

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

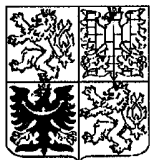
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3735-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09. 03. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **19.03.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/97105038**

(33) Země priority: **RU**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12. 05. 99**
(Věstník č. 5/99)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/04561**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/41488**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 04 B 35/83

(71) Přihlášovatel:

ALLIEDSIGNAL INC., Morristown, NJ, US;

(72) Původce:

Penkov Igor Alexandrovich, Moskva, RU;

Kostikov Valery Ivanovich, Moskva, RU;

Kulakov Innokentii Viktorovich, Moskva, RU;

Demin Alexandr Viktorovich, Moskva, RU;

(74) Zástupce:

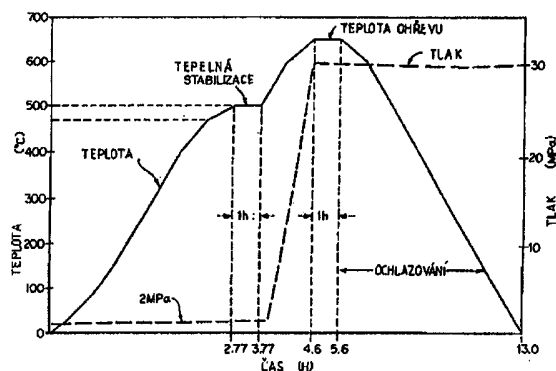
Jirotková Ivana Ing., Nad Štolou 12, Praha
7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob rychlé výroby vláknitých
předlisků**

(57) Anotace:

Způsob termomechanického lisování /"TMP"/ pro rychlé získání kompozitních předlisků s vysokou hustotou uhlík/uhlík /1,2 g/cm³ nebo vyšší/ z uhlíkových vláken, včetně uhlíkových vláken na bázi PAN, a průmyslových dehtů nebo ropných asfaltů /včetně syntetických derivátů/, které mají teplotu tavení m.p.=80 až 350°C. Syrové předlisky mohou být připtaveny ze směsi uhlíkových vláken a dehtu, a získaná směs je formována do válcovitého tvaru syrového předlisku. Surový předlisek je vložen do kovové formy, kde je zahříván, stabilizován, stlačován po určité časové období a chlazen.



CZ 3735-98 A3

21.01.99

Způsob rychlé výroby vláknitých předlisků

Oblast techniky:

Předložený vynález se týká obecně rychlé výroby kompozitů s velkou hustotou uhlík-uhlík nebo předlisků, které se používají pro třecí materiály a pro systémy tepelného vedení v automobilových, leteckých a kosmických aplikacích.

Dosavadní stav techniky:

Jednou z cest ke zlepšení efektivnosti výroby uhlík-uhlík kompozitních materiálů je vývoj postupů, které využívají výhod prekurzorů dehtových matic. Hlavní výhody dehtových matic spočívají v jejich vysokém obsahu uhlíku (90 % a více), relativně krátkých zpracovatelských krocích, stejně jako ve specifických vlastnostech materiálu, které vyplývají z jejich vysoké grafitizace, která zajišťuje tepelnou vodivost, hustotu a dobré třecí účinky a opotřebení.

Je velice potřebné rychle poskytnout předlisek nebo kompozit s vysokou hustotou ($1,2 \text{ g/cm}^3$ a výše) před zhuštěním uhlíkových prekurzorů běžnými postupy: usazováním nebo zhuštěním uhlíkových par („CVD“) a také tak zvanou infiltrací uhlíkových par („CVI“), dehtů nebo pryskyřic a jejich kombinací.

Podstata vynálezu:

Předložený vynález předkládá řešení výše uvedeného tím, že poskytuje způsob rychlé výroby uhlík-uhlík kompozitu vyrobeného ze syrového předlisku obsahujícího uhlíková vlákna a alespoň jeden dehet, zahrnujícího kroky:

(a) zahřívání syrového předlisku na teplotu přibližně 450 °C, potom zvyšování teploty menší rychlostí do přibližně 520 °C;

(b) udržování teploty v rozmezí přibližně 450-520 °C po časové období;

(c) lisování předlisku při přibližně 520 °C nebo výše;

(d) zahřívání předlisku v rozmezí 520 °C až 1000 °C, a následné vyrovnávání teploty; a

(e) ochlazení za vzniku kompozitu.

