

Корисна модель належить до галузі виробництва матеріалів на основі графіту, зокрема до технології одержання дрібнозернистого графіту, і може бути використана при виготовленні виробів, що використовуються в машинобудівній, хімічній, електронній галузях промисловості, чорній та кольоровій металургії, виробництві напівпровідників, кераміки, вогнетривких матеріалів та інших галузях промисловості.

Відомий спосіб одержання дрібнозернистого графіту (патент № RU2258032, МПК C01B 31/04, опубл. 10.08.2005), який полягає в тому, що вихідний кокс-наповнювач змішують з кам'яновугільним пеком і просочують ним, прожарюють при температурі 1100 °C і подрібнюють до крупності 0,5 мм з вмістом не менше ніж 50 % частинок не більше ніж 0,07 мм. Одержаний порошок знову змішують з пеком, пресують заготовки з гарячої коксопекової маси за допомогою екструзії через мундштук або в прес-формі, а потім заготовки випалюють і графітують. Недоліком цього способу є його складність, яка пов'язана з багатостадійною підготовкою прес-порошку для виготовлення дрібнозернистого графіту, що призводить до додаткових витрат часу, енергоносіїв, роботи персоналу та устаткування. Також зазначений спосіб не дозволяє виготовляти великогабаритні заготовки з дрібнозернистого графіту необхідної якості.

Відомий спосіб одержання великогабаритного графіту з дрібним розміром частинок (патент № CN113603487, МПК C01B 32/205, опубл. 05.11.2021), в якому пековий кокс, що подрібнений до розміру 5-15 мкм, змішують при температурі 100-120 °C протягом 60 хвилин, потім додають кам'яновугільний пек і змішують при 200-210 °C протягом 120 хвилин. Одержану суміш прокатують у листи товщиною 2 мм, які охолоджують і подрібнюють у млині до порошку з розміром частинок 45-50 мкм. Потім порошок піддають попередньому формуванню або прямому ізостатичному пресуванню. При попередньому формуванні порошок поміщають у великогабаритну форму і піддають пресуванню, а після вилучення заготовки з форми транспортують її в цех ізостатичного пресування, герметизують, вакуумують і піддають ізостатичному пресуванню. При безпосередньому ізостатичному пресуванні порошок поміщають у форму, піддають вібрації, герметизують, вакуумують і піддають ізостатичному пресуванню протягом не менше однієї години. Формовані заготовки випалюють та графітують. Перед графітацією додатково може бути здійснено просочення випалених заготовок кам'яновугільним пеком та повторне випалювання. Просочення можна здійснювати багаторазово, після кожного просочення здійснюють випалювання. Цим способом одержують великогабаритні графітові вироби довжиною 1000-2500 мм і шириною 500-1200 мм з розміром частинок 6-12 мкм, які мають високі щільність і теплопровідність, високий коефіцієнт термічного розширення, а також високу міцність щодо згинання та стискання.

Однак, спосіб за даним винаходом складний, має тривалий виробничий цикл, а також передбачає застосування спеціального формувального устаткування, яке є трудомістким в обслуговуванні і вимагає значної виробничої площі для його розміщення, що робить виробництво більш витратним. Крім цього, виготовлення дрібнозернистого графіту із застосуванням ізостатичного пресування обмежено розмірами прес-форми.

Найбільш близьким аналогом є спосіб (свідоцтво № SU1765113, МПК C01B 31/02, опубл. 30.09.92 р.), що належить до виготовлення вуглецевмісної маси для одержання вуглецевих виробів, згідно з яким для виготовлення вуглецевих виробів використовують вуглецевмісну масу наступного складу, мас. %:

прожарений кокс фракції (-0,8+0,3) мм	11,2-18
прожарений кокс фракції (-0,2) мм	59-65
природний графіт фракції (-0,8+0,3) мм	0,8-2
кам'яновугільний пек	решта.

Масу пресують продавлюванням через мундштук. Одержані заготовки випалюють, після чого просочують пеком, випалюють повторно і графітують. Цей спосіб дозволяє одержати вуглецевий матеріал високої щільності та високої міцності, з високою однорідністю структури.

Недоліком зазначеного способу є обмеженість розмірів виробів, що не дозволяє одержати вироби з дрібнозернистого графіту необхідної якості діаметром більше ніж 200 мм і довжиною більше ніж 500 мм. Це пов'язано з тим, що під час термічної обробки на етапах випалювання і графітації дрібнозернистих заготовок збільшених розмірів збільшується їх розтріскування та погіршується однорідність структури, що викликає дефекти заготовок. Крім цього, природний графіт, що застосовується, має шарувату лускату структуру, високу анізотропію електричного опору і розвинену контактну поверхню, тому вуглецеві вироби, які виготовлені із застосуванням природного графіту, не мають достатніх електричного опору і стійкості до окислення при експлуатації.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити спосіб виготовлення виробів з дрібнозернистого графіту діаметром до 700 мм і довжиною до 3000 мм, які мають однорідну уявну

щільність по всій довжині при формуванні методом екструзії через мундштук та не мають дефектів по тріщинах внаслідок локальних термічних напруг у процесі усадки та розширення під час термічної обробки на етапах випалювання та графітації. Крім цього, при збільшенні розмірів виробів з дрібнозернистого графіту діаметром до 700 мм і довжиною до 3000 мм зберігається рівень властивостей, який потребують споживачі, знижуються питомий електричний опір (ПЕО) і температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), що забезпечує задовільну експлуатаційну стійкість одержаних виробів.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі виготовлення дрібнозернистого графіту шляхом приготування маси, що містить прожарений кокс, графіт та кам'яновугільний пек, формування заготовок екструзією маси через мундштук, випалювання заготовок, їх просочення кам'яновугільним пеком, повторного випалювання та графітації, згідно з корисною моделлю, для приготування маси використовують прожарений голчастий кокс, штучний графіт, кам'яновугільний пек та додатково оксид заліза (III) і стеаринову кислоту, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

прожарений голчастий кокс фракції (-0,8+0,2) мм	47-57
прожарений голчастий кокс фракції (-0,5+0) мм	13-23
штучний графіт фракції (-0,5+0,2) мм	3-7
оксид заліза (III)	0,1-0,4
стеаринова кислота	0,1-0,3
кам'яновугільний пек	решта,

при цьому прожарений голчастий кокс для приготування маси нагрівають до температури 150-190 °С протягом 20-50 хвилин та перед формуванням заготовок масу піддають вакуумуванню. Прожарений голчастий кокс має дійсну щільність 2,11-2,17 г/см³ і оцінку мікроструктури не менше ніж 5,3 бала, причому прожарений голчастий кокс фракції (-0,5+0) мм одержують розмелюванням у трапецеїдальному млині. Штучний графіт має дійсну щільність 2,20-2,27 г/см³. Для приготування маси використовують кам'яновугільний пек з температурою розм'якшення 85-90 °С і коксовим залишком не менше ніж 55 %, а для просочення заготовок використовують кам'яновугільний пек з вмістом нерозчинних у хіноліні речовин 0,1-3,0 %.

Заявлений спосіб виготовлення дрібнозернистого графіту розроблений на основі вибору характеристик і підготовки сировинних матеріалів, підбору рецептури, а також регулювання окремих технологічних операцій, дозволяє вирішити поставлену задачу.

Прожарений голчастий кокс характеризується яскраво вираженою анізотропією волокон, низьким вмістом гетеродомішок, високою питомою щільністю і хорошою здатністю до графітації, що дозволяє застосовувати високі температури нагріву одержаних з голчастого коксу виробів в процесі експлуатації, знижувати їх окислення, забезпечувати низький ТКЛР, і, отже, мінімізувати ймовірність утворення тріщин під час експлуатації виробів.

Додавання штучного графіту при виготовленні виробів з дрібнозернистого графіту діаметром до 700 мм і довжиною до 3000 мм дозволяє зменшити тиск при формуванні заготовок, тому що під час формування зерна графіту легше переміщуються в масі, ніж зерна коксу, таким чином покращуються умови переміщення маси: відбувається ковзання шарів щодо один одного. Це надає додаткову пластичність масі, полегшує переміщення та ущільнення зерен наповнювача та усунення релаксаційних напруг. Внаслідок цього заготовки формуються з мінімальними залишками напруги. При випалюванні таких заготовок утворюється структура з меншою кількістю внутрішніх дефектів, що сприяє поліпшенню якості виробів. Крім цього, штучний графіт, на відміну від природного, має однорідну щільну армовану анізотропну структуру на мікро- і макрорівнях, від дрібноволоконистої до великоголчастої, з більш досконалою кристалічною решіткою, що надалі сприяє підвищенню щільності та теплопровідності, зниженню ПЕО виробів, одержаних з додаванням штучного графіту.

Співвідношення фракцій прожареного голчастого коксу і штучного графіту в оптимально підбраному дозувальному рецепті приготування маси забезпечує рівномірний розподіл пеку і, згодом, пекового прошарку між частинками коксу, що дозволяє одержати оптимальний ступінь ущільнення маси при формуванні дрібнозернистих заготовок діаметром до 700 мм і довжиною до 3000 мм методом екструзії через мундштук. Також це дозволяє мінімізувати внутрішні термічні напруги в дрібнозернистих заготовках діаметром до 700 мм і довжиною до 3000 мм під час термічної обробки на етапах випалювання та графітації, результатом чого є відсутність внутрішніх тріщин у заготовках та одержання виробів із заданими властивостями.

Експериментально встановлено, що вміст 47-57 мас. % прожареного голчастого коксу фракції (-0,8+0,2) мм та 13-23 мас. % прожареного голчастого коксу фракції (-0,5+0) мм в масі для виготовлення дрібнозернистого графіту є необхідним і достатнім. При вмісті прожареного голчастого коксу фракції (-

0,8+0,2) мм менше ніж 47 мас. % утворюється значна кількість коротких мікротріщин, а при вмісті прожареного голчастого коксу фракції (-0,8+0,2) мм більше ніж 57 мас. % та вмісті прожареного голчастого коксу фракції (-0,5+0) мм менше ніж 13 мас. % ступінь ущільнення маси знижується. Вміст прожареного голчастого коксу фракції (-0,5+0) мм більше ніж 23 мас. % призводить до збільшення кількості кам'яновугільного пеку, необхідного для виготовлення маси, внаслідок чого, збільшується вихід летких речовин при випалюванні, що призводить до підвищення дефектності заготовок, зниження їх щільності, погіршення міцності та збільшення ПЕО.

Експериментально також встановлено, що необхідним і достатнім є вміст штучного графіту 3-7 мас. %. Вміст штучного графіту менше ніж 3 мас. % призводить до утворення тріщин в дрібнозернистих заготовках діаметром до 700 мм і довжиною до 3000 мм та їх деформації при випалюванні, а вміст більше ніж 7 мас. % призводить до структурних дефектів заготовок при випалюванні та графітації, що негативно вплине на якість готових виробів. Крім цього, штучний графіт, який доданий у вигляді фракції менше ніж 0,2 мм, викликає розшарування заготовок під час їх формування, що призводить до дефектів виробів з дрібнозернистого графіту.

Додавання оксиду заліза (III) в кількості 0,1-0,4 мас. % дозволяє зменшити надмірне набухання прожареного голчастого коксу під час графітації, особливо при температурах 1500-1800 °С, яке призводить до утворення тріщин в заготовках під час графітації. Вміст оксиду заліза (III) 0,1-0,4 мас. % є оптимальним. Якщо оксид заліза (III) використовується в кількості менше ніж 0,1 %, набухання коксу зберігається, а використання більше ніж 0,4 % є недоцільним, тому що не призводить до покращення властивостей та структури дрібнозернистого графіту, при цьому його зольність збільшується.

Стеаринова кислота, яка є поверхнево-активною речовиною, покращує пластичність маси та умови формування дрібнозернистих заготовок діаметром до 700 мм і довжиною до 3000 мм, що дозволяє одержати більш щільну та однорідну структуру. Вміст стеаринової кислоти 0,1-0,3 мас. % є необхідним і достатнім. Вміст менше ніж 0,1 мас. % не має позитивного ефекту на пластичність маси, а більше ніж 0,3 мас. % призводить до збільшення об'ємного розширення заготовок і надалі до їх поздовжнього розтріскування під час графітації.

Нагрів прожареного голчастого коксу для виготовлення маси дозволяє поліпшити змочуваність зерен коксу пеком, сприяє найбільшому проникненню пеку у відкриті пори коксового зерна, формуванню мінімальної товщини пекового прошарку, і в результаті зниженню ПЕО та підвищенню міцності щодо згинання виробів з дрібнозернистого графіту. Експериментально встановлено, що оптимальним є нагрівання прожареного голчастого коксу до температури 150-190 °С протягом 20-50 хвилин.

Операція вакуумування маси перед етапом формування дрібнозернистих заготовок діаметром до 700 мм і довжиною до 3000 мм методом екструзії маси через мундштук сприяє видаленню з маси летких речовин (парів пеку і повітря) і, тим самим, підвищується щільність маси при формуванні, що дозволяє сформувати методом екструзії маси через мундштук заготовки з поліпшеною структурою, а також мінімізувати ймовірність утворення тріщин в заготовках під час їх випалювання та графітації.

Одержання прожареного коксу фракції (-0,5+0) мм в млині трапецеїдального типу, на відміну від кульового млина, дозволяє зберегти анізотропію зерен коксу, що позитивно позначається на процесі експлуатації виробів з дрібнозернистого графіту, а саме відсутності зміни розмірів (розширення) в процесі експлуатації, і як результат, їх розтріскування.

Використання голчастого коксу з дійсною щільністю 2,11-2,17 г/см³ дозволяє одержати дрібнозернисті заготовки діаметром до 700 мм і довжиною до 3000 мм необхідної щільності, а також зменшити їх розтріскування при випалюванні за рахунок зниження виділення летких речовин в процесі випалювання. Використання коксу з дійсною щільністю менше ніж 2,11 г/см³ призводить до утворення тріщин внаслідок неоднорідної усадки частинок матеріалу при випалюванні та графітації, а з дійсною щільністю більше ніж 2,17 г/см³ - до збільшення сорбційної ємності компонентів і збільшення кількості кам'яновугільного пеку, необхідного для виготовлення маси, що призводить до підвищення дефектності заготовок, погіршення їх міцності і збільшення ПЕО. Оцінка мікроструктури прожареного голчастого коксу впливає на якість і характеристики дрібнозернистого графіту, передусім на його електропровідність та ТКЛР. Прожарений голчастий кокс з оцінкою мікроструктури не менше ніж 5,3 бала має високий ступінь структурованості, і, отже дрібнозернистий графіт, що виготовлений з такого коксу, має кращі електричні властивості і ТКЛР.

Використання штучного графіту з дійсною щільністю 2,20-2,27 г/см³ дозволяє одержати вироби з дрібнозернистого графіту діаметром до 700 мм і довжиною до 3000 мм з заданими щільністю, ПЕО та експлуатаційними характеристиками. Штучний графіт з дійсною щільністю менше ніж 2,20 г/см³ має низький ступінь графітації, ступінь кристалічності та розмір зон монокристалічних областей, використання такого графіту призводить до високого ПЕО виробів.

Кам'яновугільний пек з температурою розм'якшення 85-90 °С і коксовим залишком не менше ніж 55 %, який використовується для виготовлення маси, має низький вміст летких речовин, що сприяє поліпшенню якості внутрішньої структури виробів, збільшенню їх щільності та міцнісних властивостей.

Кам'яновугільний пек з вмістом нерозчинних у хіноліні речовин 0,1-3,0 %, який використовується для просочення дрібнозернистих заготовок діаметром до 700 мм і довжиною до 3000 мм, сприяє підвищенню ступеня заповнення не тільки великих макропор заготовок, але і мікропор, що призводить до зниження ПЕО, ТКЛР та пористості, набування рівномірної щільності заготовок по об'єму та поліпшення їх структури. Мінімально можливий вміст нерозчинних у хіноліні речовин у кам'яновугільному пеку для просочення заготовок становить 0,1 %, при вмісті більше ніж 3,0 % проникаюча здатність пеку знижується.

Таким чином, з вищенаведеного випливає, що заявлена сукупність ознак є необхідною й достатньою для виготовлення виробів з дрібнозернистого графіту діаметром до 700 мм і довжиною до 3000 мм, що мають однорідну уявну щільність по всій довжині при формуванні екструзією через мундштук та не мають дефектів по тріщинах внаслідок усадки та розширення під час випалювання та графітації, і при цьому зберігають властивості, що забезпечують задовільну експлуатаційну стійкість, якої потребують споживачі.

Суть корисної моделі пояснюється прикладами.

Реалізація способу та експериментальні дослідження здійснені у промислових умовах ПрАТ "Український графіт". У всіх прикладах здійснення використовували стандартне устаткування для виготовлення зграфітованих матеріалів.

Приклад 1.

Для виготовлення дрібнозернистого графіту використали прожарений голчастий кокс з дійсною щільністю $2,16 \text{ г/см}^3$ і оцінкою мікроструктури 5,4 бала. Для одержання фракції $(-0,8+0,2)$ мм прожарений голчастий кокс піддали дробленню у молотковій дробарці і потім розсіяли на ситах з розміром комірок 0,8 мм і 0,2 мм. Фракцію $(-0,5+0)$ мм одержали шляхом розмелювання в трапецеїдальному млині. Штучний графіт з дійсною щільністю $2,24 \text{ г/см}^3$ також піддали дробленню у молотковій дробарці і потім розсіяли на ситах з розміром комірок 0,5 мм і 0,2 мм для одержання фракції $(-0,5+0,2)$ мм.

У змішувальну машину завантажили 4 мас. % штучного графіту фракції $(-0,5+0,2)$ мм.

Прожарений голчастий кокс фракції $(-0,8+0,2)$ мм у кількості 52 мас. % і прожарений голчастий кокс фракції $(-0,5+0)$ мм у кількості 18 мас. %, а також 0,2 мас. % оксиду заліза (III) завантажили в електропідігрівач шихти та здійснювали їх нагрів до температури 170°C протягом 45 хвилин. Нагріту до заданої температури суміш завантажили в змішувальну машину і здійснювали змішування протягом 10 хвилин.

До підготовленої суміші прожареного голчастого коксу, штучного графіту та оксиду заліза (III) додали 25,7 мас. % кам'яновугільного пеку з температурою розм'якшення 88°C і коксовим залишком 57 %, нагрітого до температури 190°C , і продовжували змішування протягом 50 хвилин. За 3 хвилини до закінчення змішування в змішувальну машину додали 0,1 мас. % стеаринової кислоти. Приготовлену масу вивантажили із змішувальної машини та здійснили охолодження до температури 125°C .

Охолоджену масу завантажили у прошивний прес та здійснювали вакуумування маси за величиною залишкового тиску 83 мм рт. ст. із витримкою залишкового тиску протягом 22 секунд. Заготовки сформували екструзією маси через мундштук прошивного пресу при тиску $120\text{-}140 \text{ кгс/см}^2$.

В результаті екструзійного формування одержали формовані заготовки діаметром 700 мм та довжиною 3000 мм з уявною щільністю $1,75\text{-}1,78 \text{ г/см}^3$.

Одержані заготовки випалили, після чого здійснили їх просочення кам'яновугільним пеком з вмістом нерозчинних у хіноліні речовин 2,0 %, повторно випалили та зграфітували. Для виготовлення виробів з дрібнозернистого графіту збільшених розмірів режими випалювання та графітації проводили більш плавно, при цьому тривалість процесів була збільшена на 60-70 % порівняно із виготовленням виробів з дрібнозернистого графіту меншого діаметра.

Після графітації здійснили охолодження заготовок у печі, вивантажили заготовки та визначили кількість бракованих по тріщинах заготовок. На зразках дрібнозернистого графіту, відібраних з торця заготовок, визначили фізико-механічні властивості дрібнозернистого графіту: уявну щільність відповідно до ДСТУ ISO 12985-1, межу міцності щодо згинання відповідно до МВВ УМ-16-834, ПЕО відповідно до ДСТУ ISO 11713, ТКЛР ($20\text{-}520^\circ\text{C}$) відповідно до МВВ УМ-04-530.

Приклад 2.

Спосіб здійснили за прикладом 1, але не виконували операцію нагрівання прожареного голчастого коксу та оксиду заліза (III) в електропідігрівачі шихти.

Приклад 3.

Спосіб здійснили за прикладом 1, але не виконували операцію вакуумування маси.

Приклад 4 (за найближчим аналогом).

Нафтовий кокс марки КНПС прожарили у печі прожарювання при температурі 1250°C . Прожарений кокс подрібнили у кульовому млині до одержання фракції $(-1,2+0,3)$ мм. Потім на ситі з розміром комірки 0,8 мм відсіяли фракцію більше ніж 0,8 мм.

У змішувальну машину завантажили прожарений кокс та природний графіт, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

прожарений кокс фракції - 0,8+0,3 мм	18,0
прожарений кокс фракції - 0,2 мм	59,0
природний графіт фракції - 0,8+0,3 мм	2,0.

Здійснювали змішування шихти протягом 10 хвилин. До підготовленої шихти додали 21 мас. % кам'яновугільного пеку марки А. Масу змішали, завантажили у прес.

Пресування заготовок діаметром 200 мм і довжиною 500 мм здійснили продавлюванням через мундштук при тиску 153-160 кгс/см².

Заготовки випалили до температури 1250 °С за 323 години і піддали просочуванню пеком марки А, потім повторно випалили і зграфітували.

Приклад 5 (за найближчим аналогом).

Спосіб здійснили за прикладом 4, але виготовили заготовки діаметром 700 мм та довжиною 3000 мм. Формовані заготовки мали дефектність у вигляді поперечних тріщин у великій кількості на поверхні. Через дефектність заготовок обробку на подальших переділах виробництва не виконували.

Результати визначення фізико-механічних властивостей дрібнозернистого графіту та кількість дефектних заготовок, виготовлених за прикладами 1-4, наведено у таблиці нижче.

Таблиця

	Приклад №			Найближчий аналог
	1	2	3	4
Розміри заготовок, мм:				
- діаметр	700	700	700	200
- довжина	3000	3000	3000	500
Вміст, мас. %:				
- прожареного нафтового коксу КНПС фр. (-0,8+0,3) мм	-	-	-	18
- прожареного нафтового коксу КНПС фр. -0,2 мм	-	-	-	59
- природного графіту фр. (-0,8+0,3) мм	-	-	-	2
- пеку марки А	-	-	-	21
- прожареного голчастого коксу фр. (-0,8+0,2) мм	52	52	52	-
- прожареного голчастого коксу фр. (-0,5+0) мм	18	18	18	-
- штучного графіту фр. (-0,5+0,2) мм	4	4	4	-
- оксиду заліза (III)	0,2	0,2	0,2	-
- стеаринової кислоти	0,1	0,1	0,1	-
- пеку марки В	25,7	25,7	25,7	-
Температура нагрівання прожареного голчастого коксу та оксиду заліза (III), °С	170	-	170	-
Режим вакуумування маси:				
- залишковий тиск, мм рт. ст.	83	83	-	-
- витримка залишкового тиску, с	22	22		
Уявна щільність, г/см ³	1,75	1,73	1,72	1,73
Межа міцності щодо згинання, МПа	25	18	21	24
Питомий електричний опір, мкОм·м	5,0	6,1	5,5	10
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, $\times 10^{-6}$, К ⁻¹	1,6	1,8	1,8	3,3
Кількість дефектних заготовок, %	3,2	9,2	12,3	3,5

Таким чином, використання заявленого способу виготовлення дрібнозернистого графіту дозволить виготовляти вироби з дрібнозернистого графіту діаметром до 700 мм і довжиною до 3000 мм, які мають однорідну структуру та низький показник браку після термічних переділів. Застосування попереднього нагріву прожареного голчастого коксу для приготування маси дозволяє знизити брак по тріщинах дрібнозернистих заготовок діаметром до 700 мм і довжиною до 3000 мм більше ніж утричі. При цьому одержані вироби з дрібнозернистого графіту діаметром до 700 мм і довжиною до 3000 мм зберігають високі показники щільності та міцності та низький показник питомого електричного опору.

Крім цього, використання способу, що заявляється, не вимагає заміни існуючого устаткування і виключає необхідність використання методу ізостатичного пресування, який у зв'язку з невисокою

продуктивністю є недоцільним для серійного виробництва.