(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 451 415**

(51) Int. Cl.:

B29C 47/36	(2006.01)
C01B 31/04	(2006.01)
C04B 35/52	(2006.01)
C04B 35/634	(2006.01)
C04B 35/83	(2006.01)
C25B 11/12	(2006.01)
C04B 35/532	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2003** **E 03791951 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014** **EP 1545861**

(54) Título: **Proceso para la preparación de artículos de grafito**

(30) Prioridad:

27.08.2002 US 406146 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2014

(73) Titular/es:

GRAFTECH INTERNATIONAL HOLDINGS INC. (100.0%)
12900 SNOW ROAD
PARMA, OH 44130, US

(72) Inventor/es:

KORTOVICH, JAMES WILLIAM;
SHAO, RICHARD LIICHANG;
HUANG, DAI;
LEWIS, IRWIN CHARLES y
LEWIS, RICHARD THOMAS

(74) Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 451 415 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de artículos de grafito

Campo técnico

[0001] La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de artículos de grafito, como por ejemplo electrodos o cátodos de grafito, mediante el procesamiento de una mezcla de (i) una fracción de partículas que comprende al menos aproximadamente 35% por peso de coque y (ii) brea, y en el que la mezcla incluye además fibras de carbono.

Estado anterior de la técnica

[0002] Los electrodos de grafito se utilizan en la industria siderúrgica para fundir los metales y otros ingredientes usados para obtener acero en hornos electrotérmicos. Se genera el calor necesario para fundir metales mediante la transmisión de una corriente a través de varios electrodos, normalmente tres, y la formación de un arco entre los electrodos y el metal. Con frecuencia se utilizan corrientes superiores a los 100.000 amperios. Las altas temperaturas resultantes funden los metales y otros ingredientes. En general, los electrodos que se utilizan en hornos de acero están compuestos cada uno de columnas de electrodos, es decir, de una serie de electrodos individuales que se unen para formar una sola columna. De esta manera, a medida que los electrodos se van desgastando durante el procedimiento térmico, es posible añadir electrodos de sustitución a la columna con el fin de mantener la longitud de la columna que se extiende hacia el interior del horno.

[0003] Generalmente, los electrodos se unen en columnas a través de un pasador (denominado a veces “niple”), cuyo objetivo es unir los extremos de electrodos contiguos. Normalmente el pasador adopta la forma de secciones roscadas opuestas de tipo macho, y al menos un extremo de los electrodos comprende secciones roscadas de tipo hembra capaces de acoplarse con la sección roscada macho del pasador. Por consiguiente, cuando cada una de las secciones roscadas opuestas de tipo macho de un pasador se enrosca en las secciones roscadas hembra en los extremos de dos electrodos, dichos electrodos quedan unidos para formar una columna de electrodos. Normalmente, los extremos unidos de los electrodos contiguos y el pasador que se encuentra entre los mismos se denominan en el estado de la técnica una junta.

[0004] Debido a las tensiones térmicas extremas que el electrodo y la junta (y, de hecho, la columna de electrodos en su conjunto) soportan, es preciso alcanzar un equilibrio apropiado entre los factores mecánicos/térmicos, como por ejemplo la resistencia, la expansión térmica y la resistencia al agrietamiento, con el fin de evitar daños, la destrucción de la columna de electrodos o la destrucción de electrodos individuales. Por ejemplo, la expansión térmica longitudinal (es decir, a lo largo del electrodo / la columna de electrodos) de los electrodos, especialmente a un ritmo diferente de la del pasador, puede provocar la separación de la junta, reduciendo así la eficacia de la columna de electrodos para conducir la corriente eléctrica. Puede ser aconsejable un cierto grado de expansión térmica transversal (es decir, a través del diámetro del electrodo / la columna de electrodos) del electrodo que sea superior a la del pasador para conformar una conexión firme entre el pasador y el electrodo; no obstante, si la expansión térmica transversal del electrodo supera en gran medida a la del pasador, como consecuencia se podrían producir daños en el electrodo o la separación de la junta. De nuevo, ello puede producir una menor eficacia de la columna de electrodos, o incluso la destrucción de la columna si los daños son tan graves que la columna de electrodos podría fallar en la sección de la junta. Por consiguiente, resulta vital el control de la expansión térmica de un electrodo, tanto en la dirección longitudinal como en la transversal.

[0005] Por consiguiente, si se puede eliminar el pasador del sistema de electrodos / de columna de electrodos, se reduce la necesidad de equilibrar la expansión térmica de los diferentes componentes del sistema (es decir, el pasador y el electrodo). Se ha intentado en el pasado eliminar el pasador, utilizando para ello el extremo de un electrodo roscado u otros medios de acoplamiento de electrodos. No obstante, la industria no ha llegado a aceptar este método, ya que se considera que el grafito no es lo suficientemente robusto como para mantener la integridad de la columna de electrodos sin un pasador. Con independencia de si se elimina o no el pasador, se desean mejorar la robustez y la resistencia del electrodo de grafito (que se puede definir como la resistencia al agrietamiento) y reducir su fragilidad (que se puede definir como la velocidad de propagación de grietas) con el fin de ampliar la vida del electrodo.

[0006] De forma similar, en el caso de los cátodos de grafito (que se utilizan en la industria de fusión de aluminio) y otros artefactos de grafito sintéticos, la mejora de la robustez y la resistencia tendrá como resultado una vida más larga y una mejor capacidad de uso.

[0007] Se han hecho referencias al uso de las fibras de carbono basadas en brea de mesofase para mejorar las propiedades específicas de los productos de grafito en masa, como por ejemplo los electrodos. Por ejemplo, Singer, en la patente estadounidense nº 4.005.183, describe la producción de fibras basadas en brea de mesofase y afirma que, debido a su baja resistividad eléctrica, se pueden utilizar dichas fibras como material de relleno en la producción de electrodos de grafito. En la patente británica nº 1.526.809 otorgada a Lewis y Singer se añade del 50% al 80% por peso de fibras de carbono a una cantidad del 20% al 50% por peso de aglutinante de brea, que después se extruye para

formar un artefacto de carbono susceptible de ser grafitado. El artículo resultante muestra una expansión térmica longitudinal relativamente baja.

[0008] En la patente estadounidense nº 4.998.709, Griffin *et al*. intentan abordar los problemas causados por una expansión térmica longitudinal excesiva de los pasadores de electrodos mediante la preparación de un niple de grafito (esto es, un pasador) con fibras de carbono basadas en brea de mesofase incluidas en la mezcla de extrusión. Las fibras de carbono utilizadas por Griffin *et al*. poseen un módulo de Young superior a 379 GPa (55 x 10^6 libras por pulgada cuadrada (psi)) y están presentes en la mezcla en un índice de aproximadamente un 8% a un 20% de peso. Esta mezcla se extruye, cuece y grafita durante un periodo comprendido entre aproximadamente 5 y 14 días para producir el niple. Aunque los niples producidos por el procedimiento de Griffin *et al.* muestran una disminución en el coeficiente de expansión térmica (CET) en la dirección longitudinal, también exhiben un aumento no deseado en el CET en la dirección transversal, un incremento de la resistividad eléctrica y un descenso en el módulo de ruptura. Además, el periodo de grafitación resulta sumamente prolongado en comparación con los periodos que resultarían favorables para la producción comercial.

[0009] En un proceso mejorado para la preparación de pasadores de conexión que contienen fibras, Shao *et al*. divulgaron la inclusión de fibras de carbono derivadas de brea de mesofase en la mezcla de coque calcinado/brea en la patente estadounidense nº 6.280.663. Los pasadores resultantes exhiben un CTE longitudinal reducido sin requerir un periodo de grafitación que resulte perjudicial desde un punto de vista comercial. Sin embargo, incluso esos pasadores mejorados producidos por el proceso de Shao *et al.* no eliminan la necesidad de electrodos con una robustez mejorada; adicionalmente, si se pudieran eliminar totalmente los pasadores, los ahorros y los incrementos de eficiencia resultarían muy beneficiosos.

[0010] Por lo tanto, lo que se desea es un artículo de grafito que posea un CET reducido en la dirección longitudinal, en comparación con los artículos de grafito convencionales del estado de la técnica, sin sacrificar el CET transversal, la resistividad o el módulo de ruptura. Asimismo, resultan especialmente deseables artículos de grafito que posean una robustez y resistencia mejoradas, especialmente una robustez y resistencia mejoradas que sean suficientes para permitir el acoplamiento de los electrodos sin el uso de un pasador. También es muy recomendable conseguir estos beneficios en sus propiedades sin necesidad de utilizar una cantidad elevada de materiales costosos.

Divulgación de la invención

[0011] Un aspecto de la presente invención es proporcionar un proceso para la preparación de artículos de grafito.

[0012] De acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de un artículo de grafito, de conformidad con las reivindicaciones que se mostrarán más adelante.

[0013] Las realizaciones de la presente invención proporcionan un proceso para la preparación de electrodos de grafito o cátodos de grafito que poseen un coeficiente de expansión térmica longitudinal reducido y una mayor resistencia contra el agrietamiento y las fracturas, en comparación con los artículos de grafito convencionales del estado de la técnica.

[0014] De conformidad con una realización, se proporciona un electrodo o cátodo de grafito que posee un coeficiente de expansión térmica longitudinal reducido y una mayor resistencia contra el agrietamiento y las fracturas, en comparación con los artículos de grafito convencionales del estado de la técnica, sin necesidad de sacrificar sustancialmente el CET transversal o la resistividad, a la vez que se consigue incrementar el módulo de ruptura.

[0015] Los aspectos y realizaciones anteriores (y otros adicionales) quedarán más claros al revisar la siguiente descripción y los dibujos que la acompañan.

[0016] Las realizaciones proporcionan un proceso para la preparación de electrodos o cátodos de grafito. Este proceso incluye el uso de una fracción de partículas que comprende al menos aproximadamente 35% por peso, preferentemente al menos aproximadamente 50% por peso e idealmente al menos aproximadamente 70% por peso de coque, carbón o combinaciones de los mismos que poseen un diámetro tal que una fracción sustancial pasa a través de una criba de malla de entre 0,25 mm y 25 mm. En la fracción de partículas se utiliza frecuentemente el coque calcinado. Se mezcla la fracción de partículas con un aglutinante de brea líquido o sólido para formar una mezcla base; la mezcla base es extruida para formar una mezcla base verde (en inglés, *green stock*); la mezcla base verde es cocida para formar una mezcla carbonizada; y la mezcla carbonizada se grafita mediante un tratamiento térmico a una temperatura de al menos unos 2500 ºC y se mantiene a esa temperatura durante un periodo suficiente. La mezcla base también comprende fibras de carbono (añadidas después de que se ha iniciado la mezcla de la fracción de partículas y la brea) y opcionalmente un relleno de partículas de pequeño tamaño (añadido de forma ventajosa como parte de la fracción de partículas).

[0017] En el proceso de la invención, las fibras de carbono están presentes preferentemente a un nivel de unas 0,5 a unas 6 partes por peso de fibras de carbono por 100 partes por peso de coque calcinado, o de un 0,4% a un 5,5% por peso de la mezcla total de componentes (excluido el aglutinante). Las fibras preferidas poseen un diámetro medio de

aproximadamente 6 a aproximadamente 15 micrones, y preferentemente una longitud de entre aproximadamente 4 mm y aproximadamente 25 mm., e idóneamente inferior a aproximadamente 32 mm. Las fibras de carbono utilizadas en el proceso inventivo deberían tener preferentemente una resistencia a la tracción de al menos 1,0342 GPa (150.000 psi). De forma muy ventajosa, se añaden las fibras a la mezcla base como haces que contienen cada uno entre unas 2.000 y unas 20.000 fibras por haz.

[0018] Como se ha señalado anteriormente, se añaden las fibras después de que se ha iniciado la mezcla de la fracción de partículas y la brea. De hecho, en una realización más preferida, se añaden las fibras después de haber completado al menos aproximadamente la mitad del ciclo de mezcla, e idealmente después de haber completado al menos aproximadamente tres cuartas partes del ciclo de mezcla. Por ejemplo, si la mezcla de la fracción de partículas y la brea tarda dos horas (es decir, tiene un ciclo de mezcla de dos horas), se deberían añadir las fibras tras una hora –o incluso noventa minutos– de mezcla. La adición de las fibras después de que se ha iniciado la mezcla ayudará a conservar la longitud de la fibra (que se puede reducir durante el proceso de mezcla) y, por consiguiente, contribuirá a los efectos beneficiosos de la inclusión de las fibras, que se estima están relacionados directamente con la longitud de fibra.

[0019] Como se ha mencionado anteriormente, la fracción de partículas puede incluir un relleno de partículas de pequeño tamaño (en el presente se utiliza la palabra “pequeño” para denotar un tamaño reducido comparado con el tamaño de partículas del coque calcinado, que en general poseen un diámetro tal que una fracción sustancial de las mismas pasan a través de una criba de malla de 25 mm, pero no a través de una criba de malla de 0,25 mm, y en comparación con los rellenos usados tradicionalmente). Más en concreto, el relleno de partículas de pequeño tamaño comprende al menos aproximadamente un 75% de polvo de coque, por lo que se entiende coque que posee un diámetro tal que al menos aproximadamente un 70%, y de manera más ventajosa hasta aproximadamente un 90%, pasará a través de una criba de malla Tyler 200, equivalente a 74 micrones.

[0020] El relleno de partículas de pequeño tamaño también puede comprender al menos aproximadamente un 0,5% y hasta aproximadamente un 25% de otros aditivos, por ejemplo un inhibidor de sopladuras (en inglés, *puffing*) como el óxido de hierro. De nuevo, se deberá utilizar el aditivo con un tamaño de partículas más pequeño que el usado tradicionalmente. Por ejemplo, cuando se incluye el óxido de hierro, el diámetro medio de las partículas de óxido de hierro debería hacer que éstas fueran inferiores a aproximadamente 10 micrones. Otro aditivo adicional que se puede utilizar es el polvo de coque de petróleo –el cual posee un diámetro medio que hace que sean menores de aproximadamente 10 micrones– añadido para rellenar la porosidad del artículo y permitir así un mejor control de la cantidad de aglutinante de brea que se utiliza.

[0021] El relleno de partículas de pequeño tamaño debería comprender al menos aproximadamente un 30%, y llegar hasta aproximadamente un 50%, o incluso un 65% de la fracción de partículas.

[0022] La cocción de la mezcla base verde preferentemente se produce a una temperatura de hasta aproximadamente 700 ºC y 1.000 ºC en un entorno no oxidante o de reducción, y la grafitación se realiza preferentemente a una temperatura de entre aproximadamente 2.500 ºC y 3.400 ºC.

Método óptimo para llevar a cabo la invención

[0023] Como se ha mencionado anteriormente, se podrían fabricar los electrodos y cátodos de grafito al combinar en primer lugar una fracción de partículas que comprende coque calcinado, brea y brea de mesofase o fibras de carbono basadas en PAN (poliacrilonitrilo) en una mezcla base. Más específicamente, para formar la mezcla se combina coque de petróleo calcinado triturado, dimensionado y molido con un aglutinante de brea de alquitrán de hulla. Se selecciona el tamaño de partícula del coque calcinado según el uso final del artículo y de conformidad con el estado de la técnica. En general, en los electrodos de grafito para su uso en el procesamiento de acero se utilizan partículas de hasta aproximadamente 25 milímetros (mm) de diámetro medio en la mezcla. La fracción de partículas preferible incluye un relleno de partículas de pequeño tamaño que comprende polvo de coque. Entre los otros aditivos que se pueden incorporar al relleno de partículas de pequeño tamaño figuran óxidos de hierro para inhibir la formación de sopladuras (causadas por la liberación de sulfuro de su unión con carbono dentro de las partículas de coque), polvo de coque y aceites u otros lubricantes para facilitar la extrusión de la mezcla.

[0024] Cuando se va a producir el electrodo o cátodo de grafito, la fracción de partículas puede comprender otros elementos que no sean el coque calcinado como la fracción de partículas “de gran tamaño”. Por ejemplo, cuando el artículo es un cátodo de grafito (cuyo término incluye también un cátodo semi-grafítico), el coque utilizado puede ser coque calcinado, coque de petróleo, coque derivado de carbón o combinaciones de estos coques. La fabricación del cátodo también puede incluir carbón de antracita calcinado en lugar del coque o junto con el coque.

[0025] También se incluyen en la mezcla fibras de carbono basadas en brea de mesofase o derivadas de PAN (poliacrilonitrilo), añadidas después de que la mezcla base ya se ha iniciado. Las fibras utilizadas deberían, de forma ventajosa, poseer un módulo de Young (después de la carbonización) de aproximadamente 103 GPa (15 x 10^6 psi) hasta aproximadamente 275 GPa (40 x 10^6 psi). Las fibras preferentemente poseen un diámetro medio de aproximadamente 6 a 15 micrones, una resistencia a la tracción de entre aproximadamente 1,4 GPa (200 x 10^3 psi) y

2,8 GPa (400 x 10^3 psi) y una longitud media comprendida entre aproximadamente 4 mm y 32 mm. Las longitudes apropiadas de fibra incluyen una longitud media de unos 6 mm o inferior, unos 12 mm o inferior, unos 18 mm o inferior, o unos 25 mm o inferior. También se prefiere que las fibras de carbono no tengan una longitud superior a la partícula de coque de mayor tamaño. De forma muy ventajosa, se añaden las fibras a la mezcla como haces que contienen entre unas 2.000 y unas 20.000 fibras por haz, compactadas con el uso de un encolado.

[0026] Como se ha mencionado anteriormente, las fibras de carbono que se incluirán en la mezcla están basadas en una brea de mesofase o PAN. Las fibras de brea de mesofase se producen a partir de brea que ha sido transformada, al menos parcialmente, a un cristal líquido o estado denominado de mesofase. Se puede preparar la brea de mesofase a partir de materias primas como, por ejemplo, corrientes de petróleo aromático pesado, alquitranes fraccionadores de etileno, derivados de carbón, alquitranes térmicos de petróleo, residuos de fraccionador de fluidos y destilados aromáticos tratados a presión que poseen un intervalo de ebullición comprendido entre 340 ºC y aproximadamente 525 ºC. Se describe la producción de la brea de mesofase en, por ejemplo, la patente estadounidense nº 4.017.327 otorgada a Lewis *et al*. Normalmente, la brea de mesofase se forma al calentar la materia prima en una atmósfera químicamente inerte (por ejemplo, nitrógeno, argón, helio o similares) a una temperatura comprendida entre aproximadamente 350 ºC y 500 ºC. Se puede verter un gas químicamente inerte a través de la materia prima durante el calentamiento para facilitar la formación de la brea de mesofase. Para la preparación de fibras de carbono, la brea de mesofase debería tener un punto de reblandecimiento (es decir, un punto en el que la brea de mesofase empieza a deformarse) inferior a aproximadamente 400 ºC y normalmente inferior a aproximadamente 350 ºC. Si la brea posee un punto de reblandecimiento superior, resulta difícil la formación de fibras de carbono con las propiedades físicas deseadas.

[0027] Una vez que se ha preparado la brea de mesofase, se procede a hilar la misma en filamentos del diámetro deseado mediante procedimientos conocidos, como por ejemplo hilado por fusión, hilado centrífugo, hilado por soplado u otros procedimientos que resultarán familiares a los expertos en este campo. El hilado produce fibras de carbono apropiadas para su uso en la preparación del electrodo de la presente invención. A continuación, los filamentos se termoendurecen a una temperatura no superior al punto de reblandecimiento de la brea (pero normalmente superior a 250 ºC) durante un periodo comprendido entre aproximadamente 5 y 60 minutos, y después se tratan a temperaturas sumamente elevadas, de hasta aproximadamente 1.000 ºC y superiores, y en algunos casos de hasta aproximadamente 3.000 ºC, aunque más habitualmente comprendidas entre unos 1.500 ºC y 1.700 ºC, con el fin de carbonizar las fibras. El proceso de carbonización se produce en una atmósfera inerte, como por ejemplo el gas de argón, durante un mínimo de 0,5 minutos. Más frecuentemente, la carbonización utiliza periodos de contacto de entre aproximadamente 1 y 25 minutos. A continuación se cortan las fibras a la longitud apropiada y se agrupan en haces. Por ejemplo, Cytec Industries Inc. (West Paterson, New Jersey, Georgia, Estados Unidos de América) y Mitsubishi Chemical Functional Products Inc. (Tokio, Japón) suministran comercialmente dichas fibras, agrupadas en haces como se ha descrito anteriormente.

[0028] Un método para crear las fibras de PAN comprende el hilado de las fibras a partir de una solución de poliacrilonitrilo. A continuación se estabilizan las fibras de la misma forma que las fibras basadas en mesofase. Dan D. Edie y John J. McHugh, por ejemplo, describen la producción de fibras de PAN en *High Performance Carbon Fibers* ("Fibras de carbono de alto rendimiento"), en las páginas 119-138 de *Carbon Materials for Advanced Technologies* ("Materiales de carbono para tecnologías avanzadas"), 1ª Edición, Elsevier Science Ltd., 1999.

[0029] Preferentemente, se incluyen las fibras de carbono en la mezcla base a un nivel de aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 6 partes por peso de fibras de carbono por 100 partes por peso de coque calcinado. Idealmente, las fibras se encuentran presentes a un nivel de aproximadamente 1,25 y aproximadamente 6 partes por peso de las fibras por 100 partes por peso de coque. Por lo que respecta a la mezcla en su conjunto (excluido el aglutinante), se incorporan las fibras de carbono a un nivel de aproximadamente 1% hasta aproximadamente 5,5% por peso, preferentemente desde aproximadamente 1,5% hasta aproximadamente 5,5%, y se prefiere aún más aproximadamente 5,0% o menos.

[0030] Después de preparar la mezcla de fracción de partículas, aglutinante de brea, fibras de carbono, etc., se forma (o perfila) el cuerpo mediante extrusión a través de un troquel o se moldea en moldes de formación convencionales con el fin de formar lo que se denomina una mezcla base verde. Este proceso de formación, ya se produzca a través de extrusión o moldeado, se realiza a una temperatura próxima al punto de reblandecimiento de la brea, normalmente a alrededor de 100 ºC o a una temperatura superior. Aunque el troquel o el molde pueden dar una forma y tamaño sustancialmente finales al artículo, normalmente se necesita la maquinación del artículo acabado, como mínimo para proporcionar estructuras tales como roscas. El tamaño de la mezcla base verde puede variar; para los electrodos, el diámetro puede oscilar entre aproximadamente 220 mm y 700 mm. Por lo que respecta a los cátodos, se puede utilizar una sección transversal rectangular.

[0031] Después de la extrusión, se somete la mezcla base verde a un tratamiento térmico al cocerla a una temperatura de entre unos 700 ºC y unos 1.100 ºC, preferentemente entre unos 800 ºC y unos 1.000 ºC, con el fin de carbonizar el aglutinante de brea a coque sólido de brea y proporcionar al artículo las propiedades de permanencia de forma, resistencia mecánica elevada, buena conductividad térmica y resistencia eléctrica relativamente baja, formando así una mezcla carbonizada. Para evitar la oxidación, se cuece la mezcla base verde en una ausencia relativa de aire. Se debería realizar la cocción a un ritmo de incremento de temperatura de entre aproximadamente 1 ºC y

aproximadamente 5 ºC cada hora hasta alcanzar la temperatura final. Tras la cocción, se puede impregnar la mezcla carbonizada una o varias veces con alquitrán de carbón, brea de petróleo u otros tipos de breas o resinas conocidas en esta industria con el fin de depositar coque adicional en los poros abiertos de la mezcla. Después de cada impregnación se lleva a cabo un paso adicional de cocción.

[0032] Después de la cocción, la mezcla carbonizada se grafita. La grafitación se realiza mediante un tratamiento térmico a una temperatura final de entre unos 2.500 ºC y unos 3.400 ºC, durante un periodo suficiente para hacer que los átomos de carbono en el coque y en el aglutinante de coque de brea pasen de un estado de ordenamiento deficiente a la estructura cristalina del grafito. De forma ventajosa, se lleva a cabo el proceso de grafitación mediante el mantenimiento de la mezcla carbonizada a una temperatura de al menos unos 2.700 ºC, y de manera más ventajosa, a una temperatura comprendida entre unos 2.700 ºC y unos 3.200 ºC. A estas temperaturas elevadas, otros elementos distintos del carbono se volatilizan y escapan como vapores. El tiempo necesario de mantenimiento a la temperatura de grafitación utilizando el proceso de la presente invención no es superior a aproximadamente unas 18 horas; de hecho, no es superior a aproximadamente unas 12 horas. Preferentemente, la grafitación se realiza durante un periodo comprendido entre unas 1,5 horas y unas 8 horas.

[0033] Como se ha mencionado anteriormente, una vez que se ha completado el proceso de grafitación, es posible cortar el artículo final para que tenga un tamaño apropiado y después maquinarlo o perfilarlo hasta que alcance su configuración final. Los artículos preparados de acuerdo con la presente invención muestran una reducción sustancial en el CTE longitudinal, comparados con los artículos preparados mediante procesos convencionales. Los artículos [muestran] un incremento de resistencia a la flexión (es decir, un módulo de ruptura) y un incremento en el módulo de Young, sin un incremento significativo concomitante en el CET transversal o resistencia específica, y sin el requisito de periodos de grafitación que resultan comercialmente desfavorables. Asimismo, también se observa una mayor resistencia al agrietamiento o fractura, como indican la reducción de la fragilidad y el incremento de la robustez.

[0034] A continuación se presenta una serie de ejemplos para ilustrar y explicar adicionalmente la presente invención, aunque no se considerará que éstos establecen limitaciones en ningún sentido. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son por peso y se basan en el peso del producto en la fase particular del procesamiento indicado.

EJEMPLO 1

[0035] Se realizó una prueba de electrodos de grafito con adiciones de fibras de Mitsubishi Chemical (fibras de brea de mesofase en haces cortados de 18 mm de longitud), Cytec (fibras de brea de mesofase en haces cortados de 6 mm y 25 mm de longitud) y Zoltek (fibras basadas en PAN en haces cortados de 25 mm de longitud). La concentración de los haces de fibras en la mezcla (excluido el aglutinante) fue de entre aproximadamente un 2,5% y aproximadamente un 5% de peso. Se prepararon las mezclas en una mezcladora de cilindro con brazos de paletas, se enfriaron y extruyeron a electrodos con una longitud de entre aproximadamente 150 mm x aproximadamente 330 mm. Los electrodos fueron procesados de la manera descrita anteriormente. A continuación se muestra una comparación entre las propiedades físicas de los electrodos con fibras y las de los electrodos de control (sin fibras).

TABLA 1

Propiedades de electrodos mezclados en cilindro con adiciones de fibras

	Densidad (g/cm^3)	Resistencia (μΩm)	Módulo (psi $x10^6$)	Resistencia a la flexión (psi)	CET long. ($1/ºCx10^{-6}$)	CET transv. ($1/ºCx10^{-6}$)
Sin fibras	**1,692**	**5,52**	**1,41**	**1511**	**0,29**	**1,36**
Mitsubishi, 18 mm, 2,5%	**1,689**	**5,57**	**1,57**	**1700**	**0,18**	**1,38**
Mitsubishi, 18 mm, 5%	**1,693**	**5,45**	**1,73**	**1907**	**0,07**	**1,45**
Cytec, 6 mm, 2%	**1,705**	**5,79**	**1,56**	**1652**	**0,21**	**1,41**
Cytec, 6 mm, 4%	**1,710**	**5,52**	**1,78**	**1926**	**0,12**	**1,43**
Cytec, 25 mm, 2,5%	**1,686**	**5,56**	**1,54**	**1715**	**0,18**	**1,39**
Zoltek, 25 mm, 2%	**1,710**	**5,60**	**1,53**	**1574**	**0,19**	**1,47**

EJEMPLO 2

[0036] Se realizó una segunda prueba de electrodos de grafito con adiciones de fibras de Mitsubishi Chemical (fibras de brea de mesofase en haces cortados de 30 mm de longitud), Zoltek (fibras basadas en PAN en haces cortados de 51 mm de longitud), Cytec (fibras de brea de mesofase en haces cortados de 6 mm y 25 mm de longitud) y ConocoPhillips (fibras de brea de mesofase en fieltro cortado de 25 mm de longitud). Los niveles de adición de los haces de fibras fueron de aproximadamente 1,5% y aproximadamente 3% de peso. Se prepararon las mezclas en una mezcladora con palas de doble brazo Sigma, se enfriaron y extruyeron a electrodos de unos 150 mm x unos 330 mm de longitud. Los electrodos fueron procesados de la manera descrita anteriormente. A continuación se muestra una comparación entre las propiedades físicas de los electrodos con fibras y las de los electrodos de control (sin fibras).

TABLA 2

Propiedades de electrodos mezclados en Sigma con adiciones de fibras

	Densidad (g/cm^3)	Resistencia (μΩm)	Módulo ($psix10^6$)	Resistencia a la flexión (psi)	CET long. ($1/^oCx10^{-6}$)	CET transv. ($1/^oCx10^{-6}$)
Sin fibras	**1,658**	**5,98**	**1,18**	**1340**	**0,40**	**1,32**
Mitsubishi, 30 mm, 1,5%	**1,656**	**5,87**	**1,40**	**1515**	**0,21**	**1,25**
Mitsubishi, 30 mm, 3%	**1,625**	**5,94**	**1,40**	**1624**	**0,08**	**1,15**
Zoltek, 51 mm, 1,5%	**1,654**	**5,97**	**1,40**	**1686**	**0,26**	**1,29**
Zoltek, 51 mm, 3%	**1,634**	**5,85**	**1,42**	**1756**	**0,16**	**1,20**
Cytec, 6 mm, 1,5%	**1,641**	**6,12**	**1,33**	**1531**	**0,23**	**1,18**
Cytec, 6 mm, 3%	**1,611**	**6,01**	**1,38**	**1667**	**0,11**	**1,17**
Cytec, 25 mm, 1,5%	**1,627**	**6,27**	**1,23**	**1488**	**0,23**	**1,22**
Cytec, 25 mm, 3%	**1,624**	**6,00**	**1,41**	**1706**	**0,10**	**1,16**
Conoco, 25 mm, 1,5%	**1,648**	**6,07**	**1,32**	**1458**	**0,21**	**1,19**
Conoco, 25 mm, 3%	**1,620**	**5,85**	**1,40**	**1560**	**0,04**	**1,14**

EJEMPLO 3

[0037] Se realizó una tercera prueba de electrodos de grafito con adiciones de las fibras de Mitsubishi Chemical únicamente (fibras de brea de mesofase en haces cortados de 6 mm de longitud), las mismas fibras que se utilizaron en la patente estadounidense nº 6.280.663. Los niveles de adición fueron de 2%, 4% y 6% de peso. De nuevo, se prepararon las mezclas en la mezcladora de cilindro con brazos de paletas, se enfriaron y extruyeron a electrodos de 150 mm x 330 mm de longitud. Los electrodos se procesaron de la manera descrita anteriormente. A continuación se muestra una comparación entre las propiedades físicas de los electrodos con fibras y las de los electrodos de control (sin fibras).

TABLA 3

Propiedades de electrodos mezclados en cilindro con adiciones de fibras

	Densidad (g/cm^3)	Resistencia (μΩm)	Módulo ($psi\ x10^6$)	Resistencia a la flexión (psi)	CET long. ($1/^oCx10^{-6}$)	CET transv. ($1/^oCx10^{-6}$)
Sin fibras	**1,685**	**5,25**	**1,22**	**1323**	**0,25**	**1,24**
Mitsubishi, 6 mm, 2%	**1,692**	**5,07**	**1,44**	**1534**	**0,11**	**1,21**
Mitsubishi, 6 mm, 4%	**1,685**	**5,12**	**1,52**	**1676**	**0,06**	**1,24**

EJEMPLO 4

[0038] Se realizó una cuarta prueba de electrodos de grafito con adiciones de las fibras de Mitsubishi Chemical (fibras de brea de mesofase en haces cortados de 6 mm y 25 mm de longitud). El nivel de adición fue de 5%. Se prepararon las mezclas en mezcladora Sigma, se enfriaron y extruyeron a electrodos de 150 mm x 330 mm de longitud. El tamaño del relleno (polvo de coque y óxido de hierro) era estándar o fino (polvo de coque 55% más fino que 74 micrones o 90% más fino que 74 micrones, óxido de hierro de 5 micrones en vez de 74 micrones, coque extra-fino (1-10 micrones) añadido al lote). Asimismo, se prepararon algunos de los lotes con las fibras añadidas tras 50 minutos del ciclo de calentamiento/mezcla de 70 minutos, en vez de haber sido añadidas al principio. Se procesaron los electrodos siguiendo el proceso descrito anteriormente. Se comparan a continuación las propiedades físicas de los electrodos con fibras, comparadas con las de los electrodos de control (sin fibras, de tamaño estándar o con relleno más fino).

TABLA 4

Propiedades de electrodos mezclados en Sigma con rellenos finos y adiciones de fibras

	encolado de relleno y óxido	momento carga fibra	Dens. (g/cm^3)	Resist. (uhm)	Resist. a la flex. (psi)	CET long. (/Cx10-6)	CET transv. (/Cx10-6)	Fragil. (kN/mm)	Robust. (mm)
Control, 0”, 0,0%	**estándar**	**ning.**	**1,608**	**6,28**	**925**	**0,116**	**1,060**	**3,02**	**0,79**
Relleno fino, 0”, 0,0%	**fino**	**ning.**	**1,582**	**7,13**	**732**	**0,075**	**0,940**	**1,79**	**1,12**
Fibras y relleno fino, 0,25”, 5%	**fino**	**inicial (comparativa)**	**1,553**	**6,11**	**1154**	**-0,296**	**0,782**	**6,11**	**0,66**
Fibras y relleno fino, 0,25”, 5%	**fino**	**50 min**	**1,545**	**6,27**	**1134**	**-0,370**	**0,744**	**4,16**	**0,94**
Fibras y relleno fino, 1”, 5%	**fino**	**inicial (comparativa)**	**1,588**	**5,60**	**1261**	**-0,292**	**0,839**	**6,51**	**0,57**
Fibras y relleno fino, 1”, 5%	**fino**	**50 min.**	**1,562**	**6,16**	**1146**	**-0,472**	**0,635**	**2,30**	**1,57**

[0039] La descripción anterior tiene como objetivo permitir a un experto en este campo poner en práctica la invención. No tiene como objetivo detallar todas las variaciones y modificaciones posibles que serán aparentes para un experto en este ámbito al leer la descripción. No obstante, se pretende que todas esas modificaciones y variaciones se incluyan dentro del ámbito de la invención definido por las reivindicaciones que se muestran a continuación. El propósito de las reivindicaciones es abarcar los elementos y pasos indicados en cualquier configuración o secuencia que resulte eficaz para satisfacer los objetivos de la invención, a menos que se indique específicamente lo contrario en el contexto.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un artículo de grafito. Este proceso comprende:

(a) la mezcla de (i) una fracción de partículas que comprende al menos 35% por peso de coque, carbón o mezclas de los mismos y con un diámetro tal que una fracción sustancial pasa a través de una criba de malla de 25 mm, pero no a través de una criba de malla de 0,25 mm, (ii) un aglutinante de brea y (iii) fibras de carbono para formar una mezcla base, en la que:

por lo que respecta a la mezcla en su conjunto (excluido el aglutinante), las fibras de carbono se incorporan a un nivel de entre 1% y 5,5% por peso;

(b) la extrusión o moldeado de la mezcla base para formar una mezcla base verde (en inglés, *green stock*);
(c) la cocción de la mezcla base verde para formar una mezcla carbonizada;
(d) la grafitación de la mezcla carbonizada al mantenerla a una temperatura de al menos 2.500 ºC durante un periodo no superior a aproximadamente 18 horas,
que se caracteriza porque
el artículo es un electrodo o un cátodo; y **porque**

se añaden las fibras en la mezcla base después de que se haya comenzado la mezcla de la fracción de partículas y la brea.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que las fibras tienen una longitud media no superior a 32 mm.

3. El proceso de las reivindicaciones 1 o 2, en el que se añaden las fibras a la mezcla base después de que se haya completado al menos un 50% del ciclo de mezcla.

4. El proceso de la reivindicación 3, en el que se añaden las fibras a la mezcla base después de que se haya completado al menos un 75% del ciclo de mezcla.

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones comprendidas entre la 1 y la 4, en el que las fibras de carbono están presentes a un nivel de 1,25 a 6 partes por peso de fibras de carbono por 100 partes por peso de coque calcinado.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones comprendidas entre la 1 y la 5, en el que las fibras de carbono tienen una resistencia a la tracción de al menos 1,0342 GPa (150.000 psi).

7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones comprendidas entre la 1 y la 6, en el que las fibras de carbono poseen un módulo de Young de aproximadamente 103 GPa (15×10^6 psi).

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones comprendidas entre la 1 y la 7, en el que las fibras de carbono tienen un diámetro medio de 6 micrones a 15 micrones.

9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones comprendidas entre la 1 y la 8, en el que la fracción de partículas comprende materiales seleccionados de entre los siguientes: coque calcinado, coque de petróleo, coque derivado de carbón, carbón de antracita calcinado o combinaciones de los mismos.

10. El proceso de la reivindicación 1, en el que la fracción de partículas comprende hasta aproximadamente un 65% de un relleno, que comprende a su vez aproximadamente un 75% de coque y posee un diámetro tal que al menos el 70% pasará a través de una criba de malla de 74 micrones (Tyler 200).

11. El proceso de la reivindicación 10, en el que el coque en el relleno posee un diámetro tal que al menos el 90% pasará a través de una criba de malla de 74 micrones (Tyler 200).

12. El proceso de la reivindicación 10, en el que el relleno comprende entre aproximadamente 0,5% y aproximadamente 25% de aditivos.

13. El proceso de la reivindicación 12, en el que los aditivos comprenden óxido de hierro con un diámetro de partícula medio inferior a 10 micrones, coque de petróleo con un diámetro de partícula medio inferior a 10 micrones, y combinaciones de los mismos.

14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones comprendidas entre la 1 y la 12, en el que el mencionado mínimo de 35% por peso es al menos un 50% por peso.