



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 57793

(13) C2

(51) 7 C01B31/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОРОШКОВОГО ШТУЧНОГО ГРАФІТУ

1

(21) 2000010248  
(22) 17 01 2000  
(24) 15 07 2003  
(46) 15 07 2003, Бюл. № 7, 2003 р.  
(72) Біленко Леонід Дмитрович  
(73) Біленко Леонід Дмитрович  
(56) SU 664919 A, 30 05 1979  
SU 1791375 A1, 30 01 1993  
US 3457042 A, 22 07 1969  
EP 0296409 A1, 28 12 1988  
JP 10241679 A, 11 09 1998  
JP 08298116 A, 12 11 1996

2

JP 11111270 A, 23 04 1999

(57) 1 Спосіб одержання порошкового штучного графіту, який включає дрібнення вуглецевого матеріалу і його графтіацію при температурі 2600-2700°C, який відрізняється тим, що як вуглецевий матеріал використовують піровуглець, одержаний піролізом метану при температурі 2100-2400°C

2 Спосіб одержання порошкового штучного графіту за п 1, який відрізняється тим, що як вуглецевий матеріал використовують відхід виробництва виробів з піролітичного анізотропного матеріалу

Винахід відноситься до галузі одержання порошкових штучних графітів електротехнічного призначення, які використовуються також у виробництві синтетичних алмазів та в інших галузях техніки з особливо високими вимогами до якості графіту.

Найбільш близьким за технічною суттю та технічним результатом, що досягається, до способу, що заявляється, є спосіб одержання порошкового штучного графіту (див. а з Японії №6021018 від 29 11 88, М Кл. C01B 31/04, опубл. 23 03 94), який включає дрібнення вуглецевого матеріалу і його графтіацію при температурі 2600-2700°C.

Як вуглецевий матеріал використовують свіжий кокс з місткістю водню не менше 2% або його суміш з вуглецевою речовиною у мезофазі, які після здрібнення обробляють сірчаною або азотною кислотою, далі промивають водою, лугом або органічним розчинником.

Порошковий штучний графіт, одержаний відомим способом, характеризується недостатньо високим ступенем графтіації, тобто ступенем наближення його структури до ідеальної структури графіту, що і обумовлює недостатньо високу якість графіту, який одержують. Це пояснюється таким чином. Як вуглецевий матеріал у відомому способі використовують свіжий кокс або його суміш з вуглецевою речовиною у мезофазі. Кокс має добре упорядковану структуру двовимірних кристалів, а вуглецева речовина у мезофазі містить у своїй структурі асоціації, які мають форму сфер, так званих мезофаз, тобто проміжних фаз між ізотро-

пною органічною речовиною і коксом. Кокс з високою місткістю водню і вуглецева речовина у мезофазі відносяться до добре графтіуємих матеріалів. Проте, незважаючи на це, ступінь графтіації одержаного з них порошкового штучного графіту невисокий. Це обумовлено тим, що під час тонкого дрібнення указаних вуглецевих матеріалів руйнуються елементи кристалічної структури - відбувається її амортизація. Таким чином, знижується графтіуємість вихідних вуглецевих матеріалів, що призводить до одержання при графтіації недостатньо якісного штучного графіту, структура якого далека від ідеальної графтіової. Дефекти структури порошкового штучного графіту, одержаного відомим способом, обумовлені також залишковими домішками, присутніми у коксі.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення способу одержання порошкового штучного графіту, в якому шляхом використання нової речовини забезпечується підвищення ступеня графтіації кінцевого продукту і за рахунок цього досягається підвищення його якості.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання порошкового штучного графіту, який включає дрібнення вуглецевого матеріалу і його графтіацію при температурі 2600-2700°C, новим, згідно з винаходом, є те, що як вуглецевий матеріал використовують піровуглець, одержаний піролізом метану при температурі 2100-2400°C.

Новим є також те, що як вуглецевий матеріал використовують відхід виробництва виробів з пі-

(13) C2

(11) 57793

(19) UA

ролітичного анізотропного матеріалу

Між сукупністю суттєвих ознак технічного рішення, що заявляється, та технічним результатом, що досягається, є такий причинно-наслідковий зв'язок

Використання як вуглецевого матеріалу піровуглецю, одержаного піролізом метану при температурі 2100-2400°C, у сукупності з відомими ознаками винаходу забезпечує підвищення ступеня графітації кінцевого продукту, тобто ступеня наближення структури одержаного порошкового штучного графіту до ідеальної структури графіту

Структура піровуглецю сформована з графітових спок, розташованих паралельно поверхні осадження. Декілька таких паралельно розташованих спок об'єднані у кристаліти, що обумовлює ярко виражену анізотропію піровуглецю. У структурі піровуглецю, одержаного піролізом метану при температурі 2100-2400°C, фіксуються великі області тривимірної упорядкованості, характерної для графіту. Більш досконала структура вихідного вуглецевого матеріалу обумовлює підвищення ступеня графітації штучного графіту. При цьому структура піровуглецю характеризується високою щільністю, відсутністю макро- і перехідних пор, наявністю лише мікропористості між кристалітами. Внаслідок високої анізотропії термічного розширення піровуглецю для нього характерна наявність значних внутрішніх напружень, що виявляється у порушенні структури між шарами. Це обумовлює крихкість піровуглецю і його добру диспергованість. При дрібненні піровуглецю руйнування відбувається переважно по тріщинам, дефектам, тонким міжпоровим стінкам, не руйнуючи елементів кристалічної структури. Таким чином, дрібнення піровуглецю, одержаного при температурі, що заявляється, не погіршує його графітуємості, що дозволяє одержати при подальшій графітації при температурі 2600-2700°C порошковий штучний графіт з практично ідеальною кристалічною структурою графіту. Цьому також сприяє висока чистота вихідного вуглецевого матеріалу - піровуглецю. Відсутність домішок у піровуглеці обумовлює відсутність дефектів кристалічної структури одержаного з піровуглецю графіту, що також підвищує ступінь його графітації.

Використання як вуглецевого матеріалу піровуглецю, одержаного при температурі нижче 2100°C, призводить до зниження ступеня графітації штучного графіту, що обумовлено менш досконалою кристалічною структурою такого піровуглецю. Підвищення температури піролізу метану сприяє зростанню досконалості структури піровуглецю. Проте, використання піровуглецю, одержаного при температурі вище 2400°C, для одержання порошкового штучного графіту недоцільно, тому що виникають труднощі з його здрібненням внаслідок зниження мікротвердості і налипання його на поверхні, що здрібнюють.

Подальша графітація при температурі 2600-2700°C здрібненого піровуглецю, одержаного піролізом метану при заявленій температурі, внаслідок виникаючих у ньому напружень (сжимаючих - у радіальному напрямку і розтягуючих - у тангенціальному) та здатності до пластичної течії обумовлює змінені орієнтації кристалітів, збільшує сту-

пінь текстурованості матеріалу, тобто удосконалює кристалічну структуру графітуемого матеріалу.

Указана температура графітації є необхідною і достатньою для перетворення структури здрібненого піровуглецю, одержаного піролізом метану при температурі 2100-2400°C, у практично ідеальну кристалічну структуру графіту.

Використання як вуглецевого матеріалу відходу виробництва виробів з піролітичного анізотропного матеріалу також забезпечує підвищення ступеня графітації порошкового штучного графіту, який одержують.

Вироби з піролітичного анізотропного матеріалу у вигляді заготовок плоских тіл і тіл обертання одержують шляхом піролізу метану при температурі 2100-2400°C і осаження піровуглецю на спеціальній основі заданої форми. Одночасно відбувається осаження піровуглецю на інших поверхнях реактора, в якому проводиться піроліз метану, який і являє собою відхід виробництва виробів з піролітичного анізотропного матеріалу та на цей час ніде не використовується. Внаслідок використання відходу як вуглецевого матеріалу забезпечується одночасне підвищення ступеня графітації порошкового штучного графіту та суттєве зниження його собівартості.

Спосіб одержання порошкового штучного графіта, що заявляється, здійснюють таким чином.

Як вуглецевий матеріал використовують піровуглець, одержаний піролізом метану при температурі 2100-2400°C в реакторі електровакуумної печі, що має щільність не менше, ніж  $1,9\text{г/см}^3$ . Піровуглець здрібнюють у кульовому млині до дисперсності 20-90мкм. Одержаний порошок піддають графітації при температурі 2600-2700°C в печі графітації за відомою технологією.

Як вуглецевий матеріал використовують також відхід виробництва виробів з піролітичного анізотропного матеріалу (наприклад, марок УПВ-1, УПА-3).

Одержаний після графітації продукт являє собою високочистий порошковий штучний графіт з практично ідеальною структурою дисперсності 10-70мкм, призначений для виробництва синтетичних алмазів, для електротехнічної промисловості та інших галузей техніки з особливо високими вимогами до якості графіту.

Спосіб, що заявляється, було випробувано в дослідно-промислових умовах на діючому обладнанні.

Як вуглецевий матеріал використовували піровуглець, одержаний піролізом метану при температурі 2100-2400°C, піровуглець, одержаний при температурі 2000°C і при температурі 2450°C. Для одержання піровуглецю в реактор електровакуумної печі ( $p=3-8\text{мм рт.ст.}$ ), нагрітий до заданої температури, подавали чистий метан із швидкістю 50-70л/хв. В результаті високотемпературного піролізу метану на поверхнях в реакторі осаджувався піровуглець. Швидкість його осаження - 0,2-0,25мм/год, товщина шару піровуглецю - 5-10мм. Після охолодження реактора піровуглець відділяли від поверхні і здрібнювали у кульовому млині до дисперсності 20-90мкм. Одержаний порошок піровуглецю графітували в печі графітації при те-

мпературі 2600-2700°C

Як вуглецевий матеріал використовували також відхід виробництва виробів з піролітичного анізотропного матеріалу марок УПВ-1 та УПА-3. Відходом виробництва виробів є провуглець, осаджений на внутрішніх поверхнях реактора електровакуумної печі під час одержання виробів у формі заготовок плоских тіл і тіл обертання шляхом піролітичного осадження провуглецю на спеціальних основах заданої форми розкладанням метану при температурі 2100-2400°C.

Ступінь графітації, тобто величину, яка показує у відносних одиницях ступінь наближення структури одержаного порошкового штучного графіту до ідеальної структури графіту, визначали методом рентгено-структурного аналізу.

Найбільш високі значення ступеня графітації (0,98-0,99) було одержано при використанні як вуглецевий матеріал провуглецю, одержаного піролізом метану при температурі 2100-2400°C, а також при використанні відходу виробництва виробів з піролітичного анізотропного матеріалу марок УПВ-1 та УПА-3.

Більш низька температура піролізу метану призводить до зниження ступеня графітації кінцевого продукту внаслідок зниження графітуємості одержаного провуглецю і недостатньої досконалості його структури.

Провуглець, одержаний при температурі вище 2400°C, має високодосконалу структуру, наближену до структури графіту. Але внаслідок зниження

його мікротвердості виникають труднощі з його здрібненням. Тому підвищення температури піролізу вище тієї, що заявлена, недоцільне.

Був також випробуваний спосіб одержання порошкового штучного графіту за прототипом. Як вуглецевий матеріал використовували свіжий кокс з місткістю водню 2%, який здрібнювали у кульовому млині, тоді класифікували за крупністю. Найдрібнішу фракцію (50-150 мкм) обробляли сірчаною кислотою, водою та лугом. Очищений порошок графітували при 2600-2700°C. Одержаний порошковий штучний графіт має кристалічну структуру, далеку від ідеальної структури графіту. Ступінь його графітації становить 0,84, що на ≈15% менше, ніж у штучного графіту, одержаного способом, що заявляється. Це пояснюється зниженням графітуємості коксу внаслідок аморфізації його структури при здрібненні, а також наявністю у коксі залишкових домішок, які обумовлюють дефекти кристалічної структури.

Таким чином, порошковий штучний графіт, одержаний способом, що заявляється, характеризується високою чистотою, дисперсністю 10-70 мкм і має практичну ідеальну кристалічну структуру графіту, що обумовлює його високі властивості і можливість використання у виробництві синтетичних апмазів, в електротехнічній й промисловості та в інших галузях техніки з особливо високими вимогами до якості графіту.