vist at høy Ferminivåkarbon (og følgelig alkalimetallresistent karbon) ikke dannes ved pyrolyse ved cirka 1100 °C hvis det ikke er
10 faste partikler til stede i bindemiddelfasen eller hvis det er for meget bindemiddelfase til stede, hvilket gir en blanding som kan beskrives som en "dam" av bindemiddelfase inneholdende faste dispergerte partikler.

Borden i US patent nr. 4.775.455 angir anvendelse av fenolformaldehydnyvolakk og fenolformaldehydresoler for fremstilling av elektroder for anvendelse ved aluminiumproduksjon. De angir at materialene gir en egnet fysisk struktur med bedre egenskaper enn med bekbundne materialer. Intet forsøk er vist i patentet når det gjelder å regulere tykkelsen til bindemiddelfilmen eller for å fremme noen spesielle egenskaper for bindemiddelkarbonet ved valg av spesielle harpikser. I realiteten er det ikke angitt noen kjemiske motstanddata for å vurdere deres virkemåte med hensyn til alkalimetallangrep, hvilket er den mest kritiske faktor
20 i katodeanvendelser. Det er ikke kjent at disse katoder er anvendt kommersielt.

De to harpiksene vist i Bordens patent vil normalt danne ikke-ordnede amorfe karboner da de er knyttet via metylenbroer. Selv om de kan anvende heksammin som et herdemiddel vil mekanismen ikke føre til innarbeidelse av nitrogen i systemet ved temperaturer over 300°C. De vil heller ikke reagere med tilsatte flytende komponenter, tilsatt som mykgjørere i bindemidlet, slik som postulert i systemet ifølge foreliggende oppfinnelse. Heller ingen andre forskere som
35 anvender harpiksbindemidlet for elektroder i aluminiums-

smelter angir forbedret eller uventet alkalimetallmotstand eller baserer seg på innarbeiding av heteroatomer i systemet for å modifisere strukturen.

I henhold til foreliggende oppfinnelse, i den hensikt å
5 oppnå den ønskede tynne bindemiddelfasefilmen rundt de faste partiklene, er det nødvendig å tilpasse granulometrien for de faste partiklene med egenskapene for bindemiddelfasen. Det er også nødvendig å ha et riktig forhold mellom faststoff og bindemiddel.

10 Overflaten til partiklene må fuktet med bindemiddelfasen i som blandet (grønn) tilstand og forbli tilknyttet i polymerisert tilstand (etter herding), slik at det dannes en vedheftende struktur med relativt god styrke og hvor polymeren er utspredd over partikkeloverflatene for å fremme de
15 tynne lagene i grønn tilstand før herding.

Viskositeten av den grønne bindemiddelfasen må være tilstrekkelig lav for å muliggjøre at bindemidlet sprer seg over partikkeloverflatene og må være tilstrekkelig tynn for å oppnå de ønskede egenskaper. Viskositeten er åpenbart
20 temperaturavhengig, med en verdi på mindre enn 10 Pa.s ved temperaturene ved hvilken den grønne blanding dannes (blandetemperatur), mer foretrukket viskositet på mindre enn 1.0 Pa.s, anvendes og en spesielt foretrukket viskositet er 0.1-0.5 Pa.s. Viskositeten for bindemiddelfasen bestemmes i
25 fravær av eventuelle fine fyllstoffpartikler som kan tilsettes.

De ovenfor gitte verdier for bindemiddelfasens viskositet er bestemt ved måling av viskositeten til bindemiddelfasen, uten tilstedeværelse av meget fine fyllstoffpartikler. Hvis
30 fine fyllstoffpartikler er til stede i bindemiddelfasen, kan viskositeten for bindemiddelfasen øke til verdier over 10 Pa.s og bindemiddelfasen vil bli en ikke-Newtonsk væske. Allikevel, hvis viskositeten for bindemiddelfasen før til-

setning av de meget fine fyllstoffpartikler er mindre enn 10 Pa.s vil bindemiddelfasen tilfredsstillende viskositetsgraden ifølge oppfinnelsen.

Bindemiddelfasen kan også inneholde meget fine partikler, slik som sot eller kullmel og viskositetsmodifiserende bestanddeler slik som silika, som en del av dens volum. Slike meget fine partikler (typisk i en størrelse mindre enn 1 µm, fortrinnsvis 30-500 nm) blir en del av bindemiddelfasen og kan ytterligere være behjelpelig med å stabilisere bindemiddellegenskapene. Disse meget fine partiklene er spesielt gunstige for å regulere krympeegenskapene til bindemiddelfilmen og for å senke mengden flyktige bestanddeler som frigis og nedsette porøsitet som dannes under herding og brenning. De er ikke nødvendige for å danne karbon med høyt Ferminivå, men kan være nyttige ved å øke graden av ordening i de tilfeller hvor lavtforvullende bindemidler anvendes. De anvendes også i tilsvarende anvendelser i ildfaste materialer og i anoder hvor bek er bindemiddel, for å forbedre fysiske egenskaper.

Viskositetsbestemmelser kan utføres under anvendelse av en hvilken som helst standard teknikk som gir et absolutt mål på viskositeten. Fremgangsmåten som anvendes i foreliggende tilfelle er et "Couette" type rotasjonsviskosimeter med "Bob and Cup" geometri. Andre egnede geometrier innbefatter en konus og en plate, samt parallell plate.

Bindemiddelfasen og de faste partiklene blir fortrinnsvis blandet slik at bindemiddelfasen utgjør 20-45 volumprosent og de faste partiklene 55-80 volumprosent i grønn tilstand.

Det er funnet at det er vanskelig å ha mer enn 80 volumprosent faste partikler i blandingen, som følge av vanskeligheter under blanding og pakking. Mer enn 45 volumprosent bindemiddelfase resulterer i at for meget bindemiddel er til stede i blandingen, hvilket kan føre til dannelse av

store områder med bindemiddelfase inneholdende lite eller intet partikkelformig materiale. Ved karbonisering kan disse områdene danne karbonisert bindemiddel med liten motstand mot alkalimetallangrep.

- 5 For å vise det krevde valg av granulometri og bindemiddelfasenivået som anvendes ifølge foreliggende oppfinnelse henvises det til figurene 1-3, som viser skjematisk en velblandet blanding i henhold til foreliggende oppfinnelse. Figur 1 og 3 har ønskede granulometri og bindemiddelnivåer.
- 10 I disse figurene eksisterer det kun små hulrom mellom partiklene, og tynne bindemiddellag omgir og belegger partiklene. I motsetning, i figur 2, er det vist en blanding med dårlig granulometri og overskudd av bindemiddelfase. I figur 2 eksisterer det store "dammer" med bindemiddelfase
- 15 mellom partiklene, og det ønskede tynne lag av bindemiddelfasebelegg på hver partikkel er ikke oppnådd. Systemet vist i figur 2 vil ikke gi et orientert karbon ved pyrolyse ved 800-1200°C.

