

26 października 1931 r.

BOOK 3100

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 14331.

Kl. 12 h 2.

The Roessler & Hasslacher Chemical Company
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób wyrobu przedmiotów z grafitu i spoiwa, zawierającego węgiel.

Zgłoszono 31 maja 1929 r.

Udzielono 29 sierpnia 1931 r.

Pierwszeństwo: 1 czerwca 1928 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek dotyczy sposobu wyrobu przedmiotów z grafitu i spoiwa, zawierającego węgiel, a w szczególności elektrod z zawartością 80% lub więcej grafitu i o gęstości powyżej $1,6 \text{ gr/cm}^3$. Takie przedmioty są wyrabiane przez ogrzewanie sprasowanych mieszanin rozdrobnionego grafitu ze spoiwem, zawierającym węgiel. Wyrób ten w swej istocie jest znamieny tem, że usuwa się powietrze lub inne nieskrapające się gazy z mieszaniny przed ogrzewaniem prowadzonym w formach, najkorzystniej przed formowaniem, drogą ułatniania się stosunkowo łatwotnych mate-

riałów, jak węglowodory, bądź obecnych w spoiwie, bądź powstających z niego.

Wynalazek jest przede wszystkim rozwinięciem sposobu, opisanego w patencie Nr 8606 i ma następujący przebieg. Około 80% rozdrobnionego grafitu miesza się z 20% rozdrobnionego spoiwa o odpowiednich własnościach, np. z twardym pakiem i następnie prasuje w stalowej formie, poczem zostaje nagrzane do odpowiednich temperatur, celem rozłożenia paku, działającego jako spoiwo. Gazy mogą się z form swobodnie ulatniać, natomiast podczas ogrzewania zapobiega się rozszerzaniu pla-

stycznej mieszaniny w formie, zapomocą zastosowania środków mechanicznych. Po rozłożeniu spoiwa otrzymany przedmiot, można ogrzać do wyższych temperatur w celu zakończenia procesu grzania lub też samego grafitowania wytworzonego węgla bez odkształcenia, lub popękania przedmiotów. Sposób powyższy posiada duże znaczenie przy wyrobie przedmiotów z grafitu np. elektrod, które winny posiadać gęstość powyżej 1,6, dużą wytrzymałość mechaniczną oraz wysoką przewodność elektryczną.

Przy wykonywaniu tego sposobu do-tychczas zwykle wkładano do formy mieszaninę rozdrobnionego grafitu ze spoiwem i ogrzewano ją tak długo, dopóki mieszanina uzyskiwała temperaturę odpowiednią do jej prasowania. Taki sposób pracy dawał dobre wyniki o ile chodziło o wyrób małych przedmiotów. Jeżeli jednak chciano wykonać przedmioty o średnicy powyżej 20 lub 25 cm, wówczas napotymano trudności.

Mieszanina grafitu ze spoiwem jest przed prasowaniem stosunkowo złym przewodnikiem ciepła. Jeśli więc chodziło o wyrób dużych przedmiotów, to trzeba było stracić dużo czasu i stosować względnie wysokie temperatury, aby zawartość form doprowadzić do temperatury odpowiedniej do prasowania. Fakt ten stanowi wadę, gdyż spoiwo w częściach mieszaniny, leżących w formie w pobliżu nagrzanego ścianek, może po dłuższym ogrzewaniu przy temperaturze odpowiedniej do prasowania ogrzać się nadmiernie, co zmniejsza jego plastyczność i siłę spajania oraz prowadzi do rozkładu spoiwa w znacznej mierze wskutek przegrzania, czego należy unikać przed prasowaniem.

