



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2005 00180**

(22) Data de depozit: **27.08.2003**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.04.2011** BOPI nr. **4/2011**

(30) Prioritate:

**27.08.2002 US 60/406,146**

(41) Data publicării cererii:

**30.08.2005** BOPI nr. **8/2005**

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. **US 2003/27155**

(87) Publicare internațională:

Nr. **WO 2004/020185** **11.03.2004**

(73) Titular:

• **GRAFTECH INTERNATIONAL HOLDINGS INC., 12900 SNOW ROAD, PARMA, OH, US**

(72) Inventatori:

• **KORTOVICH JAMES WILLIAM, 10325 JUNIPER COURT, STRONGSVILLE, OH, US;**

• **SHAO RICHARD LIICHANG, 12731 NORTH STAR DRIVE, NORTH ROYALTON, OH, US;**

• **HUANG DAI, 232 SEIBERLING DRIVE, SAGAMORE HILLS, OH, US;**

• **LEWIS IRWIN CHARLES, 17100 VALLEY CREEK, STRONGSVILLE, OH, US;**

• **LEWIS RICHARD THOMAS, 595 MOCK ORANGE CIRCLE, AUBURN, OH, US**

(74) Mandatar:

**CABINET ENPORA S.R.L., ȘOS. IANCOLUI NR.7, BLOC 109 B, SC.B,ET.1, AP.46, SECTOR 2, BUCUREȘTI**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**US 4311682 A; US 4818449 A**

## (54) **PROCEDEU DE FABRICARE A ARTICOLELOR DIN GRAFIT**

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a unui articol din grafit, cum ar fi un electrod sau un catod. Procedeu conform invenției cuprinde amestecarea unei fracțiuni sub formă de particule, conținând cel puțin 35% în greutate cocs, cărbune sau combinații ale acestora, având un diametru astfel ales, încât o fracțiune majoră din ea trece printr-o sită cu ochiuri de 0,25...25 mm, fracțiunea sub formă de particule fiind amestecată cu un liant în stare lichidă sau solidă, constituit din smoală, pentru a forma un amestec de

material care, în continuare, este extrudat, pentru a forma un material crud, care este copt pentru a forma un material carbonizat, care este supus grafitizării, după ce amestecarea fracțiunii sub formă de particule și a smoalei a început, putând fi adăugate numai fibre din carbon sau particule de dimensiuni mici de umplură, situație în care se adaugă în fracțiunile sub formă de particule.

Revendicări: 15



# RO 123248 B1

1 Inventția se referă la articole din grafit și la un procedeu de fabricare a articolelor din  
2 grafit. Mai precis, invenția se referă la articole cum ar fi electrozi sau catozi din grafit, formați  
3 prin prelucrarea unui amestec de (i) fracțiuni sub formă de particule conținând cel puțin circa  
4 35 procente în greutate de cocs calcinat și (ii) smoolă, unde amestecul mai cuprinde  
5 particule de dimensiuni mici de umplutură, fibre de carbon sau combinații ale acestora.

6 Se cunoaște documentul **US 4311682**, care se referă la un procedeu de preparare  
7 a unui produs din grafit, care conține etapele de amestecare a materialului de hidrocarburi  
8 obținut din cărbune cu un solvent de hidrocarburi, separarea materialelor insolubile,  
9 eliminarea prin distilare a cel puțin unei părți din solvenții materialului amestecat, cocsificarea  
10 rezidului obținut după distilare, obținându-se un cocs crud și calcinarea acestuia.

11 Se cunoaște faptul că electrozii din grafit sunt utilizați în industria oțelului pentru a topi  
12 metalele și alte ingrediente utilizate la elaborarea oțelului în cuptoare electrice. Căldura  
13 necesară pentru topirea metalelor este generată de trecerea curentului printr-un număr de  
14 electrozi, de obicei trei, și prin formarea unui arc între electrozi și metal. Se utilizează în mod  
15 frecvent curenți de peste 100 000 de amperi. Temperatura ridicată care rezultă topește  
16 metalele și celelalte ingrediente. În general, electrozii utilizați în cuptoarele electrice se  
17 compun fiecare dintr-o coloană de electrozi, adică o serie de electrozi separați asamblați  
18 pentru a forma o singură coloană. Astfel, pe măsură ce electrozii se consumă în decursul  
19 procesului termic, pot fi montați electrozi de schimb în coloană, pentru a menține lungimea  
20 coloanei introduse în cuptor.

21 În general, electrozii sunt asamblați într-o coloană printr-un cep (uneori numit niplu),  
22 care are rolul de a îmbina capetele electrozilor. În mod obișnuit, cepul are forma unor  
23 secțiuni opuse cu filet exterior, cu cel puțin unul dintre capetele electrozilor având secțiuni  
24 cu filet interior capabil să se asambleze cu filetul exterior al cepului. Astfel, când fiecare  
25 dintre secțiunile cu filet exterior ale cepurilor sunt înșurubate în secțiunile cu filet interior din  
26 capetele celor doi electrozi, acești electrozi sunt asamblați într-o coloană de electrozi. De  
27 obicei, capetele asamblate ale electrozilor alăturați și cepul dintre cei doi electrozi sunt  
28 denumite în domeniu ca o îmbinare.