- Figur 4 viser grafisk partikkelstørrelsesfordeling for partikkelblandingen. Blandingen representert med den heltrukne linjen har relativt lav porøsitet og vil være egnet for anvendelse ifølge oppfinnelsen. Blandingen representert med de stiplede linjene har en porøsitet på 45 % og vil kreve større mengde bindemiddel.
- 20

- 25 Et antall polymeriserbare harpikser kan være egnet for anvendelse i foreliggende oppfinnelse. Harpikser som kan anvendes, innbefatter fenolharpikser så som novolakker og resoler, polyfenylen, epoksy, polyamid, polyimid, furan, nitril og alkydharpikser. En eller flere polymeriserbare
- 30 harpikser kan innbefattes i bindemiddelfasen.

Bindemiddelfasen kan også innbefatte en eller flere polymeriseringsaktivatorer for å muliggjøre at en polymerisering og/eller fornetningsreaksjon finner sted. Polymerise-

ringsaktivatoren kan kun virke som en initiator for reaksjonen eller ta del i polymeriseringsreaksjonen som en reaktant.

5 Bindemiddelfasen kan ytterligere omfatte en eller flere løsemidler. Løsemidlet eller løsemidlene kan anvendes for å justere viskositeten til det harpiksbaserte bindemiddelsystemet. I visse utførelsesformer kan løsemidlet også aktivt delta i å lette en polymeriserings- og/eller fornetningsreaksjon med harpiksen.

10 Den foretrukne bindemiddelfasen i foreliggende oppfinnelse omfatter en novolakkharpiks, furfurylalkohol og heksamin. Heksamin er også kjent som heksametylen-tetramin. Furfurylalkoholen virker som et løsemiddel og som en polymerforløper. Heksamin virker som en polymeriseringsaktivator. I
15 dette bindemiddelsystemet er det funnet at både furfurylalkohol og heksamin tar del i den reaksjonsrekkefølgen som finner sted under herding og pyrolyse og blir innarbeidet i den ferdige strukturen. Spesielt vil nitrogen bibeholdes i strukturen under karboniseringen, og det er postulert at
20 denne bibeholdelse av nitrogen er et viktig trekk for ytterligere å høyne Ferminivået og alkalimotstanden for karbonet. Polymeren kan være i stand til å inngå i en aromatisk ringdannelse under pyrolysen. Bibeholdelse av mye av nitrogenet og noe av hydrogenet i materialet, selv etter
25 brenning ved 1100 °C, er en ikke-standard oppførsel i forhold til pyrolyse av de individuelle komponentene.

I den foretrukne novolakkbaserte bindemiddelfasen har preliminært forarbeid indikert at det ønskede karbon med høyt Ferminivå erholdes fra novolakk som er fri for ortoposisjoner og at den foretrukne novolakkharpiks har tilstrekkelig
30 av disse posisjonene tilgjengelige for å gi bindinger, og innarbeide nitrogen i en form som er stabil ved høye temperaturer.

I den foretrukne novolakk/heksamin/furfurylalkohol bindemiddelfasen kan denne omfatte 20-60 % novolakk med heksamin tilsatt i andeler, normalt i mengder på 15-25 % av novolakken (alle prosentandeler er pr. vektprosent hvis intet annet er angitt). Furfurylalkohol utgjør balansen. Mer foretrukket omfatter bindemiddelfasen 30-45 vektprosent novolakk, 6-9 vektprosent heksamin og 46-64 vektprosent furfurylalkohol.

Andre harpikser som kan være egnet for å gi denne ytterligere forsterkede utførelsen, innbefatter hydrocykliske harpikser eller harpikser som kan omordnes for å danne nye aromatiske ringer og spesielt innarbeide et heteroatom i en aromatisk struktur under polymeriseringen eller karboniseringen. Eksempler på disse innbefatter polyamider, polyimider, furaner eller nitriler.

Studier av den foretrukne novolakk-furfurylalkohol-heksamin bindemiddelfase har vist at polyamider, polyimider og nitriler kan dannes som mellomprodukter under herding av bindemiddelfasen. Følgelig kan polyamider, polyimider og nitriler anvendes som originalkomponenter i bindemiddelfasen. Imidlertid er det foretrukket å anvende passende blandinger av novolakk/furfurylalkohol/heksamin for å danne disse forbindelser in-situ som komponenter av novolakk/furfurylalkohol/heksaminsystemet, da disse har lavere pris enn polyamider, polyimider og nitriler.

Polyamidharpikser blir generelt fremstilt av en flerverdig syre og et polyamid. Eksempler på egnede forløpermaterialer som kan anvendes til å gi polyamidharpikser som er egnet for anvendelse i foreliggende oppfinnelse, innbefatter syrer slik som tereftalsyre, isoftalsyre, pyromelittinsyre, glutarsyre, adipinsyre og pimelinsyre, samt aminer valgt fra ortofenylendiamin, 2,4-diamintoluen, 4,4-metylendianilin, etyldiamin, heksametylendiamin og piperazin.

Eksempler på polyimidharpikser egnet for anvendelse i foreliggende oppfinnelse innbefatter polybenzimidazol, poly(N,N'-bis(p,p'-oksidifenyl)) pyromellitimid og poly(m-fenylenpyromellitimid).

5 Nitriler som kan anvendes i foreliggende oppfinnelse innbefatter basiske forbindelser slik som alkylnitriler eller benzylnitril som kan omsettes til å danne polymere typer slik som amider eller langkjedete former slik som polyakrylnitril.

10 Eksempler på furanharpikser som er egnet for anvendelse i foreliggende oppfinnelse innbefatter poly(furfurylalkohol) og dets substituerte derivater og poly(2,5 bis(hydroksymetyl)furan og dets substituerte derivater.

15 Eksempler på polyfenylharpikser egnet for anvendelse i oppfinnelsen innbefatter polyfenylen, polyperfluorfenylen, polyfenylenoksid og polyfenylensulfid. Substitusjon av de aromatiske ringer er mulig, og av vanlige anvendte grupper kan eksempelvis nevnes: fenyl, metyl, epoksider, fenylsulfat og hydroksyl.

20 Eksempler på epoksyharpikser som er egnet for anvendelse i foreliggende oppfinnelse innbefatter dem som fremstilles ved å omsette harpikser valgt fra diglysidyleter av bisfenol A og dets derivater, glysidyletere av kresolnovolakkharpikser, glysidyletere av fenolnovolakkharpikser og
25 tetraglycidylmetylen-dianilin og dets derivater med aminer valgt fra etylendiamin, propylendiamin, p-fenylendiamin, 2,4 diamintoluen og 4,4 metylendianilin.

Alkydharpikser som er egnet for anvendelse i foreliggende oppfinnelse kan fremstilles med omsetning av flerverdige
30 alkoholer og flerverdige syrer (eller deres anhydrid) modifisert med enverdige fettsyrer. Eksempler på hver av disse materialer er:

* flerverdige alkoholer - glyserol, pentaerytritol, sorbitol;

* flerverdige syrer -ftalinsyre, maleinsyre, adipinsyre, pyromelittinsyre; og

5 * fettsyrer-stearinsyre, oleinsyre, linolensyre, palmitinsyre.