Następnie do wyrobu z grafitu przedmiotów o dużej wytrzymałości mechanicznej i dużej gęstości należy stosować duże ciśnienie, przewyższające 1400 kg na cm^2 . Przy użyciu niższych ciśnień wyroby nie

posiadają zwykle żądanych własności. Odkryto, że konieczność stosowania tak dużych ciśnień nawet wtedy, gdy mieszaninę ogrzewa się poza formą do temperatury prasowania, lub podczas ogrzewania w formie miesza lub porusza, należy przypisać wpływowi powstawania w mieszaninie grafitu ze spoiwem pęcherzy powietrza, spowodowanych stykaniem się mieszaniny podczas jej wyrobu z atmosferą. To absorbowanie powietrza nadaje końcowym produktom porowatość, skutkiem czego nie posiadają one żądanych własności, o ile przy prasowaniu ogrzanej mieszaniny nie stosuje się bardzo dużych ciśnień. Jednakże stosowanie dużych ciśnień staje się zbędne, gdy pracuje się sposobem według wynalazku i gdy mieszaninę grafitu ze spoiwem przygotowuje się do prasowania i ogrzewa w warunkach, które zapobiegają nadmiernemu stykaniu się mieszaniny z atmosferą a przez to, pochłanianiu powietrza przez mieszaninę oraz nadmiernemu rozkładowi spoiwa podczas ogrzewania. Postępując według tego przepisu można wyrabiać przedmioty od dużej gęstości 1,7 do 1,9 gr/cm^3 lub więcej stosując względnie niskie ciśnienia, jak np. 250 kg na cm^2 lub mniej, nawet 45 kg na cm^2 .

Wszelkie spoiwa, które według wynalazku nadają się do wyrobu przedmiotów z grafitu o dużej gęstości tworzą podczas ogrzewania pary lub gazy. O ile unika się przez nadmierne krakowanie w wysokich temperaturach wytwarzania wodoru, metanu lub podobnych gazów, to obecność tych par podczas procesu prasowania nie jest szkodliwa prawdopodobnie dlatego, że pary te stosunkowo łatwo ulegają skropleniu albo w warunkach prasowania rozpuszczają się w spoiwie. Według wynalazku pary te wykorzystuje się w celu usunięcia powietrza, zawartego w przerabianej mieszaninie oraz w celu przeszkodzenia nadmiernemu stykaniu się mieszaniny z powietrzem podczas ogrzewania, gdyż prowadzi

się je w zamkniętym zbiorniku, umożliwiającym jedynie uchodzenie gazów. W ten sposób zapobiega się nadmiernemu stykaniu przerabianej mieszaniny grafitu i spoiwa z atmosferą podczas wyrobu przedmiotów od chwili rozpoczęcia okresu ogrzewania aż do zakończenia prasowania.

Do naczynia z mieszaniną lub do formy można dodać benzenu, ksylolu lub innego węglowodoru albo podobnych substancji stosunkowo łatwo skraplających się i rozpuszczalnych w warunkach prasowania, a to w tym celu, aby w razie potrzeby przez odparowanie ich ułatwić usunięcie nieskrapających się gazów.

Ogrzewanie można również prowadzić w samej formie; w tym przypadku należy stosować urządzenia, umożliwiające poruszanie mieszaniny podczas ogrzewania, celem przyspieszenia tego procesu; następnie należy możliwie całkowicie usunąć powietrze. Można by było również ogrzewać mieszaninę w zbiorniku lub formie zapomocą włożonych grzejników, ogrzewanych np. prądem elektrycznym. W tym przypadku można zaniechać mieszania mieszaniny, wychodząc z założenia, że żadna z części tej ostatniej nie jest o tyle odległa od źródła ciepła, by trzeba było stracić zbyt wiele czasu do uzyskania temperatury prasowania. Należy w każdym przypadku starać się o to, by nieskrapające się gazy uchodziły ze zbiornika, jednakże należy przytem unikać nadmiernych strat ciał lotnych ze spoiwa. Przed prasowaniem należy usunąć grzejniki, a włożyć tłok prasy w taki sposób, by mieszanina nie stykała się zbyt długo z powietrzem.