29 Datorită solicitării termice extreme la care este supus electrodul și îmbinarea (ca și  
30 întreaga coloană de electrozi în ansamblu), factorii mecanici/termici ca rezistența, dilatarea  
31 termică și rezistența la fisurare trebuie să fie echilibrate cu atenție, pentru a evita  
32 deteriorarea sau distrugerea coloanei de electrozi sau a electrozilor individuali. De exemplu,  
33 dilatarea termică longitudinală (adică în direcția lungimii electrodului/a coloanei de electrozi),  
34 în special la valori diferite de cea a cepului, poate desface îmbinarea, reducând eficiența  
35 coloanei de electrozi în ceea ce privește conducerea energiei electrice. O anumită mărime  
36 a dilatării termice transversale a electrodului (adică peste diametrul electrodului/a coloanei  
37 de electrozi) în plus față de cea a cepului, poate fi de dorit, pentru a forma o îmbinare fermă  
38 între cep și electrod; totuși, dacă dilatarea termică transversală a electrodului depășește cu  
39 mult valoarea corespunzătoare a cepului, pot apărea deteriorări ale electrodului sau  
40 separarea asamblării. Aceasta poate avea din nou ca rezultat eficiența redusă a coloanei de  
41 electrozi sau chiar distrugerea coloanei, dacă deteriorarea este atât de severă, încât coloana  
42 de electrozi să se distrugă la nivelul capătului de îmbinare. Astfel, controlul dilatării termice  
43 a unui electrod, atât în direcție longitudinală, cât și transversală, este de cea mai mare  
44 importanță.

45 Ca o consecință, dacă se reușește eliminarea cepului din sistemul de electrozi/  
46 coloana de electrozi, necesitatea echilibrării dilatării termice a diferitelor componente ale  
47 sistemului (adică a cepului și a electrodului) este redusă. Primele încercări de a elimina cepul  
au fost efectuate acolo unde au fost utilizate capete filetate ale electrodului sau alte mijloace

# RO 123248 B1

de asamblare a electrozilor. Gradul de acceptare din partea industriei a fost totuși lent, deoarece a existat convingerea că rezistența grafitului nu este suficientă pentru a menține integritatea coloanei de electrozi fără utilizarea unui cep. Independent, dacă se elimină sau nu cepul, este de dorit să se realizeze rezistența mai ridicată a electrozilor de grafit, concomitent cu tenacitatea mai ridicată (care poate fi definită ca rezistență la fisurare) și cu reducerea fragilității (care poate fi definită ca viteza de propagare a crăpăturilor), pentru a mări durabilitatea electrozilor.

În mod similar, în cazul catozilor din grafit (utilizați în industria de extracție a aluminiului) și a altor artefacte din grafit sintetic, rezistența și tenacitatea mai ridicată conduc la o durabilitate mai mare și la creșterea gradului de utilizare.

Există referințe cu privire la utilizarea fibrelor de carbon pe bază de smoală mezofazică, pentru îmbunătățirea proprietăților specifice ale produselor masive din grafit cum sunt electrozii. De exemplu, Singer, în brevetul **US 4005183**, descrie producerea unor fibre pe bază de smoală mezofazică și arată că, datorită rezistenței lor electrice scăzute, aceste fibre pot fi utilizate ca material de umplură pentru producerea electrozilor din grafit. În brevetul **GB 1526809**, acordat lui Lewis și Singer, 50 până la 80% în greutate de fibre de carbon se adaugă la 20 până la 50% în greutate de liant din smoală și apoi se extrudează pentru a forma un artefact din carbon care poate fi grafitizat. Articolul rezultat prezintă o dilatare termică longitudinală relativ scăzută.

În cadrul brevetului **US 4998709**, Griffin și alții au încercat să rezolve problemele produse de dilatarea termică excesivă a cepurilor pentru electrozi, prin realizarea unui niplu din grafit (cep), cu fibre de carbon pe bază de smoală mezofazică, incluse în amestecul de extrudare. Fibrele de carbon utilizate de Griffin și alții au o valoare a modulului lui Young de 55 x 10<sup>6</sup> fibre forță pe inch pătrat (psi), și sunt prezente în proporție de 8 până la 20% în greutate. Amestecul este extrudat, supus tratamentului de coacere și apoi grafitizat timp de circa 5 până la 14 zile, pentru a produce un niplu. Deși niplurile produse prin procedeul propus de Griffin și alții prezintă o reducere a coeficientului de dilatare termică (CTE) în direcție longitudinală, ele prezintă o creștere nedorită a CTE în direcție transversală, o creștere a rezistenței electrice și o descreștere a modulului de rupere. În plus, timpul de grafitizare este extrem de lung în comparație cu timpii care ar putea prezenta avantaje pentru producția comercială.

În cadrul unui procedeu îmbunătățit de fabricare a cepurilor de asamblare cu conținut de fibre, Shao și alții prezintă includerea fibrelor de carbon provenite din smoala mezofazică într-un amestec de cocs calcinat și smoală în brevetul **US 6280663**. Cepurile rezultate prezintă un coeficient de dilatare termică redus în direcție longitudinală, fără a necesita un timp de grafitizare dezavantajos din punct de vedere comercial. Totuși, chiar și asemenea cepuri cu calitate îmbunătățite ca acelea fabricate prin procedeul propus de Shao și alții nu elimină necesitatea utilizării unor electrozi cu rezistență îmbunătățită; în plus, dacă aceste cepuri ar putea fi eliminate complet, câștigurile în ceea ce privește economiile și eficiența ar fi foarte binevenite.