Det vil forstås at den ovenfor gitte listen over harpikser er påtenkt å eksemplifisere polymeriserbare harpikser egnet for anvendelse i foreliggende oppfinnelse. Det vil forstås
10 at foreliggende oppfinnelse ikke er begrenset til de ovenfor nevnte polymeriserbare harpikser.

Anvendt type av løsemiddel og polymeriseringsreaksjon er avhengig av det valgte harpikssystemet og hvorvidt det er fysisk forenelig med de faste partiklene og hvorvidt harpiksen krever en polymeriseringsaktivator for å initiere
15 og/eller ta del i polymeriseringsreaksjonen.

Eksempler på polymeriseringsaktivatorer egnet for anvendelse i foreliggende oppfinnelse innbefatter formaldehyd, trioksan, epoksider, ureaformaldehyd, melaminformaldehyd,
20 organiske syrer, slik som p-toluen sulfonsyre og fosforsyre. Andre polymeriseringsaktivatorer forenelig med den anvendte spesielle polymeriseringsharpiks kan også anvendes.

Andre polymeriseringsaktivatorer som kan anvendes i foreliggende oppfinnelse er boroksid (B_2O_3) eller borsyre.

Disse forbindelsene er spesielt egnet for anvendelse i harpikssystemer som innbefatter furfurylalkohol. Ikke bare vil boroksid være behjelpelig med å fremme polymeriseringsreaksjonen, men det er også postulert at boroksid virker ved å
30 assosiere seg med kantkarbonatomene dannet i karbonstrukturen etter brenning. Dette har et potensiale for å forbedre natriummotstanden til det karbonholdige materialet dannet

etter brenning, som følge av en eller flere av de følgende mekanismer:

(i) forhindre dannelse av interkaleringsforbindelser. Det er antatt at natrium interkaleringsforbindelser dannes når
 5 natrium reagerer med kantkarbonene i den karbonholdige strukturen. Når kantkarbonene er assosiert med boroksid er det ingen aktive posisjoner tilgjengelige for dannelse av natrium interkaleringsforbindelser.

(ii) i henhold til en annen teori vedrørende natriumsvelling er det foreslått at svellingen skyldes mikrokondensering av natrium i porene i det karbonholdige materialet. Tilstedeværelsen av B_2O_3 i den opprinnelige harpiksblending vil resultere i at boroksidet fyller porene og derved forhindre mikrokondensering av natrium.

15 Bindemiddelfasen kan polymeriseres ved en hvilken som helst av fagmannen kjent fremgangsmåte. Eksempelvis kan bindemiddelfasen polymeriseres ved oppvarming til forhøyet temperatur, ved tilsetning av kjemikalier, slik som polymeriseringsmidler eller kombinasjoner av begge. Oppvarming til en
 20 forhøyet temperatur er derfor en foretrukket fremgangsmåte for polymerisering av bindemiddelfasen.

Bindemiddelfasen bør ha et forkullingsutbytte ved karbonisering på minst 20 %. Hvis forkullingsutbyttet er vesentlig mindre enn 20 % kan sluttproduktet ha dårlig strukturell
 25 integritet, høy porøsitet og lav tetthet. Fortrinnsvis er forkullingsutbyttet større enn 25 %. Forkullingsutbyttet beregnes i henhold til den følgende ligning:

$$\frac{\text{vekt av stekt bindemiddelfase}}{\text{vekt av grønn bindemiddelfase}} \times 100\%$$

Fortrinnsvis blir en eller flere av de fysiske egenskapene for blandingen regulert slik at omhyggelig blanding av par-

tiklene og bindemiddelfasen forårsaker at partiklene blir belagt med et tynt lag av bindemiddelfasen, innbefattende de relative mengder av partiklene og bindemiddelfasen, viskositeten av bindemiddelfasen og granulometrien av partiklene.

Fortrinnsvis blir bindemiddelfasen herdet ved oppvarming av blandingen erholdt i trinn (1) til en forhøyet temperatur.

Den foretrukne form av foreliggende fremgangsmåte innbefatter blanding av bindemiddelfasekomponentene av polymeriserbar harpiks og eventuelt ett eller flere fornetningsmidler og et eller flere løsemidler. Mengden løsemidler og/eller temperaturen til bindemiddelfasen reguleres for å gi den ønskede viskositet (mindre enn 10 Pa.s), hvorefter de faste partiklene tilsettes. Typisk er de faste partiklene en bimodal eller trimodal blanding for å oppnå den ønskede granulometri og for å oppnå den ønskede pakketettheten. Alternativt kan det anvendes en kontinuerlig fordeling av partikkelstørrelsene. Hulrommene mellom partiklene har en størrelse på mindre enn 20 μm i diameter og mer foretrukket mindre enn 15 μm i diameter og mest foretrukket mindre enn 5 μm .

Typisk (og fortrinnsvis) vil blandingen av bindemiddelfase og partikler omfatte 20-45 volumprosent bindemiddelfase, som innbefatter meget fine fyllstoffpartikler. Denne mengde av bindemiddelfase vil fukte de faste partikler og fylle de små hulrom mellom partiklene. Ved anvendelse av den foretrukne partikkelstørrelse gir dette et overflatelag av bindemiddelfasebelegget på hver partikkel i en tykkelse på 2 μm eller mindre.

Blandingens blir fortrinnsvis deretter oppvarmet til en forhøyet temperatur for å polymerisere bindemiddelfasen rundt partiklene. Temperaturen anvendt i dette herdettrinnet er avhengig av egenskapene til den spesifikke harpiksen som

anvendes i bindemiddelfasen, temperaturer i området 100-200 °C er typiske. Herdetrinnet forårsaker i det minste en delvis polymerisering av bindemiddelfasen og resulterer i dannelsen av en sterk struktur som kan beskrives som en polymermatriks i intim kontakt med og holdende på de faste partiklene. Det er foretrukket at herdingen resulterer i dannelsen av et polymeriseringsprodukt som innbefatter områder med ordnet polymer. Ikke-omsatte materialer drives typisk av som flyktige bestanddeler, og dette trinnet må reguleres omhyggelig for å unngå nedbrytning av strukturen. For det foretrukne novolaksystemet kan det ta opp til 30 timer ved en temperatur på 200 °C.

Etter herding karboniseres materialet ved oppvarming med en relativt langsom hastighet til en temperatur i området 800-1200 °C, fortrinnsvis 900-1100 °C. En passende langsom temperaturøkning anvendes fordi de flyktige bestanddelene må frigis slik at ikke oksidatomer og ikke-fornettede hydrokarboner og aromater går tapt.

Den karboniserte partikkel kan deretter anvendes.

