

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047344**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.07.08

(51) Int. Cl. **C01B 32/21 (2017.01)**
C04B 35/532 (2006.01)

(21) Номер заявки
202490180

(22) Дата подачи заявки
2021.12.08

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ**

(31) **2021130743**

(32) **2021.10.21**

(33) **RU**

(43) **2024.04.03**

(86) **PCT/RU2021/000550**

(87) **WO 2023/068964 2023.04.27**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"РОССИЙСКИЙ КОНЦЕРН
ПО ПРОИЗВОДСТВУ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И ТЕПЛОЙ
ЭНЕРГИИ НА АТОМНЫХ
СТАНЦИЯХ" (АО "КОНЦЕРН
РОСЭНЕРГОАТОМ");
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ НАУЧНО-
ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ
ОБЪЕДИНЕНИЕ "ЛУЧ" (АО
"НИИ НПО "ЛУЧ");**

**ЧАСТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ
НАУЧНОГО РАЗВИТИЯ
АТОМНОЙ ОТРАСЛИ "НАУКА
И ИННОВАЦИИ" (ЧАСТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ "НАУКА И
ИННОВАЦИИ") (RU)**

(72) Изобретатель:
**Лысенко Евгений Константинович,
Федин Олег Игоревич, Марушкин
Дмитрий Валерьевич, Черкасов
Александр Сергеевич, Чумак Леся
Григорьевна (RU)**

(74) Представитель:
Снегов К.Г. (RU)

(56) **SU-A1-1685868
SU-A1-863567
SU-A1-865789
SU-A1-920345
GB-A-759160**

(57) Изобретение относится к производству углеродных изделий, а именно - к технологии их обработки при обжиге, и может быть использовано в различных отраслях техники для изготовления электродов, тиглей, нагревателей, а также материалов для атомной техники, например уран-графитовых тепловыделяющих элементов. В способе получения углеграфитовых изделий, включающем размещение заготовок в контейнере с засыпкой и их обжиг в воздушной атмосфере, согласно изобретению, в качестве засыпки контейнера используют карбамид, который загружают в количестве 5-10 мас.% заготовок. Контейнер размещают в замкнутой емкости с ограниченным доступом воздуха, которую заполняют углеродной засыпкой, также содержащей карбамид, в количестве 5-10 мас.% засыпки. Задача изобретения и достигаемый при использовании изобретения технический результат - упрощение процесса обжига и повышение качества углеграфитовых изделий, особенно малогабаритных, за счет исключения их окисления и прикоксовывания засыпки.

B1

047344

047344

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к производству углеродных изделий, а именно к технологии их обработки при обжиге, и может быть использовано в различных отраслях техники для изготовления электродов, тиглей, нагревателей, а также материалов для атомной техники, например, уран-графитовых тепловыделяющих элементов.

Сведения о предшествующем уровне техники

Процесс производства углеграфитовой продукции состоит из нескольких технологических операций, среди которых обжиг занимает особое место при изготовлении углеграфитовых изделий. Главным процессом при обжиге "зеленых" заготовок является формирование цементирующей коксовой решетки из связующего. При этом происходит термическая деструкция связующего, образование из него полукокса и последующее превращение его в кокс. Обжиг определяет качество и эксплуатационные свойства углеграфитовой продукции. Качество получаемых углеграфитовых изделий в значительной мере зависит от их степени окисления при проведении обжига.

Известно, что в окислительных средах углеграфиты стойки при относительно низких температурах (до 400°C), но при высоких температурах они вступают в реакции сравнительно легко. В зависимости от среды температура начала заметного взаимодействия с графитом может существенно меняться. Так, например, реакция с кислородом воздуха начинается при 400°C, а с углекислым газом - при температуре 500°C (Левашова А.И., Кравцов А.В. Химическая технология углеродных материалов: Учебное пособие. - Томск: Изд-во ТПУ, 2008. - стр. 14). Кроме того, при обжиге окисленная и не окисленная части углеграфитовых заготовок претерпевают различную по величине усадку, что неизбежно ведет к образованию трещин и разрушению. Поэтому температурный интервал обжига 400-600°C требует наиболее ответственного подхода к выбору газообразной среды.

Для качественного проведения процесса обжига применяют косвенный обогрев изделий через стенку. Однако в подавляющем большинстве случаев этого недостаточно. Эта проблема решается тем, что углеграфитовые заготовки помещают в упаковочный материал (засыпку), который частично предохраняет изделие от окисления и деформации, более равномерно распределяет температурное поле в объеме камеры нагрева, уменьшая тем самым градиент температуры, влияет на состав и давление газовой атмосферы в печи (Левашова А. И., Кравцов А. В. "Химическая технология углеродных материалов" Учебное пособие. Томск, изд-во ТПУ, 2008, стр. 72). В качестве засыпки используют измельченный металлургический кокс или смесь антрацита и речного песка.

Известен способ получения углеграфитовых изделий, заключающийся в том, что их термообработку осуществляют при периодическом снижении температуры обжига изделий в областях фазовых переходов связующего (RU 2230380, МПК G21C 21/02 (2000.01), опубл. 10.06.2004). Такой обжиг требует проведения термообработки в инертной или восстановительной атмосфере, что усложняет аппаратное оформление процесса.

Известен способ получения углеграфитовых изделий, по которому обжиг изделий осуществляют в контейнере под давлением выделяющихся летучих газов (SU 865789, МПК C01B 31/04 (2000.01), опубл. 23.09.1981). Недостаток этого способа заключается в том, что при запрессовке заготовки в контейнер и последующей термообработке давление выделяющихся летучих газов достигает нескольких десятков атмосфер. Кроме того, требуется изготовление специального индивидуального контейнера, что делает проблематичным применение способа при массовом выпуске изделий.

Наиболее близким по технической сущности и решаемой задаче является способ получения углеграфитовых изделий, включающий размещение углеграфитовых заготовок в контейнере с углеродной засыпкой между заготовками и стенками контейнера и последующий обжиг заготовок и графитацию в герметично закрытом контейнере под давлением выделяющихся летучих (GB 759160, МПК C04B 35/532, опубл. 17.10.1956). Этот способ достаточно эффективен при получении крупногабаритных изделий, когда количество воздуха, содержащегося в засыпке, недостаточно для заметного окисления поверхности обжигаемой заготовки. Однако такой обжиг малогабаритных заготовок в присутствии засыпки приводит к их частичному окислению и прикоксовыванию засыпки к поверхности получаемых изделий. Помимо этого, проведение обжига в герметичном контейнере при высокой температуре и высоком давлении (десятки атмосфер) усложняет аппаратное оформление процесса.

Сущность изобретения

Задача изобретения и достигаемый при использовании изобретения технический результат - упрощение процесса обжига и повышение качества углеграфитовых изделий, особенно малогабаритных, за счет исключения их окисления и прикоксовывания засыпки.

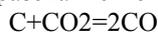
Поставленная задача решается тем, что в способе получения углеграфитовых изделий, включающем размещение заготовок в контейнере с засыпкой и их обжиг в воздушной атмосфере, согласно изобретению, в качестве засыпки контейнера используют карбамид, который загружают в количестве 5-10 мас.% заготовок, контейнер размещают в замкнутой емкости с ограниченным доступом воздуха, которую заполняют углеродной засыпкой также содержащей карбамид в количестве 5-10 мас.% засыпки.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

В частных случаях осуществления изобретения:

в качестве материала контейнера для заготовок используют графлекс или графит;
в качестве углеродной засыпки применяют нефтяной гранулированный кокс;
обжиг заготовок проводят при нагревании до температуры 750-800°C.

Карбамид (NH₂)₂CO добавляют в углеродную засыпку и контейнер с обжигаемыми образцами для обеспечения (создания) защитной атмосферы при отжиге. При нагревании до 150°C и выше карбамид разлагается с образованием аммиака и углекислого газа. Углекислый газ, в свою очередь, при температуре ≥ 500°C взаимодействует с углеродом с образованием оксида углерода по реакции:



Образующиеся оксид углерода и аммиак выполняют роль защитной атмосферы, препятствующей окислению обжигаемых образцов.

Предлагаемый способ обжига углеграфитовых изделий был опробован на "зеленых" заготовках, полученных прессованием смеси порошка графита с фенолформальдегидной смолой.

Осуществление способа.

Заготовки размером около 12,8×55 мм (d×l) из смеси порошка графита МПГ-6 (5-100 мкм) и искусственного графита с размером частиц ≤100 мкм и связующего - фенолформальдегидной смолы марки СФП 011А в количестве 18 мас.%. прессовали при температуре 70-130°C и давлении 8-10 МПа.

В соответствии с заявленным изобретением спрессованные "зеленые" заготовки помещали в цилиндрические контейнеры из графита ГМЗ и граффлекса, которые содержали засыпку из карбамида в количестве 5-10 мас.% загружаемых заготовок.

Контейнеры с заготовками и карбамидом помещали в емкость из жаропрочной стали с ограниченным доступом воздуха, который обеспечивался при помощи крышки, покрывали коксовой засыпкой, также содержащей карбамид в количестве 5-10 мас.% засыпки. Обжиг проводили в стандартном прокатном муфеле типа СНОЛ 6/10 при скорости нагрева 30-50°C/час до температуры 750°C. Контрольный образец № 1 (см. таблицу) обжигали без добавления карбамида. Результаты обжига образцов углеграфитовых изделий приведены в таблице.

№	Количество карбамида, мас.%		Масса изделия, г.	Убыль массы изделия, мас.%	Примечание
	засыпка контейнера	засыпка емкости			
1	0	0	10,1	11,2	Окислен, шероховатая поверхность
2	3,0	0	10,4	8,4	Окислен, шероховатая поверхность
3	5,0	10,0	10,3	6,9	Гладкая поверхность без видимых следов окисления
4	10,0	5,0	10,1	7,1	Гладкая поверхность без видимых следов окисления
5	15,0	15,0	10,2	7,0	Гладкая поверхность без видимых следов окисления
6	0	10,0	10,3	9,3	Окислен, шероховатая поверхность
7	10,0	0	10,2	7,9	Окислен, шероховатая поверхность
8	1,0	10,0	10,4	9,7	Окислен, шероховатая поверхность

Результаты по обжигу, приведенные в таблице, показывают убыль массы образцов в пределах 6,9-10,2%. Эта убыль массы образцов обусловлена в большей мере пиролизом связующего - фенолформальдегидной смолы СФП 011А и, в меньшей мере, частичным окислением углерода. Так как убыль массы, обусловленная термопиролизом связующего, для всех образцов приблизительно одинакова, то о степени окисления образцов можно судить по суммарной убыли массы (потеря массы за счет термопиролиза связующего плюс потеря за счет окисления углерода) обжигаемых образцов.

Как видно из представленных данных, наименьшая убыль массы была отмечена для образцов № 3-5, прошедших обжиг с добавлением 5-10 мас.% карбамида в углеродную засыпку и контейнеры с отжигаемыми образцами. Эти образцы после обжига имели гладкую блестящую поверхность без видимых следов окисления.

Как показывают экспериментальные, данные выход за верхнюю границу заявленного диапазона содержания карбамида в засыпке не приводит к заметному изменению убыли массы изделий (образцов), а при выходе за нижнюю границу заявленного диапазона наблюдается увеличение потери массы образцов и, соответственно, заметное окисление поверхности отожженных образцов.

Предложенный способ позволяет существенно упростить получение углеграфитовых изделий, так

как позволяет проводить термообработку в обычных прокаточных муфельных печах без использования инертных и восстановительных газов и сложной агрегированной системы герметизации контейнера с обжигаемыми образцами, а также повысить качество изделий за счет исключения окисления поверхности и прикоксовывания засыпки к их поверхности.

Предложенный способ получения углеграфитовых изделий может применяться как при обжиге "зеленых" заготовок, полученных методом порошковой металлургии, так и методом пропитки графита и других пористых керамических материалов растворами солей различных металлов. Предложенный способ особенно эффективен при получении малогабаритных изделий, для которых предъявляются жесткие требования к возможности окисления, отсутствию трещин и состоянию поверхности изделий.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения углеграфитовых изделий, включающий размещение заготовок в контейнере с засыпкой и их обжиг в воздушной атмосфере, отличающийся тем, что в качестве засыпки контейнера используют карбамид, который загружают в количестве 5-10 мас.% заготовок, контейнер размещают в замкнутой емкости с ограниченным доступом воздуха, которую заполняют углеродной засыпкой, также содержащей карбамид в количестве 5-10 мас.% засыпки.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве материала контейнера для заготовок используют графлекс или графит.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве углеродной засыпки применяют нефтяной гранулированный кокс.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что обжиг заготовок проводят при нагревании до температуры 750-800°C.