Obiectivul principal al invenției este de a realiza un articol din grafit având coeficient de dilatare redus în direcție longitudinală și rezistență îmbunătățită la fisurare și la rupere.

Un alt obiectiv al prezentei invenții este acela de a realiza articole din grafit având coeficientul de dilatare redus în direcție longitudinală, fără a sacrifica în mod substanțial coeficientul de dilatare transversal sau rezistivitatea, concomitent cu creșterea modulului de rupere.

# RO 123248 B1

1           Procedeul de fabricare a articolelor din grafit, conform invenției, elimină dezavantajele  
procedeelor cunoscute, cuprinzând următoarele etape:

3           - amestecarea unei fracțiuni de particule conținând cel puțin circa 35 procente în  
greutate de cocs, cărbune sau amestecuri ale acestora, având un diametru astfel încât  
5 fracțiunea majoră să treacă prin sita cu ochiuri de 25 mm, dar nu prin cea cu ochiuri de  
0,25 mm, a unui liant din smoală și a unor fibre de carbon, pentru a forma un amestec de  
7 material;

9           - extrudarea amestecului de material pentru a forma un material crud;  
- coacerea materialului crud pentru a forma un material carbonizat; și  
11 - grafitizarea materialului carbonizat prin menținerea materialului carbonizat la o  
temperatură de cel puțin circa 2500°C în care fibrele sunt adăugate în amestecul de material  
după ce amestecarea a început.

13           Procedeul de fabricare a unui articol din grafit, conform invenției, include utilizarea  
unor fracțiuni sub formă de particule conținând cel puțin circa 35 procente în greutate, de  
15 preferință cel puțin circa 50 procente în greutate, cel mai recomandat cel puțin circa 70  
procente în greutate cocs, cărbune sau combinații ale acestora, având fracțiunea majoră cu  
17 dimensiuni care trec prin sitele de la 0,25 la 25 mm. Cocsul calcinat este cel mai mult utilizat  
în fracțiunea de particule. Frațiunea de particule este amestecată cu un liant lichid sau solid  
19 din smoală, pentru a forma un amestec de materie primă, amestecul de materie primă este  
extrudat pentru a forma un material crud, materialul crud este supus tratamentului de  
21 coacere pentru a furniza un material carbonizat, iar materialul carbonizat este grafitizat prin  
încălzirea la o temperatură de cel puțin circa 2500°C și prin menținerea la această  
23 temperatură un timp corespunzător. Amestecul de material conține, de asemenea, unul sau  
ambele componente: fibre de carbon (adăugate în mod avantajos după ce amestecarea  
25 fracțiunii de particule cu smoală la început) și particule mici de material de umplură  
(adăugate în mod avantajos ca parte a fracțiunii de particule).

27           În cadrul procedurii conform invenției, fibrele de carbon (când sunt utilizate) sunt  
prezente de preferință la un nivel de circa 0,5 până la circa 6 părți în greutate fibre de carbon  
29 la 100 de părți în greutate de cocs calcinat, sau la un nivel de circa 0,4 până la circa 5,5%  
în greutate în totalul amestecului (excluzând liantul). Fibrele preferate au un diametru mediu  
31 între circa 6 și circa 15  $\mu$  și o lungime de preferat de circa 4 până la circa 25 mm, și mai  
exact mai mică de circa 32 mm. Fibrele de carbon utilizate în procedeul conform invenției  
33 este de preferat să aibă o rezistență la rupere de cel puțin circa 150000 psi. Cel mai  
avantajos este ca fibrele de carbon să fie adăugate în amestec sub formă de legături, fiecare  
35 legătură conținând de la circa 2000 la circa 20 000 fibre.

37           Este de preferat, după cum s-a menționat mai sus, ca fibrele să fie adăugate după  
ce amestecarea fracțiunii sub formă de particule cu smoala a început deja. Mai sigur, într-o  
variantă și mai agreată, fibrele sunt adăugate după ce cel puțin jumătate din ciclul de  
39 amestecare a avut loc, chiar după ce s-au desfășurat două treimi din ciclul de amestecare.  
De exemplu, dacă amestecarea fracțiunii sub formă de particule cu smoala durează două  
41 ore (adică ciclul de malaxare este de două ore), fibrele vor fi adăugate după o oră sau chiar  
după nouăzeci de minute de amestecare. Adăugarea fibrelor după ce amestecarea a început  
43 păstrează lungimea fibrelor (care se poate reduce în decursul procedurii de malaxare) și  
în consecință efectul benefic al includerii fibrelor, care se crede că este direct legat de  
45 lungimea fibrelor.