Under brenning kan det være nødvendig å beskytte materialet mot oksidering, spesielt hvis det partikkelformige materiale ikke er oksygenresistent. Dette kan også være nødvendig når materialene skal brukes i en anvendelse hvor alkalimetaller er til stede, fordi oksidering kan nedsette Fermi-nivået til materialet og gjøre det utsatt for alkaliangrep.

Fremgangsmåten og blandingen ifølge oppfinnelsen er spesielt egnet for fremstilling av artikler og artefakter. Den grønne blanding av partikler og bindemiddelfasen bør ha tilstrekkelig styrke til å være selvbærende og lett håndterbar før herding. Ytterligere vil systemet ikke gå gjennom en væskefase under herding og brenning, og følgelig kan forbedret dimensjonsstabilitet beholdes under brenning. Ytterligere kan artikler og gjenstander fremstilt i henhold

til oppfinnelsen ha en lukket porøsitet og lav total porøsitet, som kan være av størrelsesorden 15-20 %. Det ferdige materialet har også en fin porøsitet, med porestørrelser generelt mindre enn 1 μm .

- 5 Fremgangsmåten og blandingen ifølge oppfinnelsen er spesielt nyttig ved fremstilling av katoder for anvendelse i aluminiumelektrolyseceller. De faste partikler er fortrinnsvis grafitt og/eller antrasitt hvis katoden skal anvendes i en konvensjonell celle. For brukte katodeceller,
10 som krever en katode som fuktes av smeltet metall, vil det faste partikkelformige materialet anvendt i blandingen og fremgangsmåten fortrinnsvis innbefatte et ildfast hardt materiale, mer foretrukket titandiborid.

- Artiklene fremstilt i henhold til oppfinnelsen utviser god
15 styrke, hvor en bøyestyrke i området 5-10 MPa er typisk. Dette tilsvarer styrken på konvensjonelle aluminiumkatodekarboner.

- Det harpiksbaserte systemet kan også gi sterkere binding fra lavere tykkelse og bedre penetrering av porøse fyllpartikler enn det som kan oppnås ved bek. Dette skyldes muligheten for å anvende funksjonelle grupper på harpiksen for å fremme fukting av fyllstoffet samt også å være i stand til å regulere reologien til en ønsket tykkelse. Overflatekjemien av de faste partiklene kan også reguleres for å passe
25 til bindemiddelkomponentens egenskaper. Disse kan tillate at overflaten av de faste partiklene gir heteroatomer som virkelig tar del i reaksjonen og/eller selektivt festes til deler av bindemiddelkomponentene for å fremme ordning i den initialt ikke-herdede tilstand, hvilket er behjelpelig for
30 dannelse av den ønskede sluttstruktur. For eksempel er det i det foretrukne novolakk/heksamin/furfurylalkoholsystemet funnet at aktivering av oksider på overflaten til de faste partiklene vil forbedre fukting og spredning.

Det harpiksbaserte systemet ifølge oppfinnelsen muliggjør at disse fordeler kan realiseres og samtidig innarbeide motstand mot nedbrytning av karbonstrukturen ved alkalimetaller, spesielt natrium. Dette er tidligere ikke oppnådd.

- 5 Som nevnt ovenfor er det postulert at tilstedeværelse av tilbakeholdt nitrogen i systemet under og etter brenning muligens er behjelpelig med å forbedre motstanden mot natriumnedbrytning.

10 Forsøk utført på en rekke karbonbaserte materialer i henhold til oppfinnelsen har alle vist utmerket motstand mot fysisk nedbrytning som følge av natriumangrep.

Det karbonholdige materialet ifølge oppfinnelsen er spesielt egnet for anvendelse i en katodestruktur i aluminium smelteceller.

- 15 Harpiks/polymersystemene kan by på vesentlige fordeler med hensyn til fysiske og elektriske egenskaper, forutsatt at deres mangel på kjemisk motstand kan overkommes. Foreliggende oppfinnelse har oppnådd dette. Det er også en vesentlig miljøfordel ved anvendelse av et harpiks-/polymerbasert system, sammenlignet med bekbaserte systemer. (Bek omfatter 20 polyaromatiske hydrokarboner, har variabel sammensetning og inneholder karsinogene midler). Med harpikssystemene kan kjemien reguleres, komponentene er kjent og standard teknologi eksisterer for håndtering og fjerning av disse. Et egnet harpikssystem kan også anvendes ved utvikling av avansert smelteteknologi som for tiden er begrenset av mangel 25 på egnede materialer.

Foreliggende oppfinnelse har for en stor del overkommet problemene med hensyn til motstand mot natriumnedbrytning 30 av harpiksbaserte systemer i aluminiumsmelteceller og muliggjør at de ovenfor nevnte fordeler kan oppnås. Ytterligere fordeler som stammer fra anvendelse av foreliggende

oppfinnelse i katodestrukturen for aluminiumceller kan innbefatte:

- 5 - erstatning av materialet anvendt ved fremstilling av katoder for aluminiumreduksjonsprosessen (konvensjonell celleteknologi) som bør føre til lengre cellelevetid (reduksjon av omkostninger og kapasitetsøkning som følge av nedsatt stopptid) samt en reduksjon av spenningstapet i cellen.

- 10 - produksjon av nettformede katodeblokker ved å unngå væskefasepyrolyse, slik som finner sted i bekbasert teknologi. Væskefase fører til dimensjonsustabilitet.

- produksjon av høykvalitetskatodeblokker uten behov for brenning over 1600 °C. Systemet gir god ledningsevne og styrke ved mye lavere temperatur enn bek.

- 15 En ytterligere fordel som oppstår ved foreliggende oppfinnelse er at det er mulig å tilsette ytterligere additiver til blandingen for å muliggjøre oppnåelse av ønskede egenskaper i sluttproduktet. Muligheten for å brenne ved en lavere temperatur og likevel danne et høykvalitetsprodukt
20 muliggjør at additiver som er flyktige ved høyere temperaturer kan anvendes, i motsetning til situasjonen for høygrafittiserte, bekbaserte systemer som krever høytemperaturbrenning.

Hvis disse ytterligere additiver ifølge oppfinnelsen skal
25 inkluderes i blandingen, vil det være mest praktisk at disse additivene utgjør en del av det faste partikkelformige materiale, tilsatt blandingen. Det vil forstås at additivene bør tilfredsstillende kravet om at de blir fuktet av bindemiddelfasen. Ytterligere kan additivpartiklene ha en
30 granulometri som muliggjør dannelse av det tynne bindemiddellaget og således nedsette dannelse av store hulrom.

Artikler fremstilt i henhold til foreliggende oppfinnelse kan også anvendes i mange andre felt, eksempelvis kan ildfast stein og ildfaste føringer fremstilles ved å anvende faste partikler av oksidmaterialer. Keramer kan også fremstilles under anvendelse av faste keramiske partikler i systemet. Anvendelse av ildfaste harde materialer, slik som TiB_2 kan muliggjøre fremstilling av aluminiumfuktbare katoder for anvendelse ved aluminiumsmelting.