Wynalazek nie ogranicza się do jednej tylko szczególnej metody ogrzewania mieszaniny, gdyż można tu stosować również i inne metody. Sama mieszanina po odpowiednim izolowaniu może stanowić opór dla prądu elektrycznego.

Zaleca się jednak w większości przypadków ogrzewać mieszaninę w mieszadle

bez stykania jej z powietrzem i dopiero ogrzaną mieszaninę wkładać do form. Przytem przy przekładaniu mieszaniny z mieszadła do formy należy unikać nadmiernego stykania się z powietrzem.

Za spoiwo w sposobie według wynalazku może szczególnie dobrze służyć handlowy pak z węgla kamiennego, ogrzewany w otwartym naczyniu tak długo w temperaturze około 350°C, dopóki uzyska temperaturę topnienia, leżącą pomiędzy 160—210°C. Pod określeniem „temperatura topnienia paku” należy rozumieć tę temperaturę, przy której naroża małych kawałków paku nadtapiają się, a na powierzchni ścianek małych rurek włoskowatych, w których ogrzewa się pak, zjawiają się cząsteczki cieczy.

Można również grafit zmieszać ze zwykłym handlowym pakiem, a następnie ogrzewać tę mieszaninę np. w mieszadle aż do chwili, gdy pak w mieszaninie uzyska własności potrzebne do wyrobu przedmiotów z węgla grafitowego o pożądanej gęstości. Należy przytem dbać o to, aby usunąć podczas ogrzewania, poprzedzającego proces prasowania, powietrze zawarte w mieszaninie celem zapobiegnięcia przegrzaniu części tej mieszaniny; należy również uważać, by podczas przekładania tej mieszaniny do form prasy nie zachodziło nadmierne stykanie się jej z powietrzem.

Optymalne temperatury podczas procesu mogą ulegać wahaniu i zależą od twardości paku; mogą one znajdować się np. pomiędzy 250 i 450°C. Najkorzystniejsze są temperatury pomiędzy 280 a 350°C. Przy temperaturach znacznie niższych od 300°C spoiwo utrudnia mniej lub bardziej przebieg prasowania, prawdopodobnie skutkiem zbyt wysokiej lepkości. Naogół jednakże dla każdego rodzaju spoiwa można uzyskać najlepsze wyniki przy temperaturach prasowania, które prowadzą do pewnego rozkładu spoiwa lub do wytworzenia lotnych par, a które naogół leżą co

najmniej 50 do 100°C ponad temperaturą topnienia spoiwa.

Chociaż do otrzymania dobrych wyników mieszaninę przed prasowaniem należy ogrzać do temperatury, w której powstają stosunkowo łatwo skraplające się pary, to jednak należy unikać nadmiernych strat substancji lotniczych ze spoiwa. Gdy straty substancji lotnych są zbyt duże, wówczas temperatura topnienia pozostałego spoiwa wzrasta, co utrudnia usuwanie powietrza z mieszaniny; również cierpi na tem plastyczność mieszaniny.

Stosunki ilości spoiwa i grafitu w mieszaninie mogą być rozmaite. Im mieszanina zawiera więcej spoiwa, tem niższa bywa temperatura prasowania i tem mniej wynika trudności skutkiem zawartych w niej pęcherzy powietrza; jednakże wyroby mają wtedy niską gęstość. W innych warunkach, przy mniejszych ilościach spoiwa w mieszaninie, ważniejszym jest unikanie pochłaniania powietrza lub obecności pęcherzy; jest się wtedy bardziej skrupowanym w doborze temperatur prasowania, lecz wyroby posiadają wyższą gęstość. A więc przy wyrobie przedmiotów, wymagających dużego ciśnienia i zawierających małe ilości spoiwa istotę rzeczy stanowi unikanie obecności pęcherzy powietrza lub innych nieskrapających się lub nie rozpuszczających się w mieszaninie przed prasowaniem gazów.

Szczególnie dobra mieszanina składa się mniej więcej z 20% twardego paku i prawie 80% grafitu. Produkt końcowy zawiera tedy mniej niż 20% węgla i powyżej 80% grafitu.

Na rysunku przedstawiono przykład wykonania urządzenia, służącego do ogrzewania i mieszania grafitu ze spoiwem.

Urządzenie posiada mieszadło 1, wyposażone w izolację cieplną i grzejnik elektryczny 2. Cyfrą 3 oznaczono przewody doprowadzające prąd. Przez boczną ścianę mieszadła 1 przechodzi wał 4, spoczywający w łożysku oporowym 8, umie-

szczonem we wnętrzu mieszadła 1. Wał 4 posiada ramiona mieszadła 7, które dochodzą prawie do płaszcza mieszadła. Do obracania wału 4 służy ręczna korba 5. Cały bęben mieszadła spoczywa na czopach 9, zapomocą których można go obracać przy wyładowywaniu mieszaniny. Ładowanie i wyładowywanie bębna odbywa się przez otwór, wykonany w płaszczu bębna i zaopatrzony w obrotową przepustnicę 10. Kołnierz 11 umożliwia połączenie bębna z pokrywą 12, odpowiadającą formie 13, którą przykrywa podczas napełniania jej mieszaniną z bębna. Podczas mieszania, gdy otwór bębna jest skierowany ku górze, odpowiednie urządzenie na kołnierzu 11, nieprzedstawione na rysunku, np. zamknięcie płynowe lub inne umożliwia uchodzenie powietrza i par z mieszadła, ale zapobiega przedostawaniu się powietrza do środka.

Stosując przedstawione urządzenie do wyrobu mieszanin na elektrody, ładuje się do bębna odpowiednią ilość mieszaniny grafitu z pakiem o składzie, np. 80% grafitu, którego rozdrobnienie odpowiada 200 oczkom na cm² i 20% twardego paku, którego rozdrobnienie odpowiada 100 oczkom na cm². Otwór bębna łączy się z odpowiednim zamknięciem płynowym, które przepuszcza uchodzące gazy i pary z mieszalnicy, lecz zapobiega przedostawaniu się powietrza do środka. Mieszaninę ogrzewa się wolno obracając wał 4 aż do chwili uzyskania temperatury, potrzebnej przy prasowaniu. O ile zachodzi potrzeba, wówczas ogrzewanie prowadzi się tak długo, dopóki pary, wywiązujące się ze spoiwa, usuną z mieszaniny zawarte w niej pęcherze z nieskrapających się gazów możliwie całkowicie lub o tyle, o ile to jest konieczne. Po usunięciu powietrza lub innych nieskrapających się gazów zapomocą tych par, co stwierdza się przez zwykłe obrabianie próbki, mieszadło przestaje być ogrzewane i zostaje obracane o 180° tak, iż otwór zostaje skierowany w dół. Gdy przepustni-

ca 10 jest jeszcze zamknięta, łączy się pokrywę 12 formy z kołnierzem 11 miesza-
dła. Następnie otwiera się przepustową
kłapę, by mieszanina szybko wpadła do
formy ogrzanej uprzednio do tej samej
temperatury, co i mieszanina.

W pewnych przypadkach jest pożąda-
ne, by w formie przed napełnieniem ogrza-
ną mieszaniną znajdowały się pary łatwo
skraplających się substancyj np. pary ben-
zenowe; osiąga się to np. przez wpuszcze-
nie kilku kropli benzenu do ogrzanej for-
my krótko przed jej napełnieniem. W in-
nych przypadkach okazało się korzystnym
formę, przy jej napełnianiu, łączyć szczel-
nie z mieszałem, przyczem bezpośrednio
przed napełnieniem wytwarza się w formie
próżnię. Jednakże we wszystkich przypad-
kach chodzi o to, by podczas napełniania
formy do mieszaniny dostało się możliwie
mało powietrza.

Po napełnieniu formy mieszaniną wkła-
da się formę do prasy hydraulicznej i u-
skutecznie konieczne prasowanie. Wyrób
prowadzi się dalej w sposób znany, np.,
jak to opisano w patencie Nr 8606, przy-
czem materiałowi prasowanemu w formie
uniemożliwia się mechaniczne rozszerzanie,
gdy ogrzewanie posunęło się już tak dale-
ko, że spoiwo zwęgliło się na sztywną ma-
sę. Dostatecznie ogrzany przedmiot można
podać dowolnemu dodatkowemu ogrzewa-
niu do temperatury zgrafitowania, jeżeliby
chodziło o wyrób przedmiotów z czystego
grafitu.

W pewnych okolicznościach zaleca się
usuwanie prasowanej mieszaniny z form
przed skoksowaniem spoiwa. W tym przy-
padku należy formę oraz zawartość ochłodzić
znacznie niższej temperatury mięknie-
cia paku lub spoiwa przed usunięciem spra-
sowanego przedmiotu z formy, gdyż in-
aczej uległby on zniekształceniu, rozszerze-
niu i popękaniu. Tak sformowane przed-
mioty, które wyjęto z formy w odpowied-
niej temperaturze, można przechowywać

przez dłuższy czas. Jednakże w celu po-
wrotnego ogrzewania należy je znów umie-
ścić w formach, zapobiegających rozpad-
nięciu sformowanych przedmiotów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu przedmiotów z gra-
fitu i spoiwa, zawierającego węgiel, a w
szczególności elektrod, przez ogrzewanie
mieszanin rozdrobnionego grafitu ze spoi-
wem w stanie sprasowanym, znamien-
ny tem, że powietrze lub inne nieskrapla-
jące się gazy usuwa się z mieszaniny przed for-
mowaniem lub ogrzewaniem, uskutecznia-
nem w formach, drogą ułatwiania stosun-
kowo łatwo lotnych materiałów, jak wę-
głowodory, bądź obecnych w spoiwie, bądź
powstających z niego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tem, że ułatwianie lotnych składników
uskutecznia się przez ogrzanie mieszaniny
bez dostępu powietrza.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, zna-
mienny tem, że uprzednio przerobioną mie-
szaninę wkłada się do form, służących do
prasowania również bez dostępu powie-
trza, przyczem formy te ogrzewa się do od-
powiedniej temperatury i wypełnia lotne-
mi parami tego samego lub podobnego ro-
dzaju, jakie się stosuje do usuwania nie-
skraplających się gazów z mieszaniny.

4. Sposób według zastrz. 1—3, zna-
mienny tem, że formę napełnioną miesza-
niną utrzymuje się bez dostępu powietrza
przed i podczas prasowania.

5. Sposób według zastrz. 1—4, zna-
mienny tem, że mieszaniny, złożone co naj-
mniej z 80% grafitu i z twardego paku, u-
bogiego w substancje lotne i służącego za
spoiwo, ogrzewa się przy jednoczesnem
mieszaniu co najmniej o 50° powyżej tem-
peratur topnienia paku, np. od 250 do
450°C, w celu usunięcia nieskraplających
się gazów, następnie po napełnieniu formy
prasuje się pod ciśnieniem np. 40—250 kg

na cm^2 i poddaje w formie dalszemu ogrzewaniu aż do ustalenia się ciał, przeszkadzając mechanicznie rozszerzaniu się formowanych przedmiotów, które w danym przypadku ogrzewa się następnie w celu zgrafitowania węgla.

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tem, że ogrzewanie, mające na celu usunięcie nieskrapających się par z mieszaniny przed jej formowaniem, prowadzi

się możliwie krótko i w niskich temperaturach, mniej więcej odpowiadających punktom wrzenia użytych węglowodorów np. benzolu, ksylolu, aby uniknąć nadmiernego rozkładu spoiwa.

The Roessler & Hasslacher
Chemical Company.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

