

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 743 381 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.11.1996 Patentblatt 1996/47

(51) Int. Cl.⁶: D01F 9/22

(21) Anmeldenummer: 96106044.9

(22) Anmeldetag: 18.04.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: 16.05.1995 DE 19517911

(71) Anmelder: SGL TECHNIK GMBH
86405 Meitingen (DE)

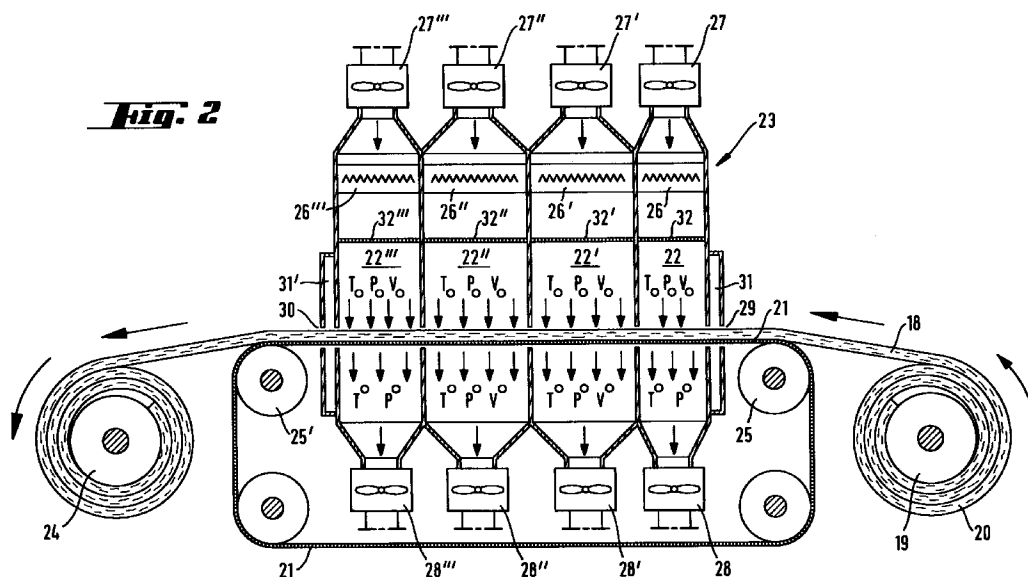
(72) Erfinder:

- Heine, Michael, Dipl.-Chem. Dr.
86695 Allmanshofen (DE)
- Kompalik, Dieter, Dipl.-Chem. Dr.
65428 Rüsselsheim (DE)

(54) Verfahren zum thermisch Stabilisieren von aus Polyacrylnitrilfasern bestehenden mehrflächigen Gebilden

(57) Verfahren zum Umwandeln von aus Polyacrylnitrilfasern oder von im wesentlichen aus Polyacrylnitrilfasern bestehenden zwei- oder dreidimensionalen flächigen Gebilden wie Geweben, Gelegen, Gestricen, Filzen oder Vliesen in den thermisch stabilisierten aber nicht carbonisierten Zustand durch Durchströmen des jeweiligen flächigen Fasergebildes mit einem Sauerstoff enthaltenden oder Sauerstoff abgebenden Gas. Dieses Gas, bzw. Gasgemisch dient als Medium für die Temperaturregelung in dem flächigen Fasergebilde und als Mittel für den Antransport der Sauerstoffträger sowie den Abtransport der gasförmigen Reaktionsprodukte.

Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit des Gases/Gasgemisches werden auf die Stabilisierungscharakteristik des jeweiligen flächigen Fasergebildes abgestimmt und genau geregelt. Die für die Durchführung des Verfahrens verwendete Vorrichtung besteht aus einem aus mindestens einer Kammer bestehenden Ofen (23), durch den eine Bahn des flächigen Fasergebildes (18) kontinuierlich bewegt wird. Während dieses Transports wird das flächige Fasergebilde (18) von dem Sauerstoff enthaltenden oder Sauerstoff abgebenden Gas geregelt durchströmt.



EP 0 743 381 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft erstens ein Verfahren zum Herstellen eines aus Kohlenstoff oder überwiegend aus Kohlenstoff bestehenden aus Fasern aufgebauten, mehrdimensionalen flächigen Gebildes aus einem aus Polyacrylnitril oder im wesentlichen aus Polyacrylnitril bestehenden Ausgangsmaterial, zweitens eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens und einen nach diesem Verfahren hergestellten Filz.

Hauptsächlich oder ganz aus Kohlenstoff bestehende, aus Fasern aufgebaute, mehrdimensionale flächige Gebilde wie beispielsweise Gewebe, Gestricke, Gelege, Filze oder Vliese, die auf organische Polymere wie z.B. Zellulose, Wolle, Kunstharze, Pech oder Polyacrylnitril zurückgehen, werden auf den unterschiedlichsten Gebieten verwendet.