Produktet kan også anvendes for fremstilling av fremstående artefakter, slik som elektroder (katoder og anoder), ildfaste bestanddeler og lignende. Alternativt kan produktet bindes til et substrat, enten under fremstilling eller etterpå for å gi laminerte strukturer. I en fremstilling av artefakter er det ikke nødvendig å ha en jevn blanding av faste partikler, og disse kan graderes for å endre egenskapene for dimensjonene eller tykkelsen på artikkelen.

EKSEMPEL 1

I et eksperiment utført for å undersøke mekanismen med hvilken natriumresistent karbon dannes ble 92 deler ikke-karbonholdig fyllstoffmateriale (TiB_2) blandet med 8 deler novolakk-furfurylalkoholharpiks hvori 4-12 vektprosent heksamamin var oppløst. Denne blandingen inneholdt ca 80 volumprosent faststoffer og 20 volumprosent bindemiddelfase. Blandingene ble omhyggelig blandet, presset og herdet i henhold til fremgangsmåter som er kjent for fagmannen, og brent ved 1000 °C. Den kjemiske sammensetningen og strukturen til bindemiddelkarbonet ble bestemt. Den kjemiske sammensetning til bindemiddelkarbonet ble funnet å være 95 - 97 % C, 1-1,5 % H, 1,5-3 % N, og resten oksygen. Over 20 % av nitrogenet opprinnelig tilsatt heksaminet ble bibeholdt i den brente gjenstanden. Strukturelle studier under anvendelse av røntgenstrålediffraksjon påviste tilstedeværelse av høyordnet karbon med en d_{002} gitteravstand på 3,351 Å og L_c -verdi > 400 Å. Dette er meget nær perfekt

grafitt. Det samme forsøket ble utført ved anvendelse av den samme harpiksen, men uten tilsetning av noen faste partikler. Den kjemiske sammensetningen av bindemiddelkarbonet var den samme, men bindemiddelkarbonet hadde en d_{002} gitteravstand på 3,54 Å og en L_c på 13 Å.

EKSEMPEL 2

I et tilsvarende forsøk som ovenfor angitt ble 91 deler ikke-karbonholdig fyllstoffmateriale (TiB_2) blandet med 9 deler av en vandig resol (80 %) oppløsning. Blandingen ble omhyggelig blandet, presset og herdet i henhold til fremgangsmåter kjent for fagmannen, og brent ved 1000 °C. Strukturen til bindemiddelkarbonet ble undersøkt med røntgenstrålediffraksjon og tilstedeværelse av et ordnet karbon med d_{002} gitteravstand på 3,351 Å og en L_c -verdi > 400 Å ble bestemt.

EKSEMPEL 3

I et tilsvarende forsøk som ovenfor angitt ble 92 deler av et ikke-karbonholdig fyllmateriale (TiB_2) blandet med 8 deler cyanatesterharpiks. Denne blandingen ble omhyggelig blandet, presset og herdet i henhold til fremgangsmåter kjent for fagmannen og brent ved 1000 °C. Strukturen til bindemiddelkarbonet ble undersøkt med røntgenstrålediffraksjon og tilstedeværelse av ordnet karbon med d_{002} gitteravstand på 3,351 Å og en L_c -verdi > 300 ble bestemt.

EKSEMPEL 4

I et tilsvarende forsøk som ovenfor ble 92,5 deler ikke-karbonholdig fyllstoffmateriale (TiB_2) blandet med 7,5 deler av en tokomponent epoksyharpiks bestående av 10 deler harpiks og tre deler herder. Denne blandingen ble omhyggelig blandet, presset og herdet i henhold til for fagmannen kjente fremgangsmåter og brent ved 1000 °C. Strukturen til

bindemiddelkarbonet ble undersøkt med røntgenstrålediffraksjon og tilstedeværelse av ordnet karbon med d_{002} gitteravstand på 3,351 Å og en L_c -verdi > 420 ble bestemt.

EKSEMPEL 5

5 I et forsøk utført for å undersøke alkalimotstanden av bindemiddelkarbonet ble 74 deler karbonholdig fyllstoffmateriale (grafitt) blandet med 26 deler novolakk-furfurylalkoholharpiks hvori 4 - 12 vektprosent heksammin var oppløst. Denne blandingen ble omhyggelig blandet, presset og herdet
10 i henhold til i og for seg kjente fremgangsmåter, og brent ved 1000 °C. Motstanden for bindemiddelkarbonet ble bestemt under anvendelse av en standard "Rappaport"-undersøkelse. Svelling av restprøvestykke ble bestemt til å være av størrelsesorden 0,02 %, hvilket er meget nær ekspansjon for et
15 fullt grafittisert materiale anvendt ved aluminiumsproduksjon. Slike materialer anvendes spesielt pga deres lave ekspansjonsegenskaper.

EKSEMPEL 6

I et forsøk utført for å undersøke alkalimotstanden av bindemiddelkarbonet ble 74 deler karbonholdig fyllstoffmateriale (grafitt) blandet med 26 deler av en vandig resol (80 %)
20 oppløsning. Blandingene ble omhyggelig blandet, presset og herdet i henhold til for fagmannen kjente fremgangsmåter, og brent ved 1000 °C. Motstanden av bindemiddelkarbonet ble undersøkt ved en standard "Rappaport"-undersøkelse.
25 Svellingen av prøvestykket, som vist i figur 5 ble bestemt til å være av størrelsesorden 0,14 %, hvilket er vesentlig større enn ekspansjonen i henhold til foreliggende oppfinnelse, men var likevel anvendbar for mange anvendelser og
30 var bedre enn det som typisk oppnås for lavtemperaturbrenning av bekbundne katoder.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av et karbonholdig materiale omfattende å:

(i) blande partikler av et fast materiale med en bindemiddelfase; hvilket materiale er termisk stabilt ved en temperatur i området 800-1.200 °C; partiklene har en granulometri hvor hulrom mellom partiklene har en størrelse på mindre enn 20 µm i diameter, bindemiddelfasen omfatter minst en polymeriserbar harpiks og eventuelt en eller flere komponenter valgt fra minst en polymeriseringsaktivator og minst et løsemiddel, bindemiddelfasen har et forkullingsutbytte overstigende 20 % ved oppvarming til en temperatur i området 800-1.200 °C og bindemiddelfasen har en viskositet på mindre enn 10 Pa.s, idet viskositeten er bestemt ved blandetemperaturen i fravær av fine fyllstoffpartikler i bindemiddelfasen; hvorved, i blandingen, partiklene er belagt med et bindemiddelfaselag med en tykkelse på mindre enn 2 µm,

(ii) herde bindemiddelfasen for i det minste delvis å polymerisere denne, og

(iii) oppvarme den herdete blandingen til en temperatur i området 800-1.200 °C for å karbonisere bindemiddelfasen for å gi et karbonbasert materiale som er resistent mot nedbrytning ved alkalimetaller.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, ytterligere omfattende å forme blandingen erholdt i trinn (i) til en ønsket form før herding.

3. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 eller 2, hvori bindemiddelfasen herdes ved å oppvarme blandingen erholdt i trinn (i).

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, hvori blandingen herdes ved oppvarming til 100-200 °C.
5. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-4, ytterligere omfattende å beskytte den herdede blandingen mot oksidering under trinn (iii).
6. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, hvori viskositeten til bindemiddelfasen er mindre enn 1,0 Pa.S ved blandetemperaturen anvendt for å blande bindemiddelfasen med de faste partiklene.
- 10 7. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, hvori viskositeten av bindemiddelfasen er 0,1-0,5 Pa.s ved blandetemperaturen anvendt for å blande bindemiddelfasen med de faste partiklene.
- 15 8. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, hvori bindemiddelfasen utgjør 20-45 volumprosent av blandingen og at partiklene utgjør 55-80 volumprosent av blandingen.
- 20 9. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, hvori partikkelstørrelsen i det vesentlige ligger i området 5-2.000 µm.
10. Fremgangsmåte ifølge krav 9, hvori partiklene omfatter en bimodal blanding av partikler, en trimodal blanding av partikler eller en kontrollert blanding av partikler med en kontinuerlig størrelsesfordeling.
- 25 11. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, hvori det tynne laget til bindemiddelfasen har tykkelse på mindre enn 1,0 µm.
- 30 12. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, hvori det tynne laget til bindemiddelfasen har en tykkelse på mindre enn 0,5 µm.

13. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, hvori det faste materialet er valgt fra en eller flere av koks, antrasitt, grafitt, et keramisk materiale, ildfast hardt materiale og høyt smeltende metall.
- 5 14. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, hvori blandingen ytterligere omfatter svært fine partikler med størrelse i området 30-500 nm.
15. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, hvori minst en av de polymeriserbare harpikser
10 er en fenolharpiks, en polyamidharpiks, en furanharpiks, en nitrilharpiks, en epoksyharpiks, en polyfenylenharpiks, en heterosyklisk harpiks eller en alkydharpiks.
16. Fremgangsmåte ifølge krav 15, hvori harpiksen er en
15 novolakk-harpiks og bindemiddelfasen ytterligere omfatter furfurylalkohol og heksametylentetramin.
17. Fremgangsmåte ifølge krav 16, hvori bindemiddelfasen omfatter 20-60 % novolakk, 15-25 % heksametylentetramin og 15-65 % furfurylalkohol.
18. Fremgangsmåte ifølge krav 16, hvori bindemiddelfasen
20 omfatter 30-45 % novolakk, 6-9 % heksametylentetramin og 46-64 % furfurylalkohol.
19. Fremgangsmåte ifølge krav 16, hvori bindemiddelfasen omfatter 40,2 % novolakk, 8,6 % heksametylentetramin og 51,2 % furfurylalkohol.
- 25 20. Fremgangsmåte ifølge krav 15, hvori den polymeriserbare harpiksen er en polyamidharpiks fremstilt ved å reagere minst en flerverdig syre fremstilt fra minst en forløper valgt fra gruppen bestående av tereftalsyre, isoftalsyre, pyromellittsyre, glutarsyre, adipinsyre og pimelinsyre, og
30 minst ett polyamin fremstilt fra minst en forløper valgt

fra ortofenylendiamin, 2,4-diaminotoluen, 4,4-metylendianilin, etylendiamin, heksametylendiamin eller piperazin.

21. Fremgangsmåte ifølge krav 15, hvori den polymeriserbare harpiksen er en polyimidharpiks valgt fra polybenzimidazol-
5 ler, poly(N,N'-bis (p,p'-oksidifenylen) pyromellitimid og poly(m-fenylen-pyromellitimid).

22. Fremgangsmåte ifølge krav 15, hvori den polymeriserbare harpiksen er en furanharpiks valgt fra poly(furfurylalko-
hol) og dens substituerte derivater og poly(2,5 bis(hydrok-
10 symetyl)) furan og dens substituerte derivater.

23. Fremgangsmåte ifølge krav 15, hvori den polymeriserbare harpiksen er en polyfenylen valgt fra polyfenylen, poly-
perfluorfenylen, polyfenylenoksid eller polyfenylensulfid,
eventuelt med substituering i den aromatiske ringen med
15 minst en gruppe valgt fra gruppen bestående av fenyl,
metyl, epoksider, fenylsulfat og hydroksyl.

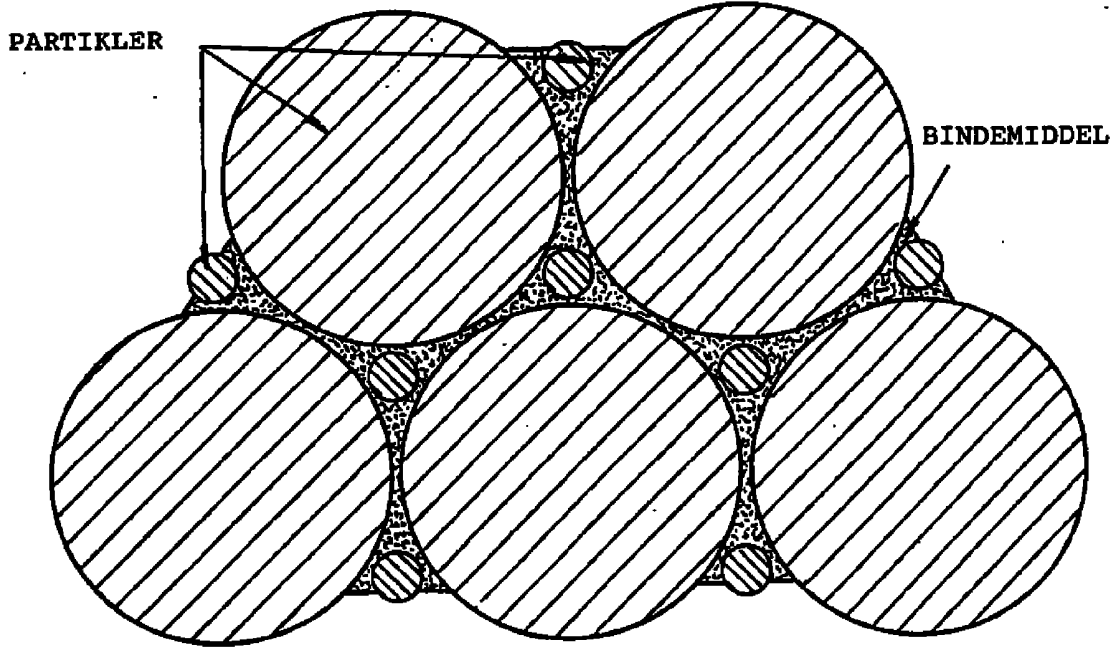
24. Fremgangsmåte ifølge krav 15, hvori den polymeriserbare harpiksen er en epoksyharpiks valgt fra de som fremstilles
ved å omsette harpiksen valgt fra diglysidyleter av bis-fe-
20 nol A og dets derivater, glysidyletere av fenol-novolakk-
harpikser eller tetraglycidylmetylendianilin og dens deri-
vater med aminer valgt fra etylendiamin, propylendiamin, p-
fenylendiamin, 2,4 diaminotoluen eller 4,4 metylendianilin.