47           După cum s-a menționat mai sus, fracțiunea sub formă de particule poate include  
material de umplură sub formă de particule cu dimensiuni mici (termenul de mic este  
49 utilizat aici în comparație cu mărimea particulelor de cocs calcinat, care în general au un  
diametru care la fracțiunea majoră trece prin sita cu ochiuri de 25 mm, dar nu trece prin sita

# RO 123248 B1

cu ochiuri de 0,25 mm, și în comparație cu materialele de umplutură utilizate în mod convențional). Mai exact, materialul de umplutură sub formă de particule cuprinde cel puțin circa 75% pulbere de cocs, ceea ce înseamnă cocs având un diametru care, în mod avantajos în proporție de cel puțin 70% și mai avantajos în proporție de peste circa 90%, va trece prin sita Tyler 200, echivalent cu 74  $\mu$ .

Materialul de umplutură sub formă de particule de dimensiuni mici poate cuprinde, de asemenea, cel puțin circa 0,5 și până la circa 25% alți aditivi cum ar fi inhibitor de umflare, cum ar fi oxidul de fier. Și aici, aditivii vor fi utilizați sub formă de particule mai mici decât se utilizează în mod convențional. Alți aditivi suplimentari care pot fi utilizați sunt pulberea de cocs de petrol, având un diametru mediu care este mai mic de 10  $\mu$ , cu rolul de a umple porozitățile articolului și în acest fel de a permite un control mai bun al cantității de liant de smoală utilizat.

Materialul de umplutură sub formă de particule mici constituie cel puțin 30% și până la 50% sau chiar 60% din fracțiunea sub formă de particule.

Coacerea materialului crud este de preferat să fie realizată la o temperatură de până la circa 700°C mergând până la circa 1000°C într-un mediu neoxidant sau reducător, iar grafitizarea este de preferat să se realizeze la o temperatură de la circa 2500 până la circa 3400°C.

După cum s-a menționat mai sus, articolele din grafit (termenul de articole din grafit este utilizat aici pentru a cuprinde cel puțin electrozii și catodii din grafit) pot fi fabricate combinând mai întâi o fracțiune compusă din particule conținând cocs calcinat (când articolul din grafit care urmează a fi fabricat este un electrod din grafit), smoală și smoală mezofazică sau fibre de carbon pe bază de PAN într-un amestec de bază. Mai exact, cocsul de petrol calcinat concasat, sortat după dimensiuni și măcinat, este amestecat cu un liant din smoală de gudron de cărbune pentru a forma amestecul. Mărimea particulelor de cocs calcinat este selectată în conformitate cu utilizarea finală a articolului, și aceasta este cheia procedurii. În general, în cazul electrozilor din grafit utilizați în elaborarea oțelului, se utilizează în amestec particule cu diametrul mediu de până la circa 25  $\mu$ . Este de preferat ca fracțiunea sub formă de particule să includă o umplutură de particule mici sub formă de pulbere de cocs. Alți aditivi care pot fi încorporați în materialul de umplutură sub formă de particule mici sunt oxizii de fier pentru inhibarea umflării (datorită eliberării sulfurii din legătura sa cu carbonul în particulele de cocs), pulbere de cocs și uleiuri sau alți lubrifianți pentru a ușura procesul de extrudare a amestecului.

Când se fabrică articolul din grafit, fracțiunea de particule poate cuprinde și alte produse decât cocs calcinat ca fracțiune de particule mari. De exemplu, atunci când articolul este un catod de grafit (aici se include și catodul semigrafitic) cocsul utilizat poate fi cocs calcinat sau cocs de petrol, cocs derivat din cărbune sau combinații ale acestor sorturi de cocs. Procesul de fabricare al catodului poate de asemenea să includă cărbune antracit calcinat în loc de cocs sau împreună cu acesta.

În amestec sunt incluse de asemenea fibre de carbon pe bază de smoală mezofazică sau fibre derivate din PAN (poliacrilonitril), adăugate după ce amestecarea materiilor prime a început. Fibrele utilizate vor avea în mod avantajos o valoare a modulului lui Young (după carbonizare) de circa 15 x 10<sup>6</sup> psi până la circa 40 x 10<sup>6</sup> psi. Ele au, de preferință, un diametru mediu de circa 6 până la circa 15  $\mu$ , o rezistență la rupere de circa 200 x 10<sup>3</sup> până la circa 400 x 10<sup>3</sup> psi și o lungime medie de preferat între circa 4 și circa 32 mm. Lungimile adecvate ale fibrelor includ o valoare medie de circa 6 mm sau mai mică, circa 12 mm sau mai mică, circa 18 mm sau mai mică, sau circa 25 mm sau mai mică. Este de asemenea de preferat ca fibrele de carbon să nu aibă lungimea mai mare decât diametrul maxim al particulelor. În varianta cea mai avantajoasă, fibrele sunt adăugate în amestec sub formă de legături conținând circa 200 până la circa 20000 fibre în legătură, compactate cu utilizarea unui sortator.

