

30 SEP 1961

P.- 21.309

Nº 53927
U.S. Serial Nº 762.605



268305

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 16 de Junio de 1961, con el nº 268.305

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GREAT LAKES CARBON CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 18 East 48th Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN MATERIAL MEJORADO PARA FABRICAR CUERPOS DE GRAFITO "

La presente invención tiene por objeto unos cuerpos de carbono y grafito que tienen propiedades perfeccionadas de dilatación térmica, tales como boquillas de grafito para unir electrodos de carbón y grafito, y a un procedimiento para su
5 fabricación.

Un método comunmente utilizado para unir electrodos en columna para aplicaciones en hornos eléctricos es el de hacer un montaje que consta de una sección macho roscada (boquilla)

268305



a menudo a una debilitación de la estructura global.

Se ha venido acostumbrando hasta ahora, en la fabricación de boquillas electródicas de grafito, a utilizar coques ordinarios de petróleo, tales como los obtenidos por coquización de petróleos crudos desacebados o reducidos en unidades normales de obtención de coque (coquizadores retardados, alambiques de envoltura, etc.) Las boquillas obtenidas a base de dichos coques tienen una apreciable resistencia global, pero también tienen coeficientes de dilatación térmica (c.d.t.) relativamente elevados. Cuando tales boquillas se emplean en electrodos hechos de cique de la misma calidad, los problemas de unión o junta no son demasiado graves, aun cuando hay otras consideraciones que hacen que tal sistema carezca netamente de atractivo. Ahora bien, cuando tales boquillas se emplean para unir electrodos hechos a base de coques electródicos de calidad superior, tales como aquellos que poseen una estructura acicular tal como la que se indica y describe en la patente U.S. nº 2.775.549, y que presentan alineación paralela durante la extrusión, la mayor dilatación térmica de la boquilla con respecto a los alvéolos electródicos es causa frecuente de que estos se rajen.

La presente invención proporciona un cuerpo de grafito adecuado para unir electrodos de gran diámetro, de un módulo de rotura mayor de unos 140 kg/cm^2 , un c.d.t. medio transverso (de 20° a 1400°C) comprendido aproximadamente entre 45 y 49, y un c.d.t. medio longitudinal (de 20° a 1400°C) comprendido aproximadamente entre 32 y 40, estando la relación de c.d.t. medio transverso al longitudinal de dicho cuerpo de grafito comprendida entre los límites aproximados de 1, 2 a 1, 5, y comprendiendo dicho cuerpo de grafito partículas aciculares tales que no más del 25% en peso de las partículas son más gruesas de una 20, y

268305



al menos un 50% en peso de las partículas son más finas de malla 40.

La presente invención proporciona además un procedimiento para obtener una materia prima perfeccionada para su conversión en un cuerpo de grafito dotado de propiedades de dilatación térmica perfeccionadas, método que comprende las etapas de: pasar por extrusión a través de una matriz una mezcla de coque desmenuzado y un adhesivo de pez caldeado al estado plástico siendo dicho coque de tipo acicular y de un c.d.t. medio (entre 500° y 800°C) menor de 25×10^{-7} ; y comprimir o dilatar el producto extruido, en estado plástico, en un recipiente o matriz y en sentido longitudinal efectuando un aumento de área de sección recta transversa de dicho producto, en grado tal que la relación del c.d.t. medio transverso al longitudinal (entre 20° y 1400°C) del producto comprimido, después de la cocción y grafitación, estará comprendida entre los límites aproximados de 1,2 a 1,5.

Se encuentra también dentro del ámbito de esta invención un procedimiento para fabricar una boquilla de grafito perfeccionada, para unir electrodos de grafito de un diámetro aproximado de 46 a 61 cm, procedimiento que comprende las etapas de extraer o retirar del recipiente o matriz el producto comprimido según el procedimiento arriba expuesto, y cocerlo, grafitarlo y mecanizarlo hasta obtener una boquilla de grafito.

La material prima empleada para la fabricación de boquillas consiste en partículas de coque de estructura acicular y que, extruidas con pez u otros adhesivos usuales a través de una matriz, se alinearán por sí mismas en disposición de paralelas entre sí, obteniéndose un cuerpo anisótropo. Se ha descubierto que las propiedades de dilatación térmica transversal de una mez-

268305



5
10
15
20
25
30

ela extruída de dicho coque con un adhesivo de pez pueden ser controladas y favorablemente reducidas mediante una adecuada manipulación del producto extruído, efectuada por diversos procedimientos; por ejemplo, por compresión del producto extruído, en sentido longitudinal, al tiempo que se le deja dilatarse en diámetro. Merced a los medios recién mencionados, puede lograrse dicho perfeccionamiento de las propiedades térmicas, sin pérdida de otras propiedades convenientes en el producto cocido y grafitado, limitando la dilatación en diámetro a un valor comprendido aproximadamente entre 1% y 30%, y de preferencia entre 10% y 20% aproximadamente.

Un elemento esencial de esta invención reside en que el aglomerado de coque que se utilice tenga una estructura acicular. Este coque no sólo tiene lustre metálico y apariencia estríada al examinarlo a simple vista, sino también después de triturado el coque y examinado al microscopio. Este coque tiene una resistividad eléctrica reducida y un coeficiente de dilatación térmica más bajo en comparación con los coques ordinarios. Cualquiera coque de tipo acicular es adecuado, siempre que tenga un c.d.t. medio (entre 300°C y 800°C) menor que 25×10^{-7} , determinado por un procedimiento normal que más adelante se describe.

En una forma preferida de realización del invento, se prepara una mezcla de extrusión como antes se ha dicho. Esta mezcla es caldeada a la temperatura plástica y extruída a través de una matriz cilíndrica que tiene un diámetro comprendido entre aproximadamente 20 y 30 cm, para obtener materia prima de boquillas para electrodos de alrededor de 45 a 61 cm. de diámetro. Preferiblemente, esta matriz de extrusión ha de tener un contorno interno semejante al de una curva de reducción

268305



de rozamiento de Schiele. A continuación se alinean en sentido axial, un trozo adecuado del producto extruido, en un recipiente o molde de construcción tal que permita la compresión en sentido longitudinal y la dilatación en diámetro, de entre un 10% y alrededor de un 20%, a mitad de camino aproximadamente entre los extremos de la pieza. El recipiente o molde ha de ir en disminución hacia sus extremos de modo que la pieza comprimida resultante tenga un diámetro que va disminuyendo uniformemente hacia sus extremos en las dos mitades de la misma. Al proceder a la cocción y grafitación de la manera usual, la materia prima de grafito puede recibir forma de boquilla cónica por mecanización, con un mínimo de desperdicio.

Como las características de dilatación térmica de un cuerpo de carbón pueden variar con arreglo a su fórmula de composición e historia de tratamiento, es necesario especificar el método a utilizar para la determinación del c.d.t. de un coque particular, considerado para su empleo en este invento. El coque en el cual se haya de determinar el c.d.t., se muele hasta que el 100% de sus partículas pase a través de un tamiz de malla 40 (Tyler). Esta harina de coque se mezcla a continuación con un adhesivo de pez, y se pasa por extrusión a través de una matriz de aproximadamente 25,4 mm de diámetro y cuyo contorno interno se asemeja a una curva de reducción de rozamiento de Schiele. El producto extruido es cocido y grafitado con arreglo a la práctica normal. Las medidas de dilatación térmica se hacen a 300°C y a 800°C, después de lo cual se calcula el coeficiente medio para este margen de temperaturas. Este promedio ha de quedar comprendido entonces dentro del margen de c.d.t. para el coque, recomendado y empleado en la fabricación de boquillas conforme a esta invención. Este método de medida

268365



se emplea asimismo para determinar el c.d.t. medio de la boquilla entre 20°C y 1.400°C. Los valores o unidades de c.d.t. aquí reflejados lo están en cm/cm/° C.

El perfeccionamiento obtenido por la compresión axial de la materia prima de boquilla extruida en un molde de diámetro ligeramente mayor se debe a la desalineación de las partículas aciculares resultante. Como antes se ha dicho, la extrusión da lugar a la alineación de las partículas en la dirección de extrusión. Esta alineación de las partículas tiene un profundo efecto sobre ciertas propiedades del cuerpo de carbón, en conjunto. Notablemente, entre las propiedades afectadas, se encuentran los coeficientes de dilatación térmica tanto en sentido longitudinal como transversal. Como consecuencia de la extrusión, en c. d. t. en sentido longitudinal es inferior al c.d.t. en sentido transversal. Cuando la materia prima extruida "en crudo" es comprimida en sentido longitudinal, con arreglo a esta invención, la disposición anisotrópica de las partículas puede alterarse gradualmente hasta llegar a una disposición isotrópica controlada. Debido a la disposición de las partículas más próxima a la isotrópica, las propiedades de dilatación térmica se hacen también más próximas a las isotrópicas. Si la compresión de la pieza extruida se lleva lo bastante lejos, daría lugar a una disposición de partículas esencialmente isotrópica y, por consiguiente, a unas propiedades de dilatación térmica esencialmente isotrópicas. Ahora bien, la completa isotropía no se considera conveniente para la materia prima de boquillas, porque al lograrla, el coeficiente longitudinal de dilatación térmica se incrementa hasta un grado desfavorable. Cuando este c.d.t. longitudinal sea demasiado elevado, habrá una diferencia demasiado grande entre él y el c.d.t. longitu-



dinal del alvéolo electrodoico de carbón o grafito en el cual
hay que ajustarse la boquilla. Como consecuencia de este des-
favorable diferencia de dilatación, los aumentos de temperatu-
ra originarían unas tensiones o fuerzas que producirían el aflo-
jamiento de la junta. Por consiguiente, es esencial alterar
la alineación anisotrópica de las partículas hasta un grado
tal que el c.d.t. transverso se reduzca lo bastante para evi-
tar que se rasen los alveolos, pero por otra parte, no tanto
como para crear una condición que ocasione un grave aflojamien-
to de la junta. Se ha descubierto que este resultado convenien-
te se obtiene comprimiendo en sentido axial la materia prima
extruída para boquillas tan sólo en un grado tal que su diáme-
tro aumente entre el 10 % y 30 %, y de preferencia entre el 10 %
y el 20 %. Estas limitaciones del aumento de diámetro pueden
definirse también como un aumento tal, en diámetro, que la re-
lación del c.d.t. medio transverso al longitudinal (entre 200°
y 1400° C) del producto comprimido, después de la cocción y
grafitación, quede comprendida entre los límites aproximados
de 1,2 a 1,8.

Aun cuando lo más probable es que, al poner en práctica
esta invención, se haga así comprimiendo en sentido axial una
pieza extruída, cilíndrica y maciza, hasta aumentar su diáme-
tro, es posible lograr los mismos resultados con una variante
en estas etapas. Por ejemplo, si la pieza extruída a compri-
mir es un tubo, el resultado deseado por la presente invención
se logra comprimiendo en sentido axial el tubo, en el interior
de un molde o recipiente del mismo diámetro, aproximadamente,
que la pieza extruída, con el resultado de que la parte hueca
del tubo se verá desplazada, parcial o totalmente, por la mez-
cla plástica.

268305



En otra modificación del invento, si la pieza extruida a comprimir tiene una sección recta rectangular, o de cualquier otra forma irregular, el resultado deseado se alcanza por compresión axial, de manera tal que se aumente su área de sección recta dentro de las limitaciones aquí expuestas. La función de la etapa de compresión es la de desalinear la disposición anisotrópica de las partículas, resultante de la extrusión.

En el ámbito de esta invención se prevé la inclusión de todos aquellos métodos merced a los cuales pueda obtenerse un aumento del área de la sección recta comprimiendo, en sentido longitudinal, una pieza previa extruida de cualquier configuración de sección recta. Por ejemplo, según otra realización del invento, un aglomerado de carbón del tipo descrito en lo que antecede, en unión de un adhesivo de pez, y habiendo sido calentada la mezcla a una temperatura comprendida entre 140° y 170° C, se pasa por extrusión a través de una matriz que tiene un contorno interno semejante a una curva de Schiele, matriz que está provista de un tramo agrandado de diámetro sensiblemente uniforme, al extremo del tramo directo de la matriz. Una vez comenzada la operación, se tapona o bloquea adecuadamente de otro modo, el extremo abierto de la parte o tramo agrandado, y se pasa por extrusión la mezcla de partículas aciculares de coque y adhesivo de pez, a través de la matriz y el interior de la parte agrandada hasta que esta última queda completamente llena, después de lo cual se quita el tapón o cierre y se continúa la extrusión hasta agotar la materia prima. La viscosidad de la mezcla de partículas de coque acicular y adhesivo de pez se regula de manera que haya un rozamiento o arrastre de la mezcla con las paredes de la parte agrandada de la matriz, suficiente para crear una contrapresión adecuada du-



268305

dante la operación de extrusión, ajustando el diámetro de la parte agrandada de la matriz con respecto al diámetro de la parte inicial directa, se logra el grado deseado de ensanchamiento de la pieza por la inicial.

En otra forma más de ejecución del invento, se pasan por extrusión, a través de una matriz del tipo recién descrito, cuerpos de carbón o grafito de propiedades técnicas controladas, en particular con respecto a sus características de dilatación térmica longitudinal y transversa; y se altera el modo o diseño de fluencia de la mezcla carbonosa que se está extruyendo, suministrando un movimiento de torsión a o sobre la mezcla de extrusión, movimiento de torsión que se agrega al diseño normal de fluencia laminar axial que una mezcla en extrusión experimenta en una operación de extrusión normal. El movimiento de torsión le es suministrado a la mezcla en extrusión introduciendo en la superficie interior de la parte o sección de matriz perfilada, un diseño de tipo helicoidal semejante al del rayado de un cañón de arma de fuego. Al ser forzada la carga a atravesar la parte modificada de la matriz, recibirá un movimiento de torsión con respecto al material que se halla constreñido en la parte directa de la matriz. El movimiento de torsión ha de ser del orden de 15° a 45° y de preferencia entre 25° a 35°, con respecto y en torno al eje de extrusión. Con esta técnica de manipulación no solamente se desalinean las partículas aciculares de coque, obteniéndose un control sobre las propiedades relativas de dilatación térmica transversal a longitudinal en el cuerpo de carbón o grafito finalmente obtenido, sino que, como se ha visto, este tipo de extrusión reduce al mínimo los huecos laminares y, hasta cierto punto, la porosidad que usualmente se encuentra en tales extrusiones.

268305



preparadas por procedimientos usuales. Como consecuencia de la componente de movimiento de torsión inducida por las alteraciones helicoidales de la matriz, los ejes largos o mayores de las partículas anisotropas de coque, normalmente alineadas de manera geometrica, quedarán inclinados con respecto al eje de extrusión y, por tanto, con respecto al eje longitudinal del cuerpo extruido.

A fin de ilustrar con más detalle la naturaleza y el caracter del invento, pero sin intención alguna de quedar por ellos limitado, se dan los siguientes ejemplos especificos:

EJEMPLO I

Un coque acicular de petroleo, de un c.d.t. medio (entre 3000 y 8000 C) de 23, obtenido de la Kendall Refining Company de Bradford, Pennsylvania, U.S.A., fué molido a un tamaño de partículas de 60 μ menor de malla 40, y mezclado con un adhesivo de pez de manera usual. La mezcla fué caldeada hasta el estado plástico y extruida luego por medio de una prensa de extrusión del tipo empleado para fabricar electrodos, a través de una matriz que tenia el contorno interno usual de una curva de Schiele. La pieza extruida resultante, que tenia un diametro de 28,4 cm fué dividida en tres piezas de la misma longitud. Dos de las piezas se alinearon centradas en unos cilindros de 28,57 cm y 33,02 cm de diametro interior, respectivamente. Después de nuevo caldeo a la temperatura de plástico se ejerció una fuerza de compresión de 175 kg/cm² en la dirección del eje longitudinal de cada cilindro, para dilatar los diámetros de las piezas hasta el de los cilindros. La tercera pieza no fué comprimida. Las tres piezas se cocieron a continuación de manera usual, y se grafitaron a alrededor de 29000 C. Después se efec-

268305



tuaron una medidas de dilatación térmica en secciones transversales y longitudinales. Los datos adquiridos sobre estas piezas se detallan en la tabla I.

TABLA I

C.d.t. medio (entre 20° y 1400° C) de barra grafitada extruida de 25,4 cm de diámetro, con y sin compresión para aumentar diámetro.

	25,4 cm diámetro (control)	25,4 cm diámetro aumentado a 28,57 cm	25,4 cm diámetro aumentado a 33,02 cm
Transversal ^a	51,7	48,8	45,5
Longitudinal ^a	30,1	33,2	40,1
Transv./long.	1,72	1,47	1,13

^a Multiplicar valores por 10⁻⁷

Del examen de estos datos se deduce que la compresión axial con el consiguiente aumento de diámetro ha disminuido el coeficiente transversal de dilatación térmica. En la pieza que aumentó a 28,57 cm de diámetro (alrededor de un 13 % de aumento) se redujo su c.d.t. alrededor de un 5 1/2 %. La pieza aumentada en diámetro a 33,02 cm (un aumento del 30 %) vió reducido su c.d.t. transversal en un 12 % aproximadamente. Del mismo modo, en cada uno de los casos anteriores, disminuyó la relación del c.d.t. transversal al longitudinal. Los resultados indicados y otros se hallan ilustrados de manera efectiva en las figuras 1 y 2. En estas figuras, la designación de "dilatación" o ensanchamiento se refiere al aumento de diámetro en cada caso. La figura 1 muestra la influencia de un aumento de diámetro sobre los coeficientes transversal y longitudinal de dilatación térmica, resultante del ensanchamiento sistemático de materia prima extruí-

25830



da, en crudo. La figura 2 ilustra la disminución de la relación
de los e.t.d. transverso a longitudinal, resultante del mismo
ensanchamiento de la materia prima extruida, en crudo. De las
curvas de ambas figuras se desprende que si el ensanchamiento
se lleva lo bastante lejos, el resultado es la isotropía. Como
antes se ha mencionado aquí, esta condición sería inconveniente
para la materia prima de boquillas, porque originaría aflojamien-
tos de juntas cuando se pusieran en uso las boquillas a las ele-
vadas temperaturas que se emplean en los hornos electro-térmicos,
si bien aquella condición sería deseable para otros usos finales
de los cuerpos de grafito.

EJEMPLO II

Una mezcla de partículas de coque de tipo acicular (co-
mo la indicada en el ejemplo I) y pez como adhesivo fué caldea-
da hasta el estado plástico, y luego pasada por extrusión me-
diante una prensa de extrusión del tipo usualmente empleado
para extruir electrodos, a través de una matriz que tenía el
usual contorno interno de una curva de Schiele. Al extremo de
salida de esta matriz se le adaptó otra matriz cilíndrica cuyo
diámetro interno era aproximadamente un 15 % mayor que el diá-
metro de la parte directa de la matriz de extrusión. Al extre-
mo de salida de esta matriz de diámetro agrandado fué inicial-
mente tapado, dándose comienzo a la operación de extrusión.
Una vez llena de la mezcla plástica la parte agrandada, se
quitó el tapón y se continuó la extrusión. De las formas de
extrusión agrandadas se tomaron entonces unos trozos y se
seccionaron y granitaron de manera usual, efectuándose a conti-
nuación una medición de la dilatación térmica, en secciones
transversales y longitudinales de dichas piezas. Los



202305

valores de los coeficientes transversal y longitudinal de dilatación térmica, así como la relación o cociente entre ambos (T/L) eran aproximadamente los mismos indicados en la tabla I del ejemplo I.

5 En ciertas circunstancias, puede ser conveniente impregnar la materia prima de boquillas después de la operación de cocción, por ejemplo, cuando se necesita un grado considerablemente mayor de resistencia mecánica en el tren de electrodos. Se encuentra, por consiguiente, dentro del ámbito del presente invento la impregnación, con un impregnante de pez, de una boquilla de carbón cocida que haya sido hecha conforme a la invención, siendo dicho impregnante de pez derivado de la destilación del alquitran de hulla. Pueden realizarse una o más impregnaciones, seguida cada una de ellas de una operación de cocción para carbonizar los constitutivos hidrocarburos del impregnante.

N O T A

20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

25 1a.- Un procedimiento para producir un material mejorado para fabricar un cuerpo de grafito, con propiedades mejoradas de dilatación, térmica, que comprende expulsar a través de una hilera una mezcla de coque triturado y aglutinante de pez calentada hasta un estado plástico, siendo dicho coque, coque acicular con una C. D. T. media (300 a 800° C) de menos de

30

268305



25 x 10⁻⁷; y comprimir o dilatar el producto expulsado en estado plástico en un recipiente o matriz en la dirección longitudinal, de manera que se efectue un aumento en la superficie de sección transversal de dicho producto en tal medida que la relación de la C. D. T. media transversal a longitudinal (20 a 1400° C) del producto comprimido después de cocción y grafitación, esté dentro de la gama de 1,2 a 1,5 aproximadamente.

2a.- El procedimiento del punto 1a, para producir un material mejorado adecuado para la fabricación de boquillas de grafito para unir electrodos de grafito de unos 46 a 61 cms. de diámetro, en el cual dicha mezcla es expulsada a través de una hilera cilíndrica de unos 20 a 30 cms. de diámetro y una pieza del producto expulsado es comprimida en dirección longitudinal mientras está en estado plástico, en una matriz de tales dimensiones que se aumente el diámetro de dicha pieza entre 1 % a 30 % aproximadamente.

3a.- El procedimiento del punto 2a, en el cual el cuerpo de la hilera de extrusión tiene una configuración rectangular.

4a.- El procedimiento del punto 2a, en el cual la mezcla plástica de coque de petróleo y pez se expulsa en forma de tubo y el tubo expulsado es comprimido en un molde de aproximadamente el mismo diámetro que dicho tubo, para desplazar su parte hueca.

5a.- El procedimiento del punto 2a, en el cual una forma previa cilíndrica de unos 20 a 30 cms. de diámetro, se expulsa desde dicha mezcla a través de una hilera que tiene un contorno interior que se asemeja a una curva de Schiele.

6a.- El procedimiento del punto 5a, en el cual la forma

268305



previa expulsada calentada hasta el estado plástico, es comprimida en la dirección longitudinal en una matriz de tales dimensiones que se aumente su diámetro entre 10 a 20 % aproximadamente, aproximadamente a mitad de camino entre sus extremos, teniendo la pieza comprimida resultante un diámetro en disminución uniforme en sus dos mitades hacia sus extremos, debido a la configuración interna de la matriz.

5
10
15
7º.- El procedimiento del punto 5º, en el cual la forma previa expulsada es colocada en un recipiente cilíndrico con el eje de dicha forma previa alineado en esencia con el eje de dicho recipiente, teniendo dicho recipiente un diámetro mayor que el diámetro de dicha forma previa en aproximadamente 10 a 20%, y dicha forma previa se vuelve a calentar hasta un estado plástico y se comprime y/o dilata dentro de dicho recipiente en la dirección longitudinal hasta que asuma la forma de dicho recipiente.

20
8º.- Un procedimiento para producir una boquilla de grafito mejorada, para unir electrodos de grafito de aproximadamente 46 a 61 cms. de diámetro, que comprende quitar el producto comprimido del procedimiento de cualquiera de los puntos 2º a 8º del recipiente o matriz yocer, grafitar y mecanizar el producto para formar una boquilla de grafito.

25
9º.- Un procedimiento para producir un material mejorado para fabricar cuerpos de grafito.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

268305



Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 SEP. 1961
P.A.

Asociación de Escritores
de España

[Handwritten signature]



268305

FIG. 1

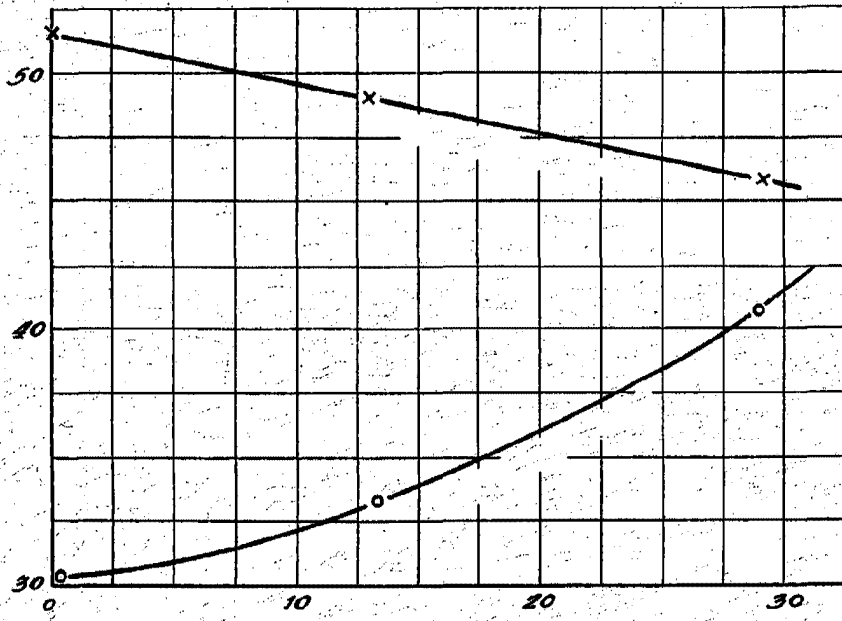
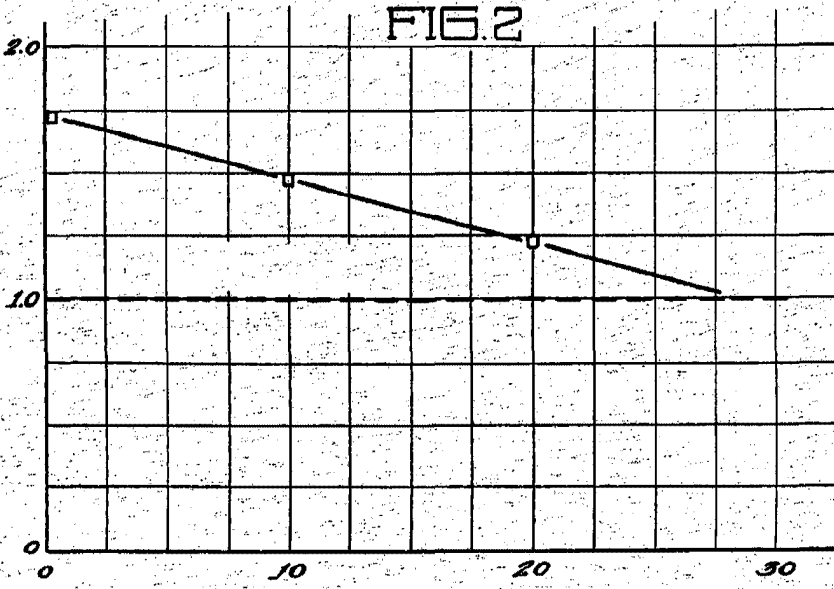


FIG. 2



Handwritten signature