25. Fremgangsmåte ifølge krav 15, hvori den polymeriserbare
25 harpiksen er en alkydharpiks fremstilt ved omsetning av
flerverdige alkoholer og flerverdige syrer (eller deres an-
hydrid) modifisert med enverdige fettsyrer, hvori den
flerverdige alkoholen er valgt fra gruppen innbefattende
glyserol, pentaerytritol eller sorbitol, den flerverdige
30 syren er valgt fra gruppen innbefattende ftalsyre, malein-
syre, adipinsyre eller pyromellitinsyre og fettsyren er
valgt fra gruppen innbefattende stearinsyre, oleinsyre,
linolensyre og palmitinsyre.

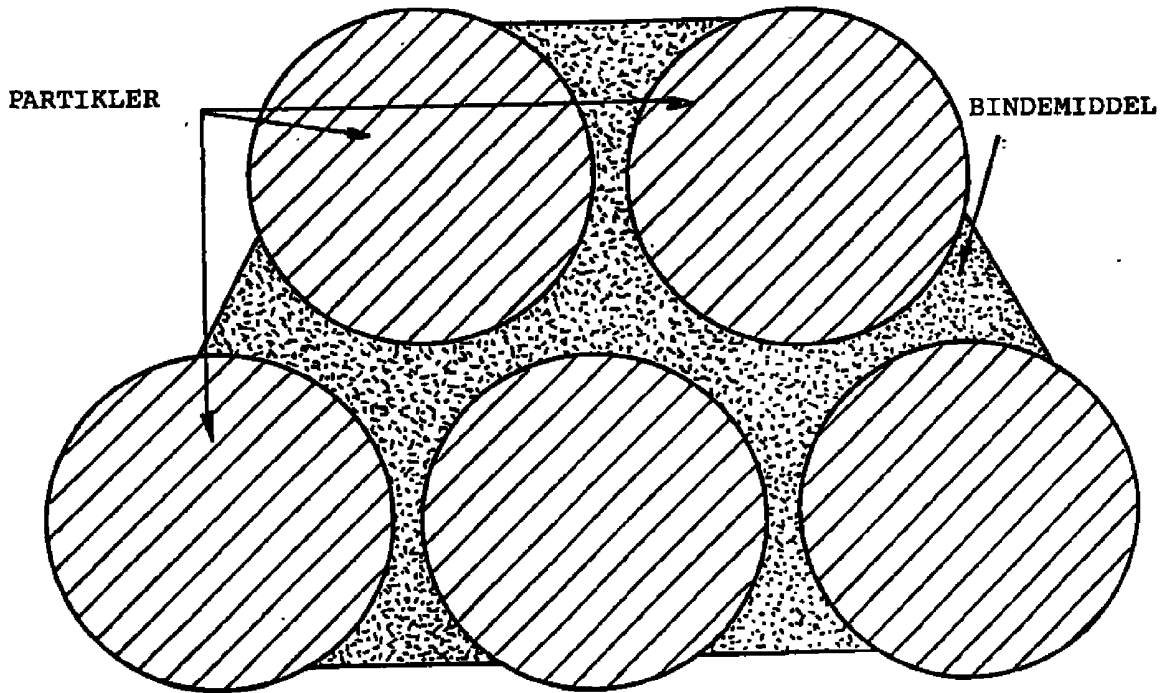
26. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, hvori bindemiddelfasen innbefatter en komponent som inneholder et elektrondonoratom og et karbonholdig gitter som er igjen etter brenning av blandingen ved 800-1200 °C, og som inneholder minst noen av elektrondonoratomene innarbeidet deri.
27. Fremgangsmåte ifølge krav 26, hvori elektrondonoratomet er nitrogen.
28. Fremgangsmåte ifølge krav 26, hvori elektrondonoratomet er oksygen.
29. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, hvori de faste partiklene kan behandles for å forbedre fuktbarheten av de faste partiklene av bindemiddelfasen.
30. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, hvori en primær polymerkjede i den herdede blandingen undergår i det vesentlige dehydrogenering under pyrolyse, uten vesentlig nedbrytning av polymeren, hvilket lettes ved tilstedeværelse av heteroatomer i polymeren.
31. Artikkel omfattende faststoffpartikler og karbonholdig matriks inneholdende faststoffpartiklene, hvor den karbonholdige matriksen er resistent overfor nedbrytning ved alkalimetaller, og artikkelen kan erholdes fra faststoffpartiklene og en bindemiddelfase innbefattende polymeriserbar harpiks og eventuelt en polymeriseringsaktivator og/eller et løsemiddel ved en fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene.
32. Artikkel ifølge krav 31, hvori artikkelen er en katode for anvendelse i en aluminiumelektrolysecelle.
33. Harpiksbindemiddelsystem passende for anvendelse i bindemiddelfasen i en fremgangsmåte ifølge et hvilket som

helst av kravene 1-31, omfattende minst en komponent med et elektrondonoratom inkorporert deri ved polymerisering, hvor elektrondonoratomet er bibeholdt i det karbonholdige materialet fremstilt ved å brenne harpiksbindemiddelsystemet
5 ved en temperatur i området 800-1.200 °C.

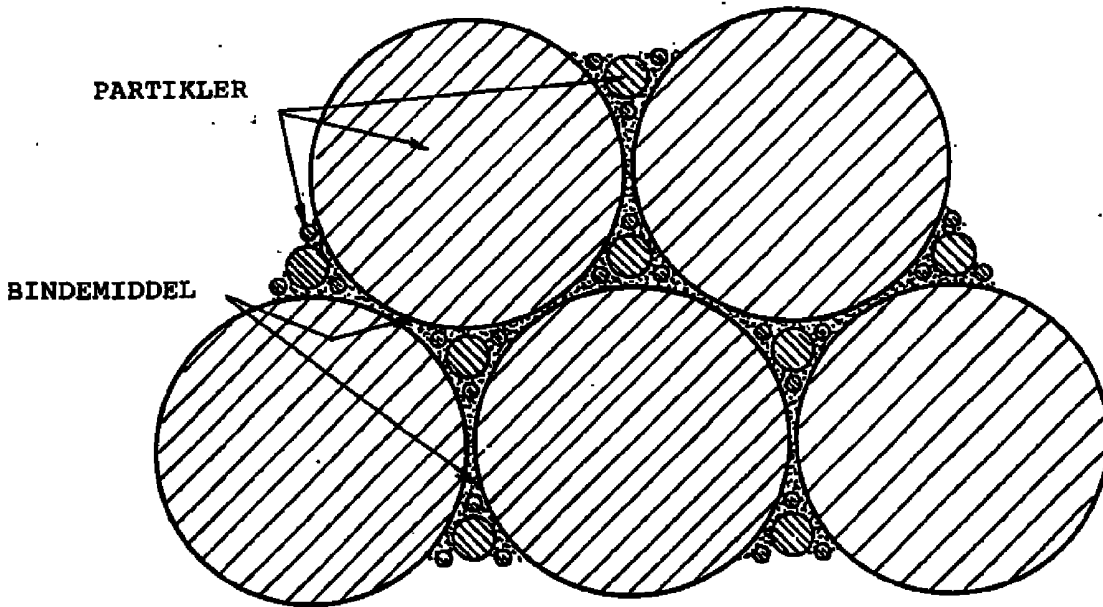
34. Blanding for anvendelse i en fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-31, omfattende faststoffpartikler og en bindemiddelfase som definert i et hvilket som helst av kravene 1-31, hvori, i blandingen, partiklene er
10 trukket med et lag av bindemiddelfasen, og hvori blandingen danner et karbonholdig materiale resistent overfor nedbrytning ved alkalimetall når blandingen er karbonisert ved oppvarming til en temperatur i området 800-1.200 °C.



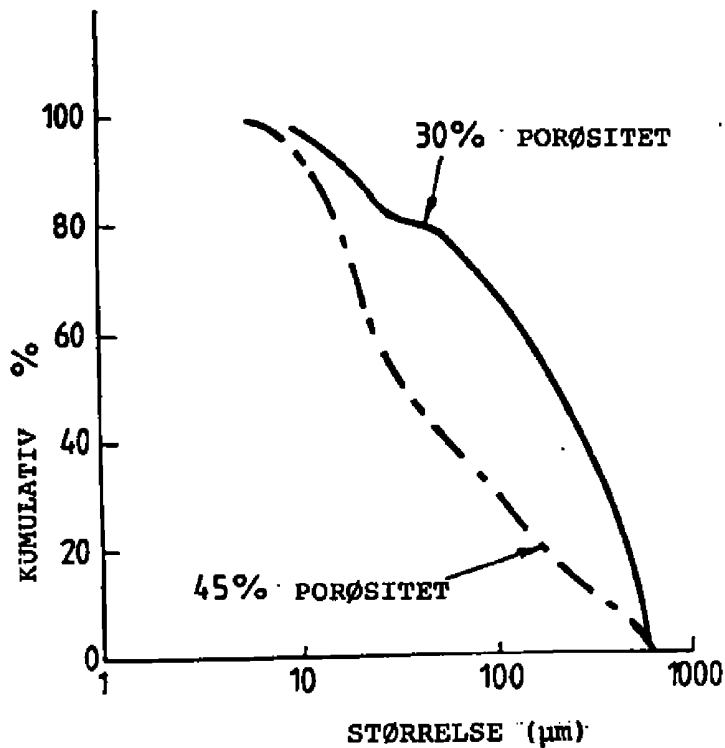
III. 1.



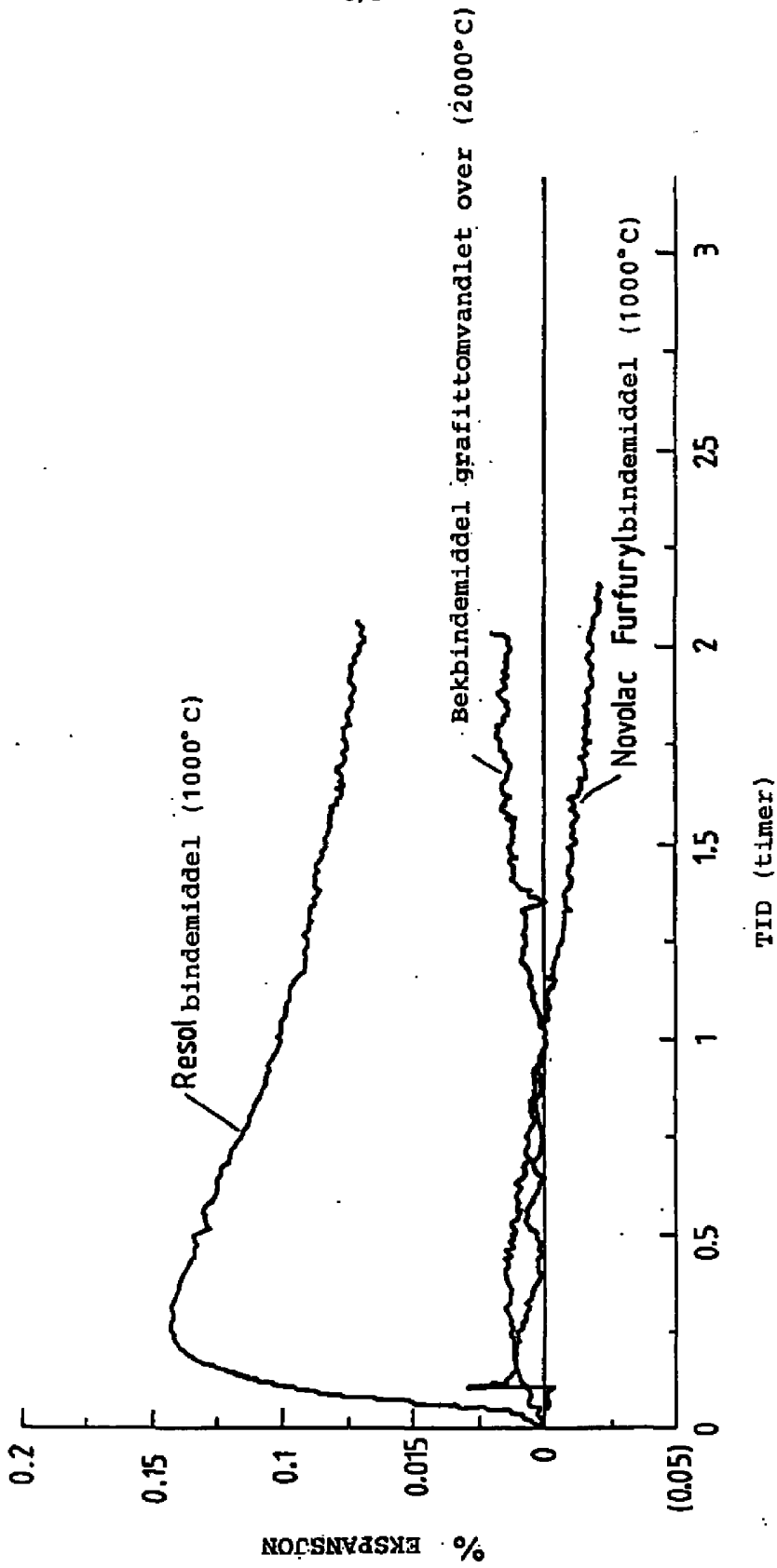
III. 2.



III. 3.



III. 4.



III. 5.