Man findet sie, um nur einige Anwendungen zu nennen, als flammhemmende Textilien in Fahrzeugsitzen oder Arbeitsschutzmitteln, als Isoliermaterial, das unter Schutzgas bis zu höchsten Temperaturen eingesetzt werden kann, als korrosionsbeständiges Filtermaterial, je nach Qualität als elektrisch leitfähige oder isolierende Substrate oder als Ausgangsmaterialien für Verbundwerkstoffe. Eine Mindestanforderung für die hier beschriebenen Materialien ist es, daß die Fasern, aus denen sie aufgebaut sind, zu irgend einem Zeitpunkt durch eine thermische Behandlung unschmelzbar gemacht worden sind und daß dabei trotz der in ihnen vorgegangenen Veränderungen die Faserstruktur erhalten geblieben ist. Diese thermische Behandlung wird als Oxidation oder Stabilisierung bezeichnet. Sie wird unter Mitwirkung von Oxidationsmitteln durchgeführt und sollte so geleitet werden, daß die Fasern des eingesetzten textilen Gebildes bestimmte Eigenschaften erhalten. Aus Gründen der rationellen Herstellung wäre es wünschenswert, diesen Stabilisierungsvorgang an ganzen Materialbahnen und zwar in kontinuierlicher Fahrweise auszuführen. Bei einigen Typen wie z.B. textilen Materialien aus Cellulose ist dies heute bereits möglich. Bei aus Fasern aufgebauten, mehrdimensionalen flächigen Gebilden auf der Basis von Polyacrylnitril, im folgenden PAN genannt, läßt sich eine Stabilisierung von Bahnen im kontinuierlichen Betrieb bis jetzt nicht wirtschaftlich durchführen und auch das diskontinuierliche Stabilisieren nicht ganz dünner Materialbahnen oder -Stücke ist problematisch. Thermisch stabilisierte aus Fasern aufgebaute, mehrdimensionale flächige Gebilde auf Basis von Polyacrylnitril werden deshalb bis heute durch ein vergleichsweise aufwendiges Verfahren hergestellt, indem man zuerst die PAN-Fasern als solche thermisch stabilisiert, d.h. unschmelzbar macht und dann die stabilisierten Fasern zu den verschiedenen mehrdimensionalen flächigen Fasergebilden weiterverarbeitet. Im Falle von Filzen müssen dazu die thermisch stabilisierten Fasern erst gekräuselt, danach zu Stapelfasern geschnitten und es muß dann aus den Stapelfasern in einem letzten Schritt ein Filz gefertigt werden. Ein solches Verfahren ist umständlich und aufwendig, weil die PAN-Fasern beim thermischen Stabilisieren einen Teil ihrer textilen Eigenschaften verlieren und sich dann schwieriger zu den verschiedenen textilen Gebilden verarbeiten lassen. Die Anwendung des Verfahrens ist jedoch notwendig, weil beim thermischen Stabilisieren in der Faser stark exotherme Reaktionen ablaufen und es wegen der Behinderung des Wärmeabtransports beim Stabilisieren ganzer textiler Lagen oder Bahnen zu einer adiabaten Überhitzung der Fasern und in deren Folge zum Schmelzen oder Abbrennen der Fasern kommt. Diese Reaktionen, nämlich die Dehydrierung des Polymeren unter Einwirkung von Oxidationsmitteln, speziell von Sauerstoff, seine Cyclisierung zu einem heteroaromatischen Leiterpolymeren sowie weitergehende chemische Vernetzungen und unerwünschte aber nicht vollständig unterdrückbare unspezifische Oxidationen des Polymeren laufen parallel ab (siehe z.B. E. Fitzer, D.J. Müller, Carbon, 13 (1975) S. 63-69) und lassen sich durch verfahrenstechnische Maßnahmen nur sehr begrenzt beeinflussen. Aber selbst wenn es gelingt, die Zerstörung des Fasergerüsts zu verhindern, werden die Fasern bei nicht optimaler Temperaturführung geschädigt. Eine solche Schädigung kann z.B. in einer zu starken Versprödung oder einer zu großen Sauerstoffaufnahme mit der Folge hoher Oxidations- und damit Qualitätsverluste beim nachfolgenden Carbonisierungsschritt liegen.

Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum direkten Überführen von aus Polyacrylnitril oder im wesentlichen aus Polyacrylnitril bestehenden, aus Fasern aufgebauten, mehrdimensionalen flächigen Gebilden wie beispielsweise Geweben, Gestricken, Gewirken, Gelegen, Filzen, Vliesen in die unschmelzbare, nicht carbonisierte Form in einem Verfahrensschritt bereitzustellen. Die Aufgabe bestand insbesondere darin, ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren dieser Art bereitzustellen, das die Möglichkeit zu einer genauen Regelung der Reaktionstemperaturen in den flächigen Gebilden in Abhängigkeit von der Zeit bietet. Eine weitere Aufgabe war es, eine Vorrichtung oder Anlage zur Verfügung zu stellen, mit Hilfe derer das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann. Schließlich war es auch eine Aufgabe der Erfindung, aus unschmelzbar gemachten aber nicht carbonisierten Fasern bestehende mehrdimensionale flächige Gebilde bereitzustellen, die unter Verwendung des neuen Verfahrens hergestellt worden sind.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Die weiteren Ansprüche enthalten die Lösung der anderen angegebenen Aufgaben oder Ausgestaltungen der Erfindung. Sie werden hiermit in den Text der Beschreibung eingeführt.

Der in den Ansprüchen und in der Beschreibung verwendete Begriff "nicht schmelzbare, nicht carbonisierte Form" von Fasern oder von aus Fasern bestehenden mehrdimensionalen flächigen Gebilden ist synonym mit dem Begriff "thermisch stabilisierte" oder "stabilisierte" Fasern oder aus Fasern bestehende mehrdimensionale flächige Gebilde und wurde verwendet, um diese thermische Behandlungsstufe der Fasern oder flächigen Gebilde klar von denjenigen Stufen zu unterscheiden, die bei Temperaturen oberhalb 320 °C erreicht werden und die entweder mit "teilcarbonisiert",

"carbonisiert" oder mit "graphitiert" bezeichnet werden. Für den Begriff "aus Fasern aufgebautes, mehrdimensionales flächiges Gebilde" wird im folgenden der kürzeren Schreibweise wegen auch der Begriff "Stoffbahn" verwendet.

Zu Beginn des Stabilisierungsvorgangs muß den Filamenten in der Stoffbahn soviel Wärme zugeführt werden, daß die beim Stabilisieren ablaufenden Reaktionen gestartet werden. Vom Zeitpunkt des Starts ab ist die Summe der Reaktionsenthalpien stark exotherm und die Reaktionen würden mit der Folge des Schmelzens oder Abbrennens der Stoffbahn durchgehen, wenn dies nicht die Anwendung steuernder Maßnahmen verhinderte. Das wesentliche Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es nun, daß die aus PAN-Fasern aufgebauten mehrdimensionalen flächigen Gebilde oder Stoffbahnen während der gesamten, durch den anfänglichen Wärmebedarf und den sich daran anschließenden exothermen Bereich gekennzeichneten thermischen Stabilisierungsphase von einem in entsprechend angepaßter Weise temperierten Gas oder Gasgemisch durchströmt wird. In der Startphase wird dadurch auf die Fasern eine solche Wärmemenge übertragen, daß die Stabilisierungsreaktionen abzulaufen beginnen. Danach kühlt das Gas die Fasern so weit, daß die exothermen Reaktionen unter Einhaltung der vorgegebenen Temperaturen ablaufen und in der Endphase, wenn die Wärmeentwicklung in den Fasern durch das Abklingen der Reaktionen nachläßt, wird gegebenenfalls wieder Wärme zugeführt, um die gewünschte Reaktionstemperatur zu halten und die Stabilisierung schnell zu Ende zu führen. Während der gesamten Stabilisierungsphase dient das durchströmende Gas auch als Medium zum Stofftransport. Es transportiert Sauerstoff oder Sauerstoffträger an die Fasern und führt gasförmige Reaktionsprodukte wie z.B. H_2O , CO_2 , CO oder HCN von den Fasern weg. Da die Stoffübergänge zur und von der Faser diffusionskontrolliert ablaufen, ist es vorteilhaft, mit vergleichsweise großen Strömungsgeschwindigkeiten in der Stoffbahn zu arbeiten, um dünne Phasengrenzflächen auf den Fasern zu erzielen. Dies kommt auch dem Erfordernis nach möglichst guten Wärmeübergangsbedingungen entgegen.