Objevili jsme metodu termomechanického lisování („TMP“) pro rychlé získání uhlík/uhlík kompozitního materiálu použitím jakýchkoliv uhlíkových vláken včetně uhlíkových vláken na bázi polyakrylonitrilu („PAN“) a průmyslového černouhelného dehtu nebo ropných asfaltů (včetně syntetických derivátů), které mají teplotu tání (m.p.) = 80-350 °C. Obecně může být syrový předlisek připraven ze směsi sekaných uhlíkových vláken a dehtu, například směsi připravené z 1 dílu hmotnostního uhlíkových vláken sekaných na délku $L_f=10-50$ mm a 1-3 dílů hmotnostních dehtu. Výsledná směs je slisována za získání válcovitého tvaru syrového předlisku. Syrový předlisek je naplněn do kovové formy, kde je zahříván, lisován, stabilizován a ochlazen.

Popis obrázků na výkresech:

Vynález je dále podrobně popsán s odkazem na obrázky, v nichž:

Obrázek 1 je graf tepelného rozkladu uhelného dehtu ropných asfaltů a směsí;

Obrázek 2 je graf tepelného rozkladu směsi dehtů nízkoteplotních uhlíkových vláken;

Obrázek 3 je graf tepelného rozkladu směsi dehtů a vysokoteplotních uhlíkových vláken;

Obrázek 4 je graf profilu teploty/tlaku/času, používaných v průběhu TMP postupu.

Mezi postupy vedoucími ke zlepšení účinnosti výroby uhlík-uhlík kompozitních materiálů na bázi dehtů jsme zjistili, že s ohledem na požadavky na třecí materiály je výhodně použít metody tepelné stabilizace v kombinaci s nucenou mechanickou kontrakcí nebo lisováním materiálu během pyrolýzy. Vyvinutý postup je označován jako termomechanické lisování („TMP“).

Pro TMP postup byla vybrána dehtová matrice a PAN ztužující vlákna. V současné době mají komerčně dostupné kamenné smoly bod měknutí $T_s = 65-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ resp. $T_s = 135-140\text{ }^{\circ}\text{C}$, a obsah nerozpustný v toluenu (α -frakce) 20-25 % hmotn. resp. 45-54 % hmotn., pro střední resp. vysokoteplotní dehty.

Střední dehty umožňují přípravu vysoce kvalitních „syrových“ těles s nízkým výtěžkem koksu. Vysokoteplotní dehty mají vyšší zbytkový koks kolem 55-60 %, ale jejich použití přináší obtíže, neboť při teplotách 120-280 $^{\circ}\text{C}$ nesmáčejí uhlíkové substráty a takto brání použití běžných postupů při lisování „syrových“ těles.

Proto bylo v zájmu stanovit, zda průmyslový ropný asphalt s $T_s = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ může být v TPM postupech použit. Takové asfalty mají zbytkový koks o něco nižší než vysokoteplotní kamenouhelné smoly, ale značně vyšší než střední dehty a experimentální kamenouhelné smoly s $T_s = 101\text{ }^{\circ}\text{C}$ a obsahem α -frakce 33,6 % hmotn. Bylo zjištěno, že průmyslový ropný asphalt vykazuje lepší schopnost smáčení ve srovnání s vysokoteplotními kamenouhelnými smolami.

Dále, vysokoteplotní ropné asfalty a střední kamenouhelné smoly byly smíseny společným tavením a získaná směs byla studována ve snaze zlepšit smáčecí charakteristiky bez podstatných ztrát výtěžku zbytkového koksu.

Na základě laboratorních výsledků byly připraveny směsi vysokoteplotního ropného asfaltu a středních kamenouhelných smol společným mletím, a teplota měknutí směsí asfaltů byla průměrně 100-110 °C.

Byly zkoumány následující dehty a asfalty a jejich směsi:

1. Dehet stupně „A“ GOST 10200-83, střední kamenouhelná smola, $T_s=74$ °C.
2. Experimentální kamenouhelná smola se zvýšenou teplotou měknutí, $T_s=101$ °C.
3. Dehet stupně „I“ druh 14-6-84-72, vysokoteplotní kamenouhelná smola, $T_s=140$ °C.
4. Dehet stupně „IIHII CB“ druh 48-4807-287-94, vysokoteplotní ropný asfalt, $T_s=140$ °C.
5. Směs dehtů 1 a 4 v poměru 0,5:0,5 laboratorní vzorek
6. Směs dehtů 1 a 4 v poměru 0,3:0,7 laboratorní vzorek
7. Směs dehtů 1 a 4 v poměru 0,45:0,55 průmyslový vzorek
8. Směs dehtů 1 a 3 v poměru 0,5:0,5 laboratorní vzorek.

Složení a vlastnosti dehtů byly charakterizovány pomocí teploty měknutí, výtěžku zbytkového koksu, obsahu frakce nerozpustné v toluenu. Dále byla stanovena distribuce molekulových hmotností, chování při tepelném rozkladu v teplotním rozmezí od 200 do 800 °C a počátek teploty smáčení uhlíkového substrátu (při kontaktním úhlu 90 stupňů). Charakteristiky dehtů jsou uvedeny v tabulce A.

TABULKA A
Složení a vlastnosti dehtů

Číslo dehtů								
Vlastnosti	1	2	3	4	5	6	7	8
Teplota měknutí °C (kroužek a tyč)	74	101	140	140	120	118	110	99
Zbytk. koks %	36,3	48,0	60,0	52,6	44,5	47,6	48,0	50,0
Frakce látek nerozpuštěných v toluenu, v %	22,0	33,6	54,0	29,3	25,6	27,1	25,8	38,0
Nástup teploty smáčení, °C	105	140	—*	260	205	230	—*	
Tepelná analýza: Ztráta hmotnosti(%) v rozmezí								
do 360 °C	21,0	9,0	6,5	8,4	14,8	13,0	11,5	12,9
360-480 °C	32,6	24,8	23,7	25,4	27,5	28,2	28,8	28,8
480-620 °C	5,6	9,7	6,5	8,7	9,3	8,8	9,3	7,5
Zbytkový koks při 800 °C, %	39,4	52,1	63,3	56,0	46,9	46,8	49,6	50,2
Teplota tvoření mezifáze °C	520	500	510	505	515	510	495	515
Distribuce mol. hmotn:								
a) Mw, pr.ekv.hm.	327	554	421	551				
δ) Mn, pr.ekv.hm.	234	329	297	359				
Obsah látek s mol.hmotn.pod 300 pr.mol.j.,%	80,0	26,1	28,4	21,8				
Mw/Mn	1,40	1,58	1,39	1,53				

* Není pozorováno smáčení při 120-280 °C.

Jak je z tabulky A patrné, ropný asphalt je podobný kamenouhelné smole v obsahu α -frakce, základních rozmezích teplot hmotnostních ztrát, distribuci molekulových hmotností a teplotě tvoření mezifáze, vynikající je ve výtěžku zbytkového koksu a o něco horší ve smáčecích charakteristikách. Přidání středního dehtu v množství 30-50 % hmotn. do ropného asfaltu zlepší smáčecí charakteristiky, ale odrazí se ve ztrátě zbytkového koksu. Vlastnosti průmyslových směsí dehtů 1 a 4 (výtěžek zbytkového koksu, obsah α -frakce, teplota mezifázového přechodu,

chování při tepelném rozkladu) jsou podobné směsi laboratorního vzorku 6 a experimentální kamenouhelné smoly 2, ale jsou horší než tyto jmenované ve smáčecích charakteristikách, protože mechanické míchání při semletí brání umožnění průměrování složení směsi.

Současně je distribuce molekulových hmotností ropného asfaltu dosti blízko distribuci molekulových hmotností experimentální kamenouhelné smoly 2, stejně i obě hodnoty průměrné molekulové hmotnosti (M_w a M_n) a frakce nízkomolekulárních sloučenin v celkové hmotě. Chování při tepelném rozkladu (Obr.1) a teplotní rozmezí mezifázového přechodu jsou u těchto dehtů rovněž těsně mezi nimi, což nám umožňuje předpokládat použití ropného asfaltu jako takového v TMP postupu, bez přidávání středních dehtů.

Ve snaze studovat vliv povahy dehtů na tvorbu struktury a vlastnosti „primární“ matrice v TMP postupu byly zkoumány interakce mezi vzorky ropných asfaltů a kamenouhelných smol a jejich směsí s uhlíkovými vlákny tepelně zpracovanými při 1000 °C a VPR-19C uhlíkovými vlákny tepelně zpracovanými při 2800 °C. Pro výzkum byly použity dehty 2 a 4 a směsi 5 až 8. Hmotnostní frakce vláken v kompozici byly 60%. Charakteristiky kompozic jsou uvedeny v tabulce B.

Index spékání, definovaný jako zbytkový koks vytěžený v kompozici ($\Delta K\%$) ve vztahu k výtěžku zbytkového koksu z nevyztuženého dehtu, byl měřen jako indikace interakce mezi vláknem a dehtem. Změny ztrát hmotnosti v teplotním rozmezí od 20 do 800 °C byly stanoveny také a srovnávány s těmito hodnotami u čistých dehtů.

Jak je z tabulky B zřejmé, vyšší výtěžek zbytkového koksu (viz $\Delta K\%$) za přítomnosti karbonizovaných vláken byl získán v kompozici obsahující experimentální kamenouhelnou smolu 2, zatímco vyšší výtěžek zbytkového koksu (viz zbytkový koks %) byl dosažen v kompozici na bázi ropného asfaltu. Mezi dehtovými směsmi byly získány nejlepší výsledky v

ukazatelích výtěžku zbytkového koksu v kompozicích připravených s dehtovou směsí 6. V kompozicích obsahujících VPR-19C grafitizovaná uhlíková vlákna a dehet 4 byl vzhledem ke zvýšené ztrátě hmoty v teplotním rozmezí do 360 °C a od 480 do 620 °C výtěžek zbytkového koksu vyšší než u čistého dehtu, ale nižší než v kompozici s karbonizovanými vlákny.

Je třeba uvést, že použití směsi kamenouhelné smoly 8 jako matrice v kompozici připravené s karbonizovanými vlákny poskytuje snížení bodu měknutí, snížení obsahu α -frakce a zlepšenou smáčivost dehtu, ale neposkytuje vytěžený zbytkový koks ve srovnání s ropným asfaltem a směsmi (tabulka B, Obr.2).

V kompozicích vyztužených grafitizovaným PAN vláknem VPR-19C vykazuje směs 8 kamenouhelné smoly vyšší výtěžek zbytkového koksu a index spékání ve srovnání s dehtem 4 a dehtovou směsí 7 (viz obr.3).

Tyto výsledky naznačují, že experimentální kamenouhelná smola se zvýšeným bodem měknutí (dehet 2), ropný asfalt s $T_s=140$ °C a výtěžkem zbytkového koksu alespoň 56 % hmotn. (dehet 4), a směs tohoto asfaltu s se střední kamenouhelnou smolou v poměru kolem 60:40 (dehtová směs 7), vykazují zajímavé vlastnosti, pokud se smísí s karbonizovanými a grafitizovanými uhlíkovými vlákny za podmínek TMP postupu. Směs 8 lze použít v kompozicích s grafitizovanými vlákny.

TABULKA B

Vlastnosti dehtových kompozicí s vlákny

Vlastnosti	Kompozice s dehtovými vzorky					
	2	4	5	6	7	8
Karbonizovaná vlákna typu VPR-19C, