

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 130470



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl. C 04 b 35/54

(52) Kl. 80b-8/12

(21) Patentsøknad nr. 2467/69

(22) Inngitt 14.6.1969

(23) Løpedag 14.6.1969

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 18.12.1969

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 9.9.1974

(30) Prioritet begjært fra: 17.6.1968 Japan,
nr. 41329/68

-
- (71)(73) KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA,
8, 1-Chome, Nihonbashi-Horidome-Cho,
Chuo-Ku, Tokyo-To, Japan.
- (72) Kiyoshi Yamaki, 23-16, 2-Chome, Tenjin-Cho, Fuchu-Shi og
Yoshio Kawai, 513, 4-Chome, Hyakunin-Cho, Shinjuku-Ku,
Tokyo-To, Japan.
- (74) A/S Bergen Patentkontor.
- (54) Fremgangsmåte for fremstilling av formete
gjenstander av karbon.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av formete gjenstander av karbon fra en grunnbestanddel omfattende enten en blanding av karboniserbart bindemiddel i form av fenolformaldehydharpiks og/eller bek og dertil et karbonholdig aggregat eller utelukkende nevnte bindemiddel, hvor grunnbestanddelen gis ønsket fasong og underkastes karbonisering, eventuelt videre grafittisering.

Formete karbongjenstander fremstilles generelt ved å blande et såkalt aggregat, slik som granulater av kokspulver, med bek eller syntetiske harpikser som bindemiddelmateriale, forme gjenstanden til den ønskete fasong ved ekstrudering eller støping eller andre liknende fremgangsmåter, og deretter sintre den formete blanding ved en temperatur på omkring 1.000°C i en ikke-oksyderende



Utlegningskrift nr. 130470

Int. Cl. C 04 b 35/54

Kl. 80b-8/12

Endring

Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, 8, 1-Chome,
Nihonbashi-Horidome-Cho, Chuo-Ku, Tokyo-To, Japan.

Med melding av 18. september 1974 har søkeren overdratt 50% av rettighetene til:
Toyo Boseiki Kabushiki Kaisha, 8, Dojima Hamadori, 2-Chome, Kita-Ku, Osaka 530, Japan.

2467/69

26.9-1974

atmosfære. For fremstilling av elektroder, kommutatorbørster, etc. blir de sintrete karbonmaterialer ytterligere varmebehandlet ved en forhøyet temperatur på 2.500°C og derover for å grafittisere gjenstandene. De grafittiserte materialer brukes som de er, men i noen tilfeller anvendes de også etter å være maskinert og behandlet på forskjellig måte for å tilpasse hvilket som helst tilsiktet formål.

Forskjellige formete karbongjenstander omfatter elektroder som har et bredt anvendelsesområde, og fremstillingen av disse har nå utviklet seg til å bli en stor industri. Grunnen til en slik utbredt anvendelse av karbongjenstander er at de har forskjellige utmerkete fysiske egenskaper, selv om det ennå gjenstår visse problemer å løse.

Ett av problemene er at formete karbongjenstander generelt er sprø og har liten mekanisk styrke. Dessuten vil det, når karbongjenstander fremstilles ifølge tidligere beskrevne fremgangsmåter, lett danne seg skum i gjenstandene, ikke bare under formingstrinnet, men også under sintringen, noe som forårsaker forflyktigelse og tap av betraktelige mengder bindemiddelmateriale. Foreløpig er det vanskelig å oppnå kompakte produkter. Selv om karbon i seg selv opprinnelig har ganske utmerkete mekaniske egenskaper, har det vært vanskelig å finne frem til en passende fremstillingsprosess som kan gi de ferdige produkter tilstrekkelig gode fysiske egenskaper.

Selv om denne vanskelighet undertiden kan løses ved passende valg av råmaterialer og forbedringer i fremstillingsprosessene i tilfelle av formete gjenstander av liten størrelse eller spesielle artikler, så er det vanskelig å løse når de formete gjenstander er store, eller når det eksisterer restriksjoner hva angår fabrikkasjonsomkostningene ut fra et industrielt standpunkt. På grunn av dette er det vanskelig å oppnå tilfredsstillende mekanisk styrke i de formete karbongjenstander.

Formålet med den foreliggende oppfinnelse er å overvinne denne mangel ved å frembringe en fremgangsmåte som lett og raskt kan gjennomføres med lave industrielle omkostninger, og som er i stand til å frembringe formete karbongjenstander som har stor mekanisk styrke.

Dette oppnås ifølge oppfinnelsen ved at usmeltelige bekfibre blandes med grunnbestanddelen i et blandingsforhold på fra 1 til 85 vektprosent beregnet av grunnbestanddelens totalvekt, idet de usmeltelige bekfibre smeltespinneres fra en råbek, som har et karboninnhold på minst 90% og gjennomsnittlig molekylvekt på minst 400, og som

varmebehandles i en oksyderende gassatmosfære opp til og ved en temperatur på omtrent 260°C i et tidsrom på fra 30 minutter til 10 timer med en temperaturøkning på fra 0,1 til $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Det foregående og andre formål med oppfinnelsen vil fremgå av den følgende beskrivelse av oppfinnelsen såvel som av foretrukne utførelsesformer derav.

De ovenfor nevnte usmeltelige bekfibre virker som et forsterkende materiale for de formete karbongjenstander.

Det forsterkende fibermaterial anvendt i foreliggende oppfinnelse lages ved først å smeltespinne bek som har følgende egenskaper: (1) det har god spinnbarhet, (2) det er lett å gjøre usmeltelig etter spinneoperasjonen og (3) utmerket karboniseringsegenskap.

Det finnes mange bektyper med god spinnbarhet, selv om ikke alle er brukbare for formålet med foreliggende oppfinnelse med mindre de samtidig har de ovenfor nevnte egenskaper (2) og (3). Petroleumsasfalt er et utmerket eksempel, og vanlig ublandet asfalt, blåst asfalt, etc. er umulig å bruke i deres opprinnelige tilstander for den foreliggende oppfinnelse, hvilket krever en preliminær behandling for samtidig å gi dem de ovenfor nevnte andre egenskaper.

For de bektyper som generelt har de ovenfor nevnte tre karakteristiske egenskaper, er de organiske forbindelser som inneholder enten den ene eller begge av kondenserte polycykliske aromatiske og alicykliske forbindelser den vesentlige bestanddel, slik som sort eller mørkebrun bek som har et karboninnhold på minst 90% regnet av det totale vektinnhold av karbon og hydrogen, og en gjennomsnittlig molekylvekt på minst 400, målt ved Rasts' metode med kamfer som løsningsmiddel, eller beklignende stoffer eller harpikser oppnådd ved hydrering av de kondenserte polycykliske aromatiske forbindelser fremstilt ved pyrolytisk spalting eller varmebehandling ved høy temperatur av hvilken som helst vilkårlig hydrokarbonforbindelse, idet det resulterende stoff har en mykningstemperatur på 30°C , smelteviskositet på minst 0,4 poise innenfor temperaturområdet ved formningstidspunktet og et karboniseringsutbytte på minst 70% (utbyttet ved tidspunktet for karbonisering av fibermaterialet).

Ved smeltespinning av disse bektyper anvendes en av to fremgangsmåter, nemlig ekstruderingsspinning og sentrifugalspinning. Begge er like anvendelige for formålet.

Når spinningen er ferdig har fibermaterialet den samme mykningstemperatur som råmaterialet med den følge at det blir nødvendig å gjøre det usmeltelig for at det skal beholde sin fasong uten

å smelte ved ytterligere oppvarming. Denne behandling for å gjøre det usmeltelig utføres generelt ved å oksydere fiberstoffet i en oksyderende atmosfære. Eksempelvis kan stoffet behandles i luft inneholdende ozon ved en temperatur under 100°C , og det blir ytterligere varmebehandlet i luften ved gradvis å øke temperaturen opp til omtrent 260°C , hvorved tilfredsstillende resultater oppnåes. Det skal bemerkes at i de fleste tilfeller kan behandlingen med ozon utelates, og i noen tilfeller kan klor, brom, SO_3 eller nitro- genoksyder brukes istedenfor ozon i et blandingsforhold på fra 0,5% til nærmere 100%. Selv om luften er fullstendig erstattet med én eller en blanding av disse gasser, påvirkes overhodet ikke behandlingen for å gjøre materialet usmeltelig.

Varmebehandlingen for å gjøre materialet usmeltelig utføres effektivt i et tidsrom av fra 30 minutter til 10 timer ved en hastighet på temperaturøkningen på fra 0,1 til $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Når fibermaterialet oppvarmes til i nærheten av 260°C , blir det foreløpig usmeltelig i en slik grad at det kan brukes som forsterkende materiale. Da imidlertid fibermaterialet ved dette trinn av varmebehandlingen ennå mangler den nødvendige styrke, foretrekker man å varme materialet ytterligere opp til i nærheten av 500°C i luft eller inert atmosfære, det vil si til en temperatur umiddelbart før materialet karboniseres, for å øke dets styrke.

Skjønt det, som forklart i det foregående, ennå står tilbake å karbonisere de usmeltelige fibre, kan de, da de har høy karboniseringsevne, ytterligere karboniseres under sintringen av blandingen av usmeltelige fibre og karbonmateriale, hvorved det oppnåes ytterligere mekanisk styrke i karbonfibre. Selv om fibrenes styrke synes lav ved usmelteliggjøringstrinnet, oppviser de en merkbar forsterkende virkning etter sintring av karbonmaterialet, og overraskende nok viser dette forsterkende material utmerket virkning i de tilfeller hvori de karboniserte fibre anvendes. Grunnen til denne utmerkete styrke er at, mens de karboniserte fibre er kjemisk inaktive og bare har til hovedformål å øke produktets fysikalske styrke, har de usmeltelige fibre ennå aktivt virksomme grupper, noe som medfører at de er istand til å inngå en sterk kjemisk binding med bek eller syntetisk harpiks som bindemiddel. Det antas også at da de usmeltelige fibre frembringer en kontraksjon av karbonmaterialet (hovedsakelig på grunn av kontraksjon av bindemidlet) ved tidspunktet for sintring, blir det ikke noe spenning igjen i det formete karbonprodukt.

Ved anvendelse av usmeltelig fibermateriale er dette blandet med karbonmateriale som koks og grafitt i form av granulater eller pulvere, og bindemiddelmateriale som bek eller syntetiske harpikser eller begge deler ved hvilken som helst vanlig fremgangsmåte under normal eller forhøyet temperatur. Det er også mulig å anvende fibermaterialet i form av vevete eller ikke-vevete duker eller matter, eller i form av en fiberbunt eller liknende impregnert med bindemiddelmaterialet. Formen av fibermaterialet, blandingsforholdet derav med grunnbestanddelen og blandemetoden velges i overensstemmelse med arten av de tilsiktete formete gjenstander. Som nevnt varierer blandingsforholdet i forhold til den totale mengde grunnbestanddel fra 1 til 85 vektprosent.

Ved forming av karbongjenstandene fremstilt ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan de samme apparater og fremgangsmåter som dem som brukes ved fremstillingen av vanlige karbonprodukter og ved forming av syntetiske harpikser, anvendes, dvs. ekstrudering, kompresjons- og impregneringsmetoder kan velges fritt avhengig av omstendighetene.

De formete gjenstander underkastes karbonisering ved en vanlig sintringsprosess, eller om ønsket videre til grafittisering. Varmebehandlingen for grafittisering opptar mesteparten av produksjonsomkostningene ved fremstilling av karbonfibrene da behandlingen krever betraktelig tid og en stor del av utstyrsomkostningene. Selv om det tilveiebringes karbonfibre med forskjellige utmerkete styrkeegenskaper, elastisitetsmodul, etc., er deres anvendbarhet som industrielt materiale ytterst begrenset på grunn av deres høye produksjonsomkostninger. Imidlertid brukes ifølge foreliggende oppfinnelse fibre som er gjort usmeltelege før karbonisering, noe som resulterer i en merkbar senkning av produksjonsomkostningene av de formete karbongjenstander sammenliknet med det tilfelle hvor det brukes kostbare karbonfibre.

De formete karbonprodukter som oppnåes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, kan viderebearbeides til forskjellige karbonprodukter, slik som elektroder, blokker, plater, etc. såvel som anvendes som et mellomprodukt.

Eksempel 1

Petroleumbek (produkt fra Daikyo Sekiyu C., Ltd., Japan) ble tørrdestillert i to timer ved en temperatur på 380 C i nitrogenatmosfære hvorved det ble oppnådd et sort, beklignende stoff

som hadde et karboninnhold på 90,4%, midlere molekylvekt på 550 og metallglans. Det bekliknende stoff ble smeltet og helt over i en sylindrisk anordning som roterte med en hastighet av 1.600 omdreininger pr. minutt, hvor spinning av fibre ble utført ved en temperatur på fra 160°C til 180°C under dannelsen av en matte-liknende gjenstand sammensatt av fibermaterial av forskjellige lengder.

Denne gjenstand ble så behandlet i 3 timer ved en temperatur på 70°C i luft inneholdende 1,5% ozon, hvorefter temperaturen ble hevet til 260°C med en hastighet av 1°C pr. minutt i luft, hvori gjenstanden ble behandlet i 1 time for til slutt å oppnå den matteformet gjenstand bestående av fullstendig usmeltelige fibre.

Denne matteformete gjenstand ble impregnert med fenolformaldehydharpiks i et vektforhold 1:1, hvorpå den ble presset under varme for herding slik at det ble oppnådd en plate av omtrent 5 mm tykkelse. Denne herdete plate ble underkastet karbonisering i nitrogen-gassatmosfære, først ved en temperatur på 600°C idet temperaturen ble hevet med en hastighet av 2°C pr. minutt og deretter ved en temperatur på 1.000°C idet temperaturen ble hevet med 5°C pr. minutt.

Den resulterende karbonplate hadde mekaniske egenskaper som vist i den følgende tabell 1, hvilke viste seg å være ytterst overlegne overfor en vanlig karbonplate.

Tabell 1

		Karbonplate hvori usmeltelige fibre brukes som forsterkende materiale	Karbonplate av vanlig kvalitet
Strekkfasthet	(kg/cm ²)	407	97
Bøyningsfasthet	(")	750	189
Trykkfasthet	(")	1.530	370

Eksempel 2

2 vektdeler kull-bek som hadde et mykningspunkt på omkring 80°C (produkt fra Kawasaki Seitetsu Co. Ltd.) og 1 vektdel petroleumbek (produkt fra Daikyo Sekiyu Co., Ltd.) ble blandet sammen og tørrdestillert i 1 time ved 380°C i nitrogenatmosfære hvorefter det ble oppvarmet til 300°C i tre timer under et redusert trykk på 10⁻⁴ mm Hg for å destillere ut eventuelle lavmolekylære komponenter, hvorved det ble oppnådd et bekliknende stoff som hadde et karboninnhold på 93,5%.

Dette stoff ble ekstrudert gjennom en dyse med 0,3 mm dia-

meter i luft ved en temperatur på 280°C ved å anvende et nitrogen-gasstrykk på 20 mm Hg pluss atmosfæretrykket, mens det ekstruderte stoff ble spunnet med en hastighet på 300 m/min. De således oppnådde fibre ble varmebehandlet i 2 timer ved 40°C i luft inneholdende $10,4 \text{ g/m}^3$ ozon, hvorefter temperaturen ble hevet til 260°C i luft med en økning på 10°C/time , hvori fibrene ble holdt i 1 time for å gjøre dem fullstendig usmeltelige. Deretter ble de oppvarmet til 500°C med en hastighet av $3-5^{\circ}\text{C/min}$ i nitrogenatmosfære.

De således oppnådde usmeltelige fibre ble kuttet i 3-5 cm lengder, hvorav 30 gram ble blandet med 1.000 gram pulverisert kalsinert petroleumkoks og 300 gram kullbek. Blandingen ble knadd i en knamaskin ved en temperatur på $160-180^{\circ}\text{C}$ hvorefter det knadde materiale ble ekstrudert til en rund stang med 3 cm diameter.

Den formete gjenstand ble karbonisert på vanlig måte og deretter grafittisert ved oppvarming til en temperatur på 2.800°C .

Når produktet ble sammenlignet med et produkt hvori det ikke var anvendt usmeltelige fibre, kunne man fastslå følgende forskjell:

Tabell 2

Prøve	Spesifikk vekt	Trykkfasthet (kg/cm^2)
Ikke forsterket med usmeltelige fibre	1,59	195
Forsterket med usmeltelige fibre	1,60	298

Eksempel 3

Fra et tjærelignende stoff oppnådd ved flammekraking av petroleumnafta ved en temperatur på 1.050°C ble det oppnådd et bekliknende stoff etter fjerning av lette komponenter ved destillasjon under redusert trykk på 5 mm Hg ved 300°C . Det bekliknende stoff hadde et karboninnhold på 96,2%, og den kloroformuleselige komponent var 27%.

Dette stoff ble smeltespunnet ved en temperatur i området 320 til 340°C på samme måte som beskrevet i eksempel 2, formet til lange fibre som hadde en diameter på 9-13 mikron, og underkastet en første varmebehandling i luft ved å heve temperaturen til 260°C med en hastighet av $1-3^{\circ}\text{C/min}$, og deretter en andre varmebehandling

i nitrogengassfase ved å heve temperaturen til 450°C . Deretter ble en del av fibrene ytterligere varmet opp til 1.000°C hvorved det ble oppnådd en blanding bestående av usmeltelige fibre og karbonfibre med lang lengde.

En bunt av denne blanding ble dyppet i smeltet bek som hadde et mykningspunkt på 120°C , hvis benzenuløselige komponent utgjorde 47%, og en karboniseringsgrad på 33%, hvorefter bunten ble formet til en stang under oppvarming av materialet. Den formete gjenstand ble sintret ved først å heve temperaturen til 500°C med en hastighet av $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, og deretter ytterligere til 1.000°C med en hastighet av $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hvorved det ble oppnådd en karbonstang. Trykkfastheten til denne karbonstang var som vist i tabell 3.

Tabell 3

Prøve	Trykkfasthet (kg/cm^2)
Forsterket med usmelte- lige fibre	2.100
Forsterket med karbonfibre	536

Eksempel 4

Råolje ble innført i overhetet damp på 1.800°C for pyrolytisk spaltning hvorved det ble oppnådd et tjæreliknende produkt. Dette tjæreliknende produkt ble videre destillert for fraskilling av destillasjonskomponenter under 250°C , hvorved det ble oppnådd et ytterst høyaromatisk bekliknende stoff. Dette stoff ble anbrakt i en autoklav sammen med 5% nikkelkatalysator og omsatt med hydrogen ved 300°C under anvendelse av 230 liter hydrogen pr. kg bek.

Det således oppnådde bekliknende, sortbrune stoff hadde et mykningspunkt på $80\text{--}100^{\circ}\text{C}$ og en viskositet på 1,2 poise ved 250°C og oppviste utmerkete trådtrekkende egenskaper. Det bekliknende stoff ble smeltet og matet i den øvre sentrale del av en roterende sylinder som hadde en innvendig diameter på 150 mm, og en dybde på 10 mm og forsynt med 20 små perforeringer av 0,5 mm diameter anordnet på sylinderens sideflate. Under spinning roterte det smeltete bek i denne sylindriske dyse med en hastighet av 2.600 omdreining pr. minutt ved en temperatur på $230\text{--}250^{\circ}\text{C}$. Etter spinning ble fibre behandlet i luft inneholdende $17\text{ g}/\text{m}^3$ klor i 3 timer ved

30-40°C, deretter behandlet i luft for å gjøres usmeltelig ved å heve temperaturen til 260°C med en hastighet av 1-2°C/min og ytterligere oppvarmet i nitrogenatmosfære til 450°C. En del av fibrene ble ytterligere oppvarmet til 1.000°C.

De således fremstilte usmeltelege fibre ble formet til en matte som ble impregnert med en bek av samme kvalitet som den som ble brukt som råmateriale for fremstilling av fibrene, i et vektforhold 1:1, hvorefter den impregnerte matte ble presset til en plate. Denne plate ble karbonisert ved å heve temperaturen til 1.000°C med en hastighet av 3-5°C i nitrogenatmosfære, hvorved det ble oppnådd en karbonplate med egenskaper som vist i tabell 4. Av denne tabell vil den bemerkelsesverdige virkning av de usmeltelege fibre på produktet fremgå.

Tabell 4

Prøve	Bøyningsfasthet (kg/cm ²)	Trykkfasthet (kg/cm ²)
Forsterket med fibre gjort usmeltelig ved 260°C	260	480
Forsterket med fibre gjort usmeltelig ved 450°C	280	540
Forsterket med karbonfibre	220	410

P A T E N T K R A V.

1. Fremgangsmåte for fremstilling av formete gjenstander av karbon fra en grunnbestanddel omfattende enten en blanding av karboniserbart bindemiddel i form av fenolformaldehydharpiks og/eller bek og dertil et karbonholdig aggregat eller utelukkende nevnte bindemiddel, hvor grunnbestanddelen gis ønsket fasong og underkastes karbonisering, eventuelt videre grafittisering, k a r a k t e r i s e r t v e d at usmeltelege bekfibre blandes med grunnbestanddelen i et blandingsforhold på fra 1 til 85 vektspersent beregnet av grunnbestanddelens totalvekt, idet de usmeltelege bekfibre smeltespinnes fra en råbek, som har et karboninnhold på minst 90% og gjennomsnittlig molekylvekt på minst 400, og som varmebehandles i en oksyderende gassatmosfære opp til og ved en temperatur på

130470

10

omtrent 260°C i et tidsrom på fra 30 minutter til 10 timer med en temperaturøkning på fra 0,1 til $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at bekfibrene varmebehandles ytterligere i en inert atmosfære opp til en temperatur på omtrent 500°C .

(56) Anførte publikasjoner:

BRD utl. skrift nr. 1246510