Für die erfolgreiche Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine genaue Erfassung der in der Stoffbahn herrschenden Temperaturen, die ja Regelgrößen für die die Stoffbahn durchströmenden und die Temperatur in ihr regelnden Gase sind, notwendig. Im diskontinuierlichen Betrieb bereitet dies keine Schwierigkeiten. Es können Thermoelemente in der Stoffbahn angeordnet werden, mittels derer gemessen und geregelt wird. Anders ist die Situation bei der bevorzugt angewandten kontinuierlichen Fahrweise. Hier muß zur Einstellung und Aufrechterhaltung der Temperaturen in der Stoffbahn ein indirektes Verfahren angewandt werden. Dazu wird folgendermaßen vorgegangen: In einer diskontinuierlich arbeitenden Testapparatur, in der eine genaue Messung der Temperatur im Inneren des mehrdimensionalen flächigen Gebildes, z.B. mittels Thermoelementen möglich ist, wird unter Variation der Parameter Zusammensetzung, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit des Gases zunächst der Temperaturbereich ermittelt, in dem die gewünschte Qualität des aus Fasern bestehenden mehrdimensionalen flächigen Gebildes im thermisch stabilisierten Zustand erhalten wird. Danach können, falls dies noch erforderlich ist, unter Vorgabe von als Bezugsgröße dienenden Temperaturverläufen, die innerhalb des vorher in der Stoffbahn gemessenen Temperaturbereichs liegen, die für die korrekte und wirtschaftliche Reaktionsführung notwendigen abhängigen Größen wie die Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit und gegebenenfalls der Druck des durchströmenden Gases festgelegt werden. Die Apparatur zur Durchführung der genannten Versuche wird an anderer Stelle in dieser Schrift beschrieben. Diejenigen nach der im vorstehenden beschriebenen Methode ermittelten Parameter, die auch in einer kontinuierlich arbeitenden Anlage leicht gemessen und geregelt werden können und über die die Einstellung und Aufrechterhaltung des gewünschten Temperaturprofils in der Stoffbahn bewirkt wird, werden sodann auf die Produktionsanlage übertragen. Die Überwachung und Feinregelung der Temperatur der Stoffbahn in dieser Anlage kann dann, falls das erforderlich sein sollte, beispielsweise durch Messung der Temperaturdifferenz von anströmendem zu aus der Stoffbahn austretendem Gas oder bei dünnen Stoffbahnen durch Messung der Oberflächentemperatur der Stoffbahn geschehen. Der Temperaturverlauf während der Stabilisierung kann nach Beginn der an der Stabilisierung beteiligten Reaktionen isotherm, von einem bestimmten Temperaturniveau ausgehend abfallend oder von einem solchen Temperaturniveau ausgehend ansteigend gesteuert werden. Wo dies notwendig ist, können auch Kombinationen der drei genannten Typen von Temperaturverläufen angewendet werden.

Ein wichtiger, besonders die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinflussender Parameter ist die für die Stabilisierungsreaktion benötigte Zeit. Natürlich wird immer angestrebt werden, diese Reaktion in möglichst kurzer Zeit durchzuführen. Da die erzeugten stabilisierten Stoffbahnen in Abhängigkeit von ihrem späteren Verwendungszweck bestimmte Materialkennwerte haben müssen und diese wie später gezeigt werden wird, stark von den Stabilisierungsbedingungen abhängen, kann in vielen Fällen nicht mit der kürzest möglichen Zeit, d.h. mit der höchst möglichen Temperatur gefahren werden. Es muß eine optimierende Abstimmung zwischen den Qualitätserfordernissen, dem Temperaturverlauf und der für die Stabilisierungsreaktion benötigten Zeit vorgenommen werden.

Nach dem Verfahren können die unterschiedlichsten unter Verwendung von PAN-Fasern hergestellten Arten von mehrdimensionalen flächigen Gebilden stabilisiert werden. Die Unterschiede beziehen sich dabei neben der Dicke der flächigen Gebilde - es können Gewebe oder Vliese mit einer Dicke im Bereich von Zehntelmillimetern bis zu Filzen im Bereich von 10 cm und darüber stabilisiert werden - auch auf die stoffliche Zusammensetzung - reines PAN oder PAN mit Copolymeren oder Zusätzen - die Art der Herstellung der Fasern und Garne - beispielsweise aus Stapelfasern oder aus Filamenten hergestellte Garne - oder auf die Art der Herstellung des mehrdimensionalen flächigen Gebildes und damit die Faseranordnung und die Dichte oder Packung der Fasern in dem Gebilde wie Weben, Stricken, Knüpfen, Wir-

ken, Verfilzen, Wirrlagen bilden. Verallgemeinert betrachtet, können alle aus PAN-Fasern aufgebauten mehrdimensionalen flächigen Gebilde thermisch stabilisiert werden, die von Gas durchströmbar sind.

Jede der Qualitäten von flächigen Gebilden hat eine eigene Stabilisierungscharakteristik und entsprechend muß für jede dieser Qualitäten die Fahrweise durch Versuche festgelegt werden. Die Notwendigkeit für diese Vorgehensweise soll durch folgende Beispiele verdeutlicht werden: Eine Stoffbahn, beispielsweise ein Filz, in dem die Fasern sehr dicht nebeneinander angeordnet sind, weist bei den während der Stabilisierung ablaufenden Reaktionen eine hohe Energiedichte auf, ihr Wärmedämmvermögen ist sehr gut und sie ist vergleichsweise schlecht durchströmbar. Eine zu schnelle Fahrweise bei zu hohen Temperaturen würde hier zu Schäden an der Stoffbahn bis zum Durchgehen der Reaktion führen. Eine dem ersten Anschein nach zwar locker aber aus sehr dicken Fasern oder aus Faserbündeln aufgebaute Stoffbahn, beispielsweise ein Gewebe, Gelege oder Gestrick muß ebenfalls relativ langsam und bei nicht zu hohen Temperaturen stabilisiert werden, da hier trotz guter Möglichkeiten zum Wärmean- und Abtransport durch das strömende Gas ein Überhitzen des Inneren der Fasern oder Faserbündel vermieden werden muß und die Stabilisierungsreaktionen wegen ihres diffusionskontrollierten Ablaufs eine bestimmte Zeit benötigen. Verhältnismäßig unproblematisch ist dagegen eine dünne Stoffbahn von lockerem Faseraufbau aus dünnen Fäden, die bei vergleichsweise hoher Temperatur in kurzer Zeit stabilisiert werden kann. Die Angabe einer bevorzugten Fahrweise ist in Anbetracht der vorstehenden Ausführungen schwierig. Wegen der Bedeutung der Erfindung für hohe Massendurchsätze an Stoffbahnen ist jedoch immer die Verfahrensweise die bevorzugte, die bei Einhaltung bestimmter Qualitätskriterien für die Stoffbahn die kürzeste Zeit für die thermische Stabilisierung aufweist.

Statt mit einem Gas oder mit einem einheitlich zusammengesetzten Gasgemisch kann das Stabilisieren auch mit Gasgemischen durchgeführt werden, deren Zusammensetzung sich während der Stabilisierungsreaktion ändert oder es wird für einen Teil der Reaktion ein inertes Gas, beispielsweise Stickstoff oder Argon und für den anderen Teil das ein Oxidationsmittel enthaltende Gas verwendet. Man kann auf diese Weise z.B. den Ablauf der an der Stabilisierung beteiligten Reaktionen gegeneinander verzögern, indem unter Inertgas zunächst die Dehydrierungs- und Oxidationsreaktionen und damit deren Anteile an der Reaktionsenthalpie in den Fasern unterdrückt und diese Reaktionen in der zweiten Stufe unter oxidierenden Bedingungen nachgeholt werden. Im umgekehrten Fall kann man die Fasern unter oxidierenden Bedingungen zunächst mit Sauerstoff voroxidieren und beladen und die Reaktionen dann unter Inertgas in der vorgesehenen Weise zu Ende führen.

Der Temperaturbereich, innerhalb dessen das Stabilisieren im allgemeinen durchgeführt wird, liegt zwischen 180 und 320, vorzugsweise zwischen 220 und 260 °C, wobei diese Temperaturen als die Temperaturen, die das die Stoffbahn durchströmende Gas auf der Anströmseite hat, definiert sind. Die Temperaturen der Einzelfasern in der Stoffbahn können bei Anwendung der vorgegebenen Gastemperaturen und ordnungsgemäßem Reaktionsablauf bis maximal 10 K über den Temperaturen des anströmenden Gases liegen. Je nach textilem Aufbau der Stoffbahn, Abmessungen sowie der Gestalt und stofflichen Zusammensetzung der Fasern der Stoffbahn wird die Stabilisierung innerhalb eines Zeitraumes im Bereich von 0,5 und 10 Stunden, vorzugsweise von 0,5 bis 6 Stunden durchgeführt. Natürlich kann die Stabilisierung auch mit wesentlich längeren Zeiten vorgenommen werden, jedoch wird das Verfahren dann zunehmend unwirtschaftlich und das flächige Gebilde kann bzw. dessen Fasern können, z.B. durch zu hohe Sauerstoffaufnahme, Qualitätseinbußen erleiden.

Für den Ablauf der einen wesentlichen Bestandteil des Stabilisierungsprozesses bildenden Dehydrierungsreaktion des PAN-Polymeren ist das Vorhandensein von Sauerstoff erforderlich. Als Sauerstoffdonatoren kommen alle Sauerstoff abgebenden, in Gas- oder Dampfform überführbaren Substanzen, besonders aber molekularer Sauerstoff, Ozon, Schwefeltrioxid, Stickstoffdioxid bzw. Distickstofftetroxid, Distickstoffmonoxid oder Lachgas und Stickstoffmonoxid in Frage. Diese Substanzen werden im allgemeinen auch in den Fällen wo dies möglich wäre, nicht in reiner Form, sondern in Mischung mit einem inerten Trägergas angewandt. Der Anteil der aus Sauerstoff bestehenden oder Sauerstoff enthaltenden Substanzen liegt dabei bevorzugt bei 20 Volumenprozent, bezogen auf die Gasmischung gleich 100 %. Die besonders bevorzugt angewandte Gasmischung ist Luft.

An den Stabilisierungsprozeß können sich zur Weiterverarbeitung der mehrdimensionalen flächigen Gebilde als zusätzliche, nachgeschaltete Verfahrensschritte das Teilcarbonisieren, das Carbonisieren und das Graphitieren anschließen. Dazu kann eine oder es können mehrere dieser zusätzlichen Verfahrensschritte in Anlagen durchgeführt werden, die an die Oxidationsanlage gekoppelt oder die Teil dieser Anlage sind. Das Teilcarbonisieren wird in an sich bekannter Weise im Temperaturbereich von 320 bis 800 °C, vorzugsweise von 500 bis 700 °C in inerte Atmosphäre durchgeführt. Bei diesem Verfahrensschritt, der auch kontinuierlich durchgeführt werden kann, wird der Kohlenstoffgehalt der Stoffbahnen durch Abgabe von Wasserstoff, Sauerstoff und Heteroatomen, insbesondere von Stickstoff, weiter erhöht und der Vernetzungsgrad des Kohlenstoffgerüsts in den Filamenten vergrößert. Parallel dazu steigen Flammfestigkeit, Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit an, wobei die Biegsamkeit der Fasern in der Stoffbahn weitgehend erhalten bleibt. Teilcarbonisierte Stoffbahnen können beispielsweise für flammhemmende Textilien, isolierende Auskleidungen, als Filtermaterial oder für die Herstellung von Verbundmaterialien verwendet werden.

Auf das Teilcarbonisieren kann das Carbonisieren folgen, das in inerte Atmosphäre im Temperaturbereich von 800 bis 1800 °C, vorzugsweise von 800 bis 1400 °C durchgeführt wird. Bei diesem Prozeß, der auch kontinuierlich durchgeführt werden kann, werden die das mehrdimensionale flächige Gebilde bildenden Fasern vollständig in Kohlenstoff

umgewandelt. Solche mehrdimensionalen flächigen Gebilde sind unter Schutzgas bis zu höchsten Temperaturen einsetzbar. Sie sind hervorragend korrosionsbeständig und haben einen vergleichsweise hohen elektrischen Widerstand. Deshalb können sie beispielsweise als Filtermaterial oder als Substratmaterial für katalytische oder elektrochemische Anwendungen eingesetzt werden. So hergestellte Filze können z.B. wegen ihrer wärmedämmenden Eigenschaften auch als Hochtemperaturisolierstoff in nicht oxidierender Atmosphäre verwendet werden. Hauptanwendungsgebiet carbonisierter Stoffbahnen ist jedoch die Herstellung von Verbundwerkstoffen, insbesondere von Verbundwerkstoffen mit Kunstharz- oder Kohlenstoffmatrix.

Die letzte thermische Veredelungsstufe, der die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten mehrdimensionalen flächigen Gebilde unterworfen werden können, ist das Graphitieren, das in inerter Atmosphäre im Temperaturbereich von 1800 bis ca. 3000 °C, vorzugsweise im Bereich oberhalb von 2000 °C durchgeführt wird. Auch dieser Verfahrensschritt ist kontinuierlich, beispielsweise mit einer Anlage gemäß DE-Gebrauchsmuster 72 31 623 durchführbar.

Jedes der nach einem der beschriebenen Verfahren hergestellten mehrdimensionalen flächigen Gebilde ist für die Herstellung von Verbundmaterialien der unterschiedlichsten Art geeignet. Durch Auswahl der jeweils geeigneten Stoffbahn- Matrixkombination können in Verbindung mit entsprechenden Weiterverarbeitungs- und/oder Veredelungsschritten wie beispielsweise Carbonisieren, Graphitieren, Imprägnieren, Beschichten, Silicieren oder Aktivieren für eine Vielzahl von Anwendungen gezielt Werkstoffe hergestellt werden.

Das beschriebene Verfahren hat folgende Vorteile:

- Bei der Herstellung von aus thermisch stabilisierten Fasern auf Basis PAN bestehenden mehrdimensionalen flächigen Gebilden fällt der bisher notwendige Umweg, zuerst PAN-Fasern thermisch zu stabilisieren und dann diese thermisch stabilisierten Fasern, die im Vergleich zu den nicht stabilisierten Fasern aus PAN wesentlich steifer und damit mechanisch empfindlicher und textil schwerer verarbeitbar sind, zu Stoffbahnen zu verarbeiten, nunmehr weg. Dieser Vorteil ist besonders dort groß, wo die Fasern, wie dies beispielsweise bei der Herstellung von Filzen geschieht, zur Weiterverarbeitung gekräuselt oder/und zu Stapelfasern verarbeitet werden müssen, ehe daraus Stoffbahnen hergestellt werden. Stoffbahnen aus PAN-Fasern können jetzt direkt thermisch stabilisiert werden. Bei dieser Verfahrensweise ist es von Vorteil, daß die Herstellung von mehrdimensionalen flächigen Gebilden aus PAN-Fasern unproblematisch ist und letztere deshalb in einer Vielzahl von Qualitäten kommerziell verfügbar sind.
- Das Verfahren kann kontinuierlich durchgeführt werden. Dadurch ist es möglich, bezüglich der Verteilung ihrer Stoffeigenschaften gleichmäßigere und damit qualitativ bessere thermisch stabilisierte Stoffbahnen auf Basis PAN wirtschaftlicher herzustellen.
- Als Folge der gleichmäßigeren Verteilung der Stoffeigenschaften ergeben sich bei der Weiterverarbeitung der Stoffbahnen, insbesondere beim Teilcarbonisieren, Carbonisieren und Graphitieren Verarbeitungsvorteile. Die nach diesen Verarbeitungsstufen erhaltenen Stoffbahnen haben ebenfalls eine bessere Qualität.

Im folgenden wird zunächst die Apparatur zum Ermitteln der Parameter, mit denen das Verfahren bei kontinuierlicher Fahrweise gesteuert wird und danach die Anlage zum kontinuierlichen thermischen Stabilisieren von mehrdimensionalen flächigen Gebilden auf Basis von PAN-Fasern beispielhaft beschrieben.

Fig. 1 zeigt in schematischer Wiedergabe ein aus zwei Teilrohren 1, 1' bestehendes Strömungsrohr mit einem Innendurchmesser von beispielsweise 12 cm aus einem temperatur- und temperaturwechselbeständigen Gerätéglass (Duran). Jedes der Teilrohre 1, 1' hat an der der Mitte des Strömungsrohres zugewandten Seite einen Flansch 2, 2', mit Hilfe dessen die zwei Teilrohre 1, 1' mit bekannten Mitteln zum Strömungsrohr zusammengespant worden sind. Als Abdichtung ist zwischen die Flansche 2, 2' eine Graphit- oder eine temperaturbeständige PTFE-Dichtung 3 eingespannt. Am anderen Ende der Teilrohre 1, 1' befindet sich die nicht näher dargestellte Zu- 4 (Teilrohr 1) bzw. Abführung 5 (Teilrohr 1') für das das Rohr durchströmende Gas. Auf der Seite der Gaszuführung befindet sich zusätzlich eine nur schematisch wiedergegebene Förder- 17, Heiz- 6 und Regelvorrichtung für den Gasstrom. In der Mitte des Strömungsrohres ist eine Scheibe 7 aus der zu testenden Stoffbahn zusammen mit einem vergleichsweise grobmaschigen Netz 8 aus dünnem Draht aus Chrom-Nickel-Stahl (Maschenweite 3 bis 5 mm, Drahtstärke ca. 0,2 mm) unter Zwischenlegung zweier Ringe aus im Handel verfügbarem flexiblem Graphit im Flanschbereich zwischen den Flanschen 2, 2' eingespannt. Das Drahtnetz 8 unterstützt die Stoffbahn 7 und verhindert deren Durchbiegen bei höheren Strömungsdrücken. Zum gleichmäßigen Verteilen des am Eingang 4 in das Teilrohr 1 eintretenden Gases über den Querschnitt des Strömungsrohres ist im ersten Drittel des Teilrohres 1 eine Lochplatte 9 angebracht. Zur Messung der Werte für die Temperatur, die Strömungsgeschwindigkeit und den Gasdruck sind im Strömungsrohr folgende Meßstellen untergebracht:

- Zwei Stellen zum Messen der Strömungsgeschwindigkeit im Anströmbereich in Teilrohr 1, in Rohrmitte 10 und in Wandnähe 10',

- zwei Stellen zum Messen der Temperatur im Anströmbereich in Teilrohr 1, in Rohrmitte 11 und in Wandnähe 11',
- eine Stelle zum Messen des Gasdrucks 12 im Anströmbereich,
- 5 - zwei Stellen zum Messen der Temperatur in der, bzw. direkt an der Stoffbahn, in der Mitte 13 und im Randbereich 13',
- eine Stelle zum Messen des Gasdrucks 14 im Abströmbereich hinter der Stoffbahn,
- 10 - zwei Stellen zum Messen der Temperatur im Abströmbereich, in Rohrmitte 15 und in Wandnähe 15',
- eine Stelle zum Messen der Strömungsgeschwindigkeit 16 im Abströmbereich.

Am Ende des Ausströmbereichs der Apparatur befindet sich nach einer nicht dargestellten Gaskühlstrecke ein drehzahlregelbarer Ventilator 17' durch den zur Verbesserung der Durchströmung der Stoffbahn im Abströmbereich gezielt ein Differenzdruck zum Druck im Anströmbereich eingeregelt werden kann.

Fig. 2 gibt in schematischer, nicht maßstabgetreuer Darstellung eine Anlage zum kontinuierlichen thermischen Stabilisieren von mehrdimensionalen flächigen Gebilden auf Basis von PAN-Fasern wieder. Eine Stoffbahn 18 wird von einer auf einer Abwickleinheit 19 befindlichen Bahnrolle 20 abgewickelt, auf einem Gitterrost 21, vorzugsweise einem Drahtgitterrost aus dünnen Drähten und mit Maschen von großer lichter Weite durch einen aus mindestens einer räumlichen Abteilung 22 bestehenden Ofen 23, in dem die Bedingungen für die thermische Stabilisierung aufrechterhalten werden, transportiert und nach dem Verlassen des Ofens 23 auf einer Aufwickelvorrichtung 24 aufgewickelt. Zweckmäßigerweise wird der Gitterrost 21 synchron mit der Stoffbahn 18 durch den Ofen 23 bewegt. Er läuft dazu als Endlosband mit Hilfe von angetriebenen Rollen 25, 25' um. Hierbei kann auch nach einem anderen bekannten Verfahren vorgegangen werden. Beim Durchlaufen des Ofens 23, das während einer bestimmten vorgegebenen Zeit geschieht, wird die Stoffbahn 18 von einer bestimmten, auf die jeweilige Stabilisierungsaufgabe abgestimmten Menge Gas, das eine vorgegebene Zusammensetzung und Temperatur hat, durchströmt. Zur Kontrolle und zur Regelung der Temperatur- und Strömungsverhältnisse im Ofen 23 sind im Anströmbereich oberhalb der Stoffbahn 18 und im Abströmbereich unterhalb der Stoffbahn Meßstellen für die Temperatur (T), für den Gasdruck (p) und für die Strömungsgeschwindigkeit (v) installiert. Über entsprechend geschaltete Regelkreise werden mittels der an diesen Stellen gemessenen Werte die Heizungen 26 zum Temperieren des anströmenden Gases, die Ventilatoren 27 im Anströmbereich für die Erzeugung der gewünschten Gasströmung und die Ventilatoren 28 im Abströmbereich für den Abtransport der Gase aus dem Abströmbereich und für die Aufrechterhaltung des für eine effektive Durchströmung der Stoffbahn 18 notwendigen Differenzdrucks gesteuert. Zum Erzeugen einer über den Querschnitt der jeweiligen Abteilung 22, 22', 22'', 22''' des Ofens 23 gleichmäßigen Gasströmung sind Gitter oder Lochbleche 32 vorgesehen. Bei thermischen Stabilisierungen, die unkritisch sind, beispielsweise bei dünneren, leicht durchströmbaren Stoffbahnen, können die Ventilatoren 28 im Abströmbereich auch entfallen. Die Messung der Gastemperaturen im Anström- und im Abströmbereich dient zur Kontrolle der Temperaturverhältnisse in der Stoffbahn und läßt wichtige Rückschlüsse auf den korrekten Reaktionsverlauf und die Qualität der Stoffbahn zu. Bei isothermer Fahrweise mit einem Gas konstanter Zusammensetzung kann die Unterteilung des Ofens 23 in Abteilungen 22, 22', 22'', 22''' entfallen. Wenn jedoch die Stabilisierungsreaktion unter Anwendung bestimmter Temperaturgradienten oder mit Gasen unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt werden soll, muß der Ofen in Abteilungen 22 unterteilt sein, in denen die Verfahrensparameter unabhängig von denen anderer Abteilungen 22 geregelt werden können. Die Anzahl von vier Abteilungen 22, 22', 22'', 22''' ist hier nur beispielhaft angegeben worden. Je nach verfahrenstechnischen Erfordernissen kann die Anlage auch weniger oder mehr Abteilungen 22 enthalten. Da die Stoffbahn 18 stets mit konstanter Geschwindigkeit durch den Ofen bewegt wird, muß die Verweilzeit der Stoffbahn 18 in den einzelnen Abteilungen 22 durch die Erstreckung, d.h. Breite der Abteilungen 22 in Fortbewegungsrichtung der Stoffbahn 18 geregelt werden. Vermischungen der Gasströme benachbarter, auf gleiche Druckniveaus eingeregelter Kammern 22 werden neben einem Herabreichen der Trennwände der Abteilungen 22 bis dicht über die Stoffbahn durch Aufrechterhalten eines im Vergleich zum Druck in den Anströmkammern leichten Unterdruckes in den Abströmkammern vermieden. Die Gasdrücke in den Anströmkammern sollten nicht zu stark voneinander differieren. Eventuell am Ofenein- 29 oder -Ausgang 30 austretende Gase werden in dort befindlichen Schleusenkästen 31, 31' aufgefangen und abgesaugt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen, die in Form von Versuchsübersichten in den Tabellen 1, 2 und 3 wiedergegeben sind, weiter erläutert.

Alle Versuche zum thermischen Stabilisieren wurden entweder mit käuflichen Filzen, die aus PAN-Fasern Dolanit® 10 hergestellt worden waren oder mit aus PAN-Fasern auf Basis Dolan® 25 bzw. Dolanit® 12 hergestellten Geweben in einer Technikumsapparatur gemäß Abbildung 1 mit Luft als strömendem Gas durchgeführt. Die so erhaltenen thermisch stabilisierten mehrdimensionalen flächigen Gebilde wurden nachfolgend unter einheitlichen inerten Bedingungen in einem Schachtofen mit einem maximalen Temperaturgradienten von 10 K/h während 5 Tagen carbonisiert. In

den Tabellen 1, 2 und 3 sind oben die das Ausgangsmaterial (PAN-Filz oder PAN-Gewebe) kennzeichnenden Daten, danach die Temperatur-/Zeitbedingungen, unter denen die thermische Stabilisierung durchgeführt wurde und dann einige kennzeichnende Daten für die thermisch stabilisierten flächigen Gebilde verzeichnet. Es schließen sich Angaben über Versuche an, die zeigen, daß die nach dem Verfahren thermisch stabilisierten mehrdimensionalen flächigen Gebilde durch nachgeschaltete Verfahrensschritte, beispielsweise durch Carbonisieren, weiterveredelt werden können.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß Stoffbahnen unterschiedlicher Qualitäten auf Basis PAN unter Anwendung unterschiedlicher Verfahrensbedingungen nach dem im vorstehenden beschriebenen Verfahren thermisch stabilisiert werden können. Den Versuchsergebnissen ist weiter zu entnehmen, daß durch Wahl der Verfahrensbedingungen beim thermischen Stabilisieren die Eigenschaften der produzierten, stabilisierten Stoffbahnen beeinflußt werden können. Dies beweist, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nach Durchführung einfacher Vorversuche gezielt aus thermisch behandelten PAN-Fasern bestehende mehrdimensionale flächige Gebilde mit vorgegebenen Eigenschaften hergestellt werden können.

Tabelle 1

Versuchs-Nr.	1	2	3	4
Materialart:				
PAN-Filz Rohzustand				
Dicke ¹⁾ (mm)	10,8	45	14	7
Flächengewicht ²⁾ (g/m ²)	950	3800	800	1000
Volumendichte ³⁾ (g/cm ³)	0,0880	0,0844	0,0571	0,1422
thermische Stabilisierung				
Zeit (h)	6	6	7	4
Temperatur (°C)	223 isotherm	230 isotherm	230 isotherm	244 isotherm
therm.stabilisierter Filz				
Dicke ¹⁾ (mm)	10,0	38	11,3	5,5
Flächengewicht ²⁾ (g/m ²)	1423	5620	1200	1590
Volumendichte ³⁾ (g/cm ³)	0,1423	0,1479	0,1062	0,2890
Dichte ⁴⁾ (g/cm ³)	1,344	1,360	1,390	1,411
carbonisierter Filz				
Carbonisieren, Temp. (°C)	1000	1000	1000	1000
Kohlenstoffausbeute ⁶⁾ (%)	52,1	51,3	52,6	54,5
Dicke ¹⁾ (mm)	8,2	32	10,3	4,9
Flächengewicht ²⁾ (g/m ²)	1011	3985	630	1025
Volumendichte ³⁾ (g/cm ³)	0,1233	0,1245	0,061	0,2092

Verfahrensvorschriften, nach denen die in den Tabellen 1, 2 und 3 angegebenen Werte ermittelt worden sind:

- ¹⁾ Dicke: DIN 53855, Teil 2, Meßfläche 20 cm²
- ²⁾ Flächengewicht: DIN/ISO 536, Meßfläche 100 cm²
- ³⁾ Volumendichte = Dichte des porösen Filzkörpers, errechnet aus ¹⁾ und ²⁾.
- ⁴⁾ Dichte: DIN 29971/DIN 65 569, Teil I
- ⁵⁾ spezifischer elektrischer Widerstand: DIN 51911
- ⁶⁾ Kohlenstoffausbeute: Rückstand eines bis zur Endtemperatur von 1000 °C unter Schutzgas behandelten, thermisch stabilisierten Filzes.

Tabelle 2

Versuchs-Nr.	5	6	7	8
Materialart: PAN-Filz Rohzustand Dicke ¹⁾ (mm) Flächengewicht ²⁾ (g/m ²) Volumendichte ³⁾ (g/cm ³)	7 1000 0,1422	7 1000 0,1422	15 740 0,0493	15 740 0,0493
thermische Stabilisierung Zeit (h) Temperatur (°C)	4 230-240 steigend	2 230-240 steigend	2 260-245 fallend	2 250-245 fallend
therm.stabilisierter Filz Dicke ¹⁾ (mm) Flächengewicht ²⁾ (g/m ²) Volumendichte ³⁾ (g/cm ³) Dichte ⁴⁾ (g/cm ³)	5,5 1500 0,2727 1,386	6,0 1395 0,2325 1,302	13 1150 0,089 1,380	13,6 1090 0,080 1,332
carbonisierter Filz Carbonisieren, Temp. (°C) Kohlenstoffausbeute ⁶⁾ (%) Dicke ¹⁾ (mm) Flächengewicht ²⁾ (g/m ²) Volumendichte ³⁾ (g/cm ³)	1000 54,2 4,8 1027 0,2140	1000 49,4 4,3 1070 0,2498	1000 51,7 9,5 820 0,086	1000 50,2 9 925 0,103

Tabelle 3

Versuchs-Nr.	9	10
Materialart: PAN-Gewebe aus Stapelfaser- garn (Stapelfasern: Länge 40 mm, 1,7 dtex) PAN - Type Flächengewicht ²⁾ (g/m ²) Dichte ⁶⁾ (g/cm ³)	Dolan 25 290 1,18	Dolanit 12 120 1,18
thermische Stabilisierung Zeit (h) Temperatur (°C)	6 235 isotherm	4 245 isotherm
therm.stabilisiertes Gewebe Flächengewicht ²⁾ (g/m ²) Dichte ⁶⁾ (g/cm ³)	400 1,37	170 1,395
carbonisiertes Gewebe Carbonisierungstemperatur (°C) Kohlenstoffausbeute ⁶⁾ (%) Flächengewicht ²⁾ (g/m ²)	1000 50,5 305	1000 53,9 132

Bezugszeichenliste

1, 1'	Teilrohre aus Glas
2, 2'	Flansche an 1, 1'
3	Dichtung
4	Gaszuführung
5	Gasabführung
6	Heiz- und Regelvorrichtung (schematisch)
7	Scheibe aus mehrdimensionalem flächigen Fasergebilde
8	Drahtnetz
9	Lochplatte
10, 10'	Stellen zum Messen der Strömungsgeschwindigkeit im Anströmbereich
11, 11'	Temperaturmeßstellen im Anströmbereich
12	Gasdruckmeßstelle im Anströmbereich
13, 13'	Temperaturmeßstellen im mehrdimensionalen flächigen Fasergebilde
14	Gasdruckmeßstelle im Abströmbereich
15, 15'	Temperaturmeßstellen im Abströmbereich
16	Stelle zum Messen der Strömungsgeschwindigkeit im Abströmbereich
17	drehzahl geregelter Ventilator im Abströmbereich

17'	drehzahl geregelter Ventilator im Anströmbereich
18	Bahn aus dem mehrdimensionalen flächigen Fasergebilde
19	Abwickleinheit
20	Rolle aus dem mehrdimensionalen flächigen Fasergebilde
5 21	Gitterrost
22, 22', 22'', 22'''	Abteilungen des Ofens
23	Ofen
24	Aufwickelvorrichtung
25, 25'	Rollen für den Umlauf des Tragrostes
10 26, 26', 26'', 26'''	Heizungen für das Gas
27, 27', 27'', 27'''	Ventilatoren im Anströmbereich
28, 28', 28'', 28'''	Ventilatoren im Abströmbereich
29	Ofeneingang
30	Ofenausgang,
15 31, 31'	Schleusenkästen an 29 und 30
32, 32', 32'', 32'''	Gitter zum Vergleichmäßigen des Gasstromes

Patentansprüche

- 20 1. Verfahren zum Herstellen eines aus Kohlenstoff oder überwiegend aus Kohlenstoff bestehenden, aus Fasern aufgebauten mehrdimensionalen flächigen Gebildes aus einem aus Polyacrylnitril oder im wesentlichen aus Polyacrylnitril bestehenden Ausgangsmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß
25 das aus Fasern aus Polyacrylnitril oder im wesentlichen aus Polyacrylnitril bestehende mehrdimensionale flächige Gebilde zum Überführen in die nicht schmelzbare, nicht carbonisierte Form unter Erhalt seiner textilen Struktur mit einem auf Temperaturen im Bereich von 180 bis 320 °C erhitzten, eine Sauerstoff abgebende Substanz enthaltenden Gas während einer Zeit von wenigstens 0,5 und höchstens 10 Stunden durchströmt wird, wobei die das flächige Gebilde durchströmende Gasmenge so geregelt ist, daß einerseits in dem flächigen Gebilde stets die Temperaturen aufrechterhalten werden, die für den Ablauf der thermischen Stabilisierung der Polyacrylnitril- oder
30 im wesentlichen aus Polyacrylnitril bestehenden Fasern notwendigen chemischen Reaktionen erforderlich sind und andererseits eine schädliche Überhitzung dieser Fasern in dem flächigen Gebilde nicht eintritt.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
35 zum Durchströmen des aus Fasern aufgebauten mehrdimensionalen flächigen Gebildes ein ein Oxidationsmittel aus der Gruppe Sauerstoff, Ozon, SO₃, NO₂, N₂O, NO enthaltendes Gas verwendet wird.
3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zum Überführen des aus dem organischen Polymeren bestehenden mehrdimensionalen flächigen Gebildes in die nicht schmelzbare, nicht carbonisierte Form Luft als Oxidationsmittel verwendet wird.
40
4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß
45 das aus dem organischen Polymeren bestehende mehrdimensionale flächige Gebilde zum Überführen in die nicht schmelzbare, nicht carbonisierte Form zuerst mit einem auf Temperaturen im Bereich von 180 bis 320 °C erhitzten, inerten Gas und danach mit einem ein Oxidationsmittel enthaltenden Gas, das Temperaturen im Bereich von 180 bis 320 °C aufweist, durchströmt wird.
- 50 5. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß
das aus dem organischen Polymeren bestehende mehrdimensionale flächige Gebilde zum Überführen in die nicht schmelzbare, nicht carbonisierte Form zuerst mit einem auf Temperaturen im Bereich von 180 bis 320 °C erhitzten, ein Oxidationsmittel enthaltenden Gas und danach mit einem inerten Gas, das Temperaturen im Bereich von 180
55 bis 320 °C aufweist, durchströmt wird.
6. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
das aus dem organischen Polymeren bestehende mehrdimensionale flächige Gebilde beim Überführen in die nicht

schmelzbare, nicht carbonisierte Form mit mindestens einem Gas durchströmt wird, das Temperaturen im Bereich von 220 bis 260 °C aufweist.

- 5 7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß
das aus dem organischen Polymeren bestehende mehrdimensionale flächige Gebilde beim Überführen in die nicht
schmelzbare, nicht carbonisierte Form während eines Zeitraumes im Bereich von 0,5 bis 6 Stunden mit minde-
stens einem auf Temperaturen im Bereich von 180 bis 320 °C erhitzten Gas durchströmt wird.
- 10 8. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß
es kontinuierlich durchgeführt wird.
- 15 9. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß
das in die nicht schmelzbare, nicht carbonisierte Form überführte mehrdimensionale flächige Gebilde zusätzlich
bei Temperaturen im Bereich von 320 bis 800 °C unter nicht oxidierenden Bedingungen teilcarbonisiert wird.
- 20 10. Verfahren nach Patentanspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, daß
das in die nicht schmelzbare, nicht carbonisierte Form überführte mehrdimensionale flächige Gebilde bei Tempe-
raturen im Bereich von 500 bis 700 °C teilcarbonisiert wird.
- 25 11. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß
das in die nicht schmelzbare, nicht carbonisierte Form überführte mehrdimensionale flächige Gebilde nach Durch-
laufen des Temperaturbereichs von 320 bis 800 °C zusätzlich im Temperaturbereich von 800 bis 1800 °C carboni-
siert wird.
- 30 12. Verfahren nach Patentanspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Carbonisieren im Temperaturbereich von 800 bis 1400 °C durchgeführt wird
- 35 13. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß
als mehrdimensionales flächiges Gebilde eine nach einem Web-, Strick- oder Wirkverfahren hergestellte Stoffbahn
verwendet wird.
- 40 14. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß
als mehrdimensionales flächiges Gebilde ein Vlies oder ein Filz verwendet wird.
- 45 15. Aus Kohlenstoff oder überwiegend aus Kohlenstoff bestehendes aus Fasern aufgebautes mehrdimensionales flä-
chiges Gebilde,
dadurch gekennzeichnet, daß
es nach einem der Verfahren gemäß den Patentansprüchen 1 bis 13 hergestellt worden ist.
- 50 16. Vorrichtung zum kontinuierlichen thermischen Behandeln von aus Fasern aus Polyacrylnitril oder im wesentlichen
aus Polyacrylnitril bestehenden mehrdimensionalen flächigen Gebilden (18) mit einer
Ab- (19) und Aufwickelvorrichtung (24),
einer zwischen der Ab- (19) und der Aufwickelvorrichtung (24) angeordneten gasdurchlässigen Transportbahn (21)
für ein aus Fasern bestehendes mehrdimensionales flächiges Gebilde (18)
und
einem um einen Teil der Transportbahn (21) für das aus Fasern bestehende mehrdimensionale flächige Gebilde
55 (18) angeordneten Ofen (23), durch den das aus Fasern bestehende mehrdimensionale flächige Gebilde (18) auf
der Transportbahn (21) transportiert werden kann,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Ofen (23) mindestens eine kammerartige Abteilung (22) aufweist, durch die das aus Fasern bestehende mehr-
dimensionale flächige Gebilde (18) transportiert werden kann,

daß Vorrichtungen (27) vorhanden sind, mittels derer Gase durch die mindestens eine kammerartige Abteilung (22) gefördert werden können,

daß Vorrichtungen (26) vorhanden sind, mittels derer die die mindestens eine kammerartige Abteilung (22) durchströmenden Gase geregelt geheizt werden können,

daß die mindestens eine kammerartige Abteilung (22) so ausgerüstet ist (32), daß die temperierten Gase möglichst gleichmäßig in Richtung des aus Fasern bestehenden mehrdimensionalen flächigen Gebildes (18) strömen und dieses durchströmen,

daß, in Richtung der Gasströmung gesehen, hinter dem aus Fasern bestehenden mehrdimensionalen flächigen Gebilde (18) Vorrichtungen (28) für das Abführen oder Absaugen der Gase vorhanden sind, die das aus Fasern bestehende mehrdimensionale flächige Gebilde (18) durchströmt haben,

und daß, in Richtung der Gasströmung gesehen, mindestens vor dem aus Fasern bestehenden mehrdimensionalen flächigen Gebilde (18) in der mindestens einen Kammer (22) Vorrichtungen (T, p, v) zum Messen und Regeln der Gastemperatur und des Strömungszustandes des Gases vorhanden sind, die die Temperatur oder/und die Gasströmung des strömenden Gases in der mindestens einen kammerartigen Abteilung (22) auf bestimmte, vorgegebene Werte einregelt.

17. Vorrichtung nach Patentanspruch 16,

dadurch gekennzeichnet, daß

in Richtung der Gasströmung gesehen, vor und nach dem aus Fasern bestehenden mehrdimensionalen flächigen Gebilde (18) in der mindestens einen kammerartigen Abteilung (22) Vorrichtungen (T, p, v) zum Messen und Regeln der Gastemperatur und des Strömungszustandes des Gases vorhanden sind.

18. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 16 und 17,

dadurch gekennzeichnet, daß

zum Überwachen und Regeln des Strömungszustandes des Gases Meß- und Regelvorrichtungen für den Gasdruck (p) und die Gasgeschwindigkeit (v) vorhanden sind.

Fig. 1