# RO 123248 B1

1           După cum s-a menționat, fibrele de carbon care sunt incluse în amestec sunt bazate  
pe smoală mezofazică sau PAN. Fibrele de smoală mezofazică sunt produse din smoală  
3 care a fost transformată cel puțin parțial în cristale lichide sau în așa numita stare de  
mezofază. Smoala mezofazică poate fi produsă din materii prime ca fracțiuni grele de petrol  
5 aromatic, gudroane de cracare etilenică, derivate din cărbune, gudroane de petrol produse  
prin procedee termice, reziduuri fluide de cracare și produse aromatice de distilare tratate  
7 sub presiune având un domeniu de fierbere de la 340 până la circa 525°C. Producția de  
smoală mezofazică este descrisă, de exemplu, în brevetul **US 4017327**, acordat lui Lewis  
9 și alții, descrierea acestuia fiind inclusă în prezentul text pentru consultare. În mod obișnuit,  
smoala mezofazică este produsă prin încălzirea materiei prime într-o atmosferă chimic inertă  
11 (cum ar fi azot, argon, heliu sau altele asemănătoare) la o temperatură de la circa 350 până  
la circa 500°C. Un gaz chimic inert poate fi barbotat prin material în timpul încălzirii, pentru  
13 a ușura formarea mezofazei în smoală. Pentru realizarea fibrelor de carbon, smoala mezo-  
fazică trebuie să aibă un punct de înmuiere, adică un punct la care smoala mezofazică  
15 începe să se deformeze, la o temperatură mai mică de 400°C și de obicei mai mică de circa  
350°C. În cazul în care smoala are un punct de înmuiere mai ridicat, formarea fibrelor de  
17 carbon care să aibă proprietățile fizice dorite este dificilă.

Odată ce smoala mezofazică este fabricată, ea este filată în filamente cu diametrul  
19 dorit, printr-unul din procedeele cunoscute, cum ar fi filarea din topitură, filarea centrifugală,  
filarea prin suflare sau alte procedee cunoscute de specialiștii familiarizați cu domeniul.  
21 Procesul de filare realizează fibre de carbon adecvate pentru utilizarea în fabricarea  
electrozilor conform invenției. Filamentele sunt apoi tratate termic la o temperatură care nu  
23 este mai ridicată decât cea a punctului de înmuiere a smoalei (dar de obicei peste 250°C),  
timp de circa 5 până la 60 min, apoi sunt tratate la temperaturi extrem de ridicate, la un ordin  
25 de mărime de peste circa 1000°C și mai ridicate, și în unele cazuri mai ridicate de circa  
3000°C, mai frecvent de la circa 1500 până la 1700°C, pentru carbonizarea fibrelor. Procesul  
27 de carbonizare are loc într-o atmosferă inertă, cum ar fi argonul gazos, timp de cel puțin 0,5  
min. Cel mai frecvent, carbonizarea utilizează durate de menținere de circa 1 și 25 min. Apoi,  
29 fibrele sunt tocate la lungime și formate în legături. Aceste fibre, strânse în legături după cum  
a fost descris, sunt disponibile în comerț, de exemplu de la Cytec Industries Inc. din West  
31 Paterson, New Jersey și Mitsubishi Chemical Functional Products Inc. din Tokio, Japonia.

O metodă de fabricare a fibrelor de PAN este cea de a le fila dintr-o soluție de  
33 poliacrilonitril. Fibrele sunt apoi stabilizate în același fel ca și cele pe bază de mezofază.  
Fabricarea de fibre PAN este descrisă, de exemplu, de Dan D. Edie și John J. McHugh în  
35 Carbon Materials for Advanced Technologies (Materiale pe bază de carbon pentru tehnologii  
avansate) la pp. 119-138, Prima ediție, Ed. Elsevier Science Ltd. 1999, descrierea fiind  
37 inclusă în solicitarea de brevet pentru consultare.

Fibrele de carbon sunt incluse în amestec de preferat la un nivel de circa 0,5 la circa  
39 6 părți în greutate fibre de carbon la 100 părți în greutate de cocs calcinat. Mai mult, se  
preferă includerea fibrelor la un nivel de circa 1,25 până la circa 6 părți în greutate la 100  
41 părți în greutate de cocs.

În ceea ce privește amestecul în ansamblu (exclusiv liantul), fibrele de carbon sunt  
43 încorporate la un nivel de circa 1 până la circa 5,5% în greutate, mai mult preferat la un nivel  
de circa 1,5 până la circa 5,5%, și mai avantajos, la circa 5,0% sau mai puțin.

După ce amestecul de fracțiuni sub formă de particule, liant de smoală, fibre de  
45 carbon etc. este preparat, corpul este format (sau profilat) prin extrudare printr-o matriță sau  
turnat în matrițe convenționale de formare, pentru a forma materialul brut la care se face  
47 referire. Procesul de formare, atât prin extrudare, cât și prin turnare, este efectuat la o tempe-  
ratură apropiată de punctul de înmuiere a smoalei, de obicei de circa 100°C sau mai ridicată.  
49

# RO 123248 B1

Cu toate că matrița sau forma de turnare pot da electrodului aproximativ forma și dimensiunile finale, de obicei este necesar să se efectueze prelucrarea electrodului finit, în final pentru a realiza filetele, cel puțin pentru a realiza structuri de tipul filetelor. Dimensiunea materialului crud poate varia, pentru electrozi diametrul poate varia între circa 220 și 700 mm. În ceea ce privește catozii, poate fi utilizată o secțiune dreptunghiulară.

După extrudare, materialul crud este tratat termic prin coacere la o temperatură între circa 700 și circa 1100°C, mai preferabil între circa 800 și circa 1000°C, pentru a carboniza liantul din smoală în cocs solid din smoală, pentru a obține o permanență a formei articolului, rezistență mecanică ridicată, conductivitate termică bună și o rezistență electrică relativ scăzută și în acest fel se obține un material carbonizat. Materialul crud este copt în absența relativă a aerului, pentru a evita oxidarea. Coacerea trebuie să fie efectuată cu o viteză de încălzire de circa 1 până la circa 5°C pe oră până la temperatura finală. După coacere, materialul carbonizat poate fi impregnat o dată sau de mai multe ori cu gudron de cărbune sau cu smoală de petrol, sau cu alte sorturi de smoală sau de rășină cunoscute în industrie, pentru a depune cocs suplimentar în toți porii deschiși ai materialului. Fiecare impregnare este apoi urmată de o etapă suplimentară de coacere.

După coacere, materialul carbonizat este apoi grafitizat. Grafitizarea se efectuează prin tratament termic la o temperatură finală între circa 2500 până la circa 3400°C, un timp suficient de mare pentru a produce transformarea atomilor de carbon din cocsul calcinat și din liantul de smoală din cocs dintr-o stare puțin ordonată în structura cristalină a grafitului. În mod avantajos, grafitizarea este efectuată prin menținerea materialului carbonizat la o temperatură de cel puțin circa 2700°C și mai avantajos la o temperatură între circa 2700 și circa 3200°C. La aceste temperaturi ridicate, celelalte elemente în afara carbonului sunt volatilizate și sunt eliminate sub formă de vapori. Timpul necesar de menținere la temperatura de grafitizare folosind procedeul propus în prezenta invenție nu este mai mare de 18 h, de fapt, nu este mai mare de circa 12 h. De preferat, durata de grafitizare este de circa 1,5 până la 8 h.

După cum s-a observat, odată ce grafitizarea este încheiată, articolul finit poate fi debitat la dimensiune și apoi prelucrat sau format prin alte procedee, pentru a obține configurația finală. Articolele fabricate conform invenției prezintă o reducere substanțială a valorii coeficientului de dilatare termică în direcție longitudinală în comparație cu articolele fabricate prin procedee convenționale. Articolele prezintă o creștere a rezistenței la încovoiere (adică a modulului de rupere) și o creștere a modulului lui Young, fără o creștere semnificativă a coeficientului de dilatare termică în direcție transversală sau a rezistenței specifice, fără cerința aplicării unor timpi de grafitizare dezavantajoși din punct de vedere comercial. În plus, se constată o creștere mărită a rezistenței la fisurare sau la rupere, indicată de reducerea fragilității și creșterea tenacității.

Următoarele exemple sunt prezentate pentru a ilustra în continuare și pentru a explica invenția și nu trebuie să fie privite ca limitări în nicio privință. Dacă nu se indică altfel, toate părțile și procentajele sunt în greutate și sunt bazate pe greutatea produsului în etapa respectivă din procedeul de prelucrare indicat.

**Exemplul 1.** A fost realizată o probă de electrod de grafit, adăugând fibre de la Mitsubishi Chemical (fibre de smoală mezofazică, legături tocate la lungimea de 18 mm), de la Cytec (fibre de smoală mezofazică, legături tocate la lungimile de 6 și 25 mm) și Zoltek (fibre pe bază de PAN, legături tocate la lungimea de 25 mm). Concentrația legăturilor de fibre în amestec (exclusiv liantul) s-a situat între 2,5 până la 5 procente de greutate. Pastele au fost pregătite într-un malaxor cilindric cu palete, răcite și extrudate formând electrozi cu dimensiunile de aproximativ 150 x 330 mm lungime. Electrozii au fost prelucrați conform celor prezentate mai sus. Proprietățile fizice ale electrozilor cu fibre sunt comparate în continuare cu cele ale electrozilor de control (fără fibre).

# RO 123248 B1

Tabelul 1

Proprietățile electrozilor produși în malaxorul cilindric și cu adaos de fibre

	Densitate	Rezistență	Modul	Rez. la încov	CTE longit	CTE transv
	(g/cm <sup>3</sup> )	(μΩm)	(psix 10 <sup>6</sup> )	(psi)	(1°Cx 10 <sup>-6</sup> )	(1°Cx 10 <sup>-6</sup> )
Fără fibre	1,692	5,52	1,41	1511	0,29	1,36
Mitsubishi 0,7", 2,5%	1,689	5,57	1,57	1700	0,18	1,38
Mitsubishi0 ,7", 5%	1,693	5,45	1,73	1907	0,07	1,45
Amoco, 0,25", 2%	1,705	5,79	1,56	1652	0,21	1,41
Amoco, 0,25", 4%	1,710	5,52	1,78	1926	0,12	1,43
Amoco, 1,0", 2,5%	1,686	5,56	1,54	1715	0,18	1,39
Zoltek, 1,0,2%	1,710	5,60	1,53	1754	0,19	1,47

**Exemplul 2.** A fost realizată o a doua probă de electrod de grafit cu adăugare de fibre de la Mitsubishi Chemical (fibre de smoală mezofazică, legături tocate la lungimea de 30 mm), Zoltek (fibre pe bază de PAN, legături tocate la lungimea de 51 mm), Cytec (fibre de smoală mezofazică, legături tocate la lungimi de 6 și 25 mm) și ConocoPhillips (fibre de smoală mezofazică, saltele tocate la lungimea de 1). Nivelurile de adăugare a legăturilor de fibre au fost de circa 1,5 și circa 3 procente în greutate. Materialele au fost preparate într-un malaxor Sigma cu două brațe cu palete, răcite și extrudate formând electrozi cu lungimea de circa 150 x circa 330 mm. Electrozii au fost prelucrați conform celor prezentate mai sus. Proprietățile fizice ale electrozilor cu fibre sunt comparate în continuare cu cele ale electrozilor de control (fără fibre).

Tabelul 2

Proprietățile electrozilor preparați în malaxorul Sigma și cu adaos de fibre

	Densitate	Rezistență	Modul	Rez.incov	CTE long	CTE transv
	g/cm <sup>3</sup> )	(μΩm)	(psix10 <sup>6</sup> )	(psi)	(1°Cx 10 <sup>-6</sup> )	(1°Cx 10 <sup>-6</sup> )
Fără fibre	1,658	5,98	1,18	1340	0,40	1,32
Mitsubishi, 1,2", 1,5%	1,656	5,87	1,40	1515	0,21	1,25
Mitsubishi, 1,2", 3%	1,625	5,94	1,40	1624	0,08	1,15
Zoltek, 2,0", 1,5%	1,654	5,97	1,40	1686	0,26	1,29
Zoltek, 2,0, 3%	1,634	5,85	1,42	1757	0,16	1,20
Amoco, 0,25", 1,5%	1,641	6,12	1,33	1531	0,23	1,18
Amoco, 0,25", 3%	1,611	6,01	1,38	1667	0,11	1,17
Amoco, 1,0", 1,5%	1,627	6,27	1,23	1488	0,23	1,22
Amoco, 1,0", 3%	1,624	6,00	1,41	1706	0,10	1,16
Conoco, 1,0", 1,5%	1,648	6,07	1,32	1458	0,21	1,19
Conoco, 1,0", 3%	1,620	5,85	1,40	1560	0,04	1,14

# RO 123248 B1

**Exemplul 3.** A treia încercare a fost efectuată cu adăugarea fibrelor numai de la Mitsubishi Chemical (fibre de smoală mezofazică, legături tocate cu lungimea de 6 mm), aceleași fibre care sunt utilizate în cadrul brevetului **US 6280663**. Nivelurile de adăugare au fost de 2, 4 și 6 procente în greutate. Materialele au fost și de această dată preparate în malaxorul cilindric, răcite și extrudate în formă de electrozi cu dimensiunile 150 x 330 mm. Electrozii au fost prelucrați după cum s-a descris mai sus. Proprietățile fizice ale electrozilor cu fibre sunt comparate cu cele ale electrozilor de control (fără fibre), în tabelul de mai jos.

Tabelul 3

	Densitate (g/cm <sup>3</sup> )	Rezistență (μΩm)	Modul (psix10 <sup>6</sup> )	Rez. încov (psi)	CTE long (1/°Cx 10 <sup>-6</sup> )	CTE transv (1/°Cx10 <sup>-6</sup> )
Fără fibre	1,685	5,25	1,22	1323	0,25	1,24
Mitsubishi, 0,25", 2%	1,692	5,07	1,44	1534	0,11	1,21
Mitsubishi, 0,25", 4%	1,685	5,12	1,52	1676	0,06	1,24
Mitsubishi, 0,25", 6%	1,684	5,13	1,59	1715	-0,01	1,15

**Exemplul 4.** A patra probă de electrod de grafit a fost realizată cu adăugarea fibrelor de la Mitsubishi Chemical (fibre de smoală mezofazică, legături tocate cu lungimea de 6 și 25 mm). Nivelul de adăugare au fost de 5%. Materialele au fost preparate în malaxorul Sigma, răcite și extrudate în formă de electrozi cu dimensiunile 150 x 330 mm. Mărimea granulației materialului de umplură (pulbere de cocs și oxid de fier) a fost fie standard, fie fină (pulberea de cocs mai fină de 74 μ în concentrație de 55% sau 90% mai fină de 74 μ, cocs extrafin (1-10 μ) adăugat în vrac). De asemenea, unele dintre vracuri au fost preparate cu fibrele adăugate după 50 min din cele 70 min ale ciclului de încălzire/malaxare, în loc să fie adăugate de la început. Electrozii au fost prelucrați după cum a fost descris în cele de mai sus. Proprietățile fizice ale electrozilor cu fibre sunt comparate cu cele ale electrozilor de control (fără fibre, cu mărimea granulației materialului de umplură standard sau fină), în tabelul de mai jos.

Tabelul 4

*Proprietățile electrozilor preparați în malaxorul Sigma cu adaos de material fin de umplură și fibre*

	Mărimea mat. de umplere și a oxidului	Momentul adăugării fibrelor	Densitate (g/cm <sup>3</sup> )	Rezistență (μΩm)	Rez. La încov. (psi)	CTE longit. (1/°Cx 10 <sup>-6</sup> )	CTE transv. (1/°Cx10 <sup>-6</sup> )	Fragilit. (kn/mm)	Durit. mm
Control, 0", 0%	standard	nu	1,608	6,28	925	0,116	1,060	3,02	0,79
Umplură fină 0", 0%	fină	nu	1,582	7,13	732	0,075	0,940	1,79	1,12
Fibre și umplură fină. 0,25", 5%	fină	de la început	1,553	6,11	1154	-0,296	0,782	6,11	0,66
Fibre și umplură fină. 0,25", 5%	fină	după 50 minute	1,545	6,27	1134	-0,370	0,744	4,16	0,94

Tabelul 4 (continuare)

	Mărimea mat. de umplere și a oxidului	Momentul adăugării fibrelor	Densitate (g/cm <sup>3</sup> )	Rezistență (μΩm)	Rez. La încov. (psi)	CTE longit. (1/°C x 10 <sup>-6</sup> )	CTE transv. (1/°C x 10 <sup>-6</sup> )	Fragilit. (kn/mm)	Durit. mm
	fină	de la început	1,588	5,60	1261	-0,292	0,839	6,51	0,57
	fină. 1", 5%								
	fină	după 50 minute	1,562	6,16	1146	-0,472	0,635	2,30	1,57
	fină. 0,25", 5%								

Descrierile aferente tuturor brevetelor și publicațiilor citate în legătură cu subiectul sunt incluse pentru consultare.

Descrierea de mai sus este destinată persoanelor cu experiență în domeniu pentru a pune în practică invenția. Ea nu are intenția de a expune în detaliu toate variațiile posibile și modificările care vor deveni evidente pentru o persoană experimentată cu ocazia citirii descrierii. Se intenționează, totuși, ca toate aceste modificări și variații să fie incluse în obiectul invenției care este definit prin revendicările care urmează. Revendicările sunt destinate să acopere elementele și etapele indicate în orice aranjament care este eficient pentru a îndeplini obiectivele propuse pentru invenție, cu excepția cazurilor în care contextul indică contrariul.

# RO 123248 B1

## Revendicări

	1
1. Procedeu de fabricare a unui articol din grafit, cuprinzând:	3
(a) amestecarea (i) unei fracțiuni de particule conținând cel puțin circa 35 procente în greutate de cocs, cărbune sau amestecuri ale acestora având un diametru astfel încât fracțiunea majoră să treacă prin sita cu ochiuri de 25 mm, dar nu prin cea cu ochiuri de 0,25 mm, (ii) a unui liant din smoală și (iii) a unor fibre de carbon, pentru a forma un amestec de material;	5
(b) extrudarea amestecului de material pentru a forma un material crud;	7
(c) coacerea materialului crud pentru a forma un material carbonizat; și	9
(d) grafitizarea materialului carbonizat prin menținerea materialului carbonizat la o temperatură de cel puțin circa 2500°C, în care fibrele sunt adăugate în amestecul de material după ce amestecarea a început.	11
2. Procedeu conform revendicării 1, în care fibrele au o lungime medie de cel mult circa 32 mm.	13
3. Procedeu conform revendicării 1, în care fibrele sunt adăugate în amestecul de material după ce minim circa 50% din ciclul de amestecare a fost efectuat.	15
4. Procedeu conform revendicării 3, în care fibrele sunt adăugate în amestecul de material după ce minim circa 75% din ciclul de amestecare a fost efectuat.	17
5. Procedeu conform revendicării 1, în care fibrele de carbon sunt prezente la un nivel de circa 0,5 până la 6 părți în greutate fibre de carbon la 100 părți în greutate de cocs calcinat.	19
6. Procedeu conform revendicării 5, în care fibrele de carbon au o rezistență de rupere la tracțiune de cel puțin circa 150000 psi.	21
7. Procedeu conform revendicării 5, în care fibrele de carbon au o valoare a modulului lui Young de circa 15 x 106 psi.	23
8. Procedeu conform revendicării 5, în care fibrele de carbon au un diametru mediu de circa 6 până la circa 15 μ.	25
9. Procedeu conform revendicării 1, în care fracțiunea de particule cuprinde materiale selectate din grupul compus din cocs calcinat, cocs de petrol, cocs derivat din cărbune, cărbune antracit calcinat sau amestecul acestora.	27
10. Procedeu conform revendicării 1, în care fracțiunea de particule cuprinde până la circa 65% dintr-un material de umplură care este format din cel puțin circa 75% cocs având un diametru astfel încât cel puțin circa 75% să treacă prin sita Tyler 200.	29
11. Procedeu conform revendicării 10, în care cocsul din materialul de umplură are un diametru astfel încât cel puțin circa 90% să treacă prin sita Tyler 200.	31
12. Procedeu conform revendicării 10, în care materialul de umplură conține între circa 0,5 și circa 25% aditivi.	33
13. Procedeu conform revendicării 12, în care aditivii conțin oxid de fier având un diametru mediu al particulelor astfel încât acestea să fie mai mici de circa 10 μ, cocsul de petrol având un diametru mediu al particulelor astfel încât să fie mai mic de circa 10 μ, și combinații ale acestora.	35
	37
	39
	41

# RO 123248 B1

- 1            14. Procedeu conform revendicării 1, în care fracțiunea de particule conține cel puțin  
circa 50 procente în greutate de cocs, cărbune sau amestecuri ale acestora, având un  
3            diametru astfel încât fracțiunea majoritară să treacă prin sita cu ochiuri de 25 mm, dar nu prin  
cea cu ochiuri de 0,25 mm.
- 5            15. Procedeu conform revendicării 1, în care amestecul de material mai cuprinde fibre  
de carbon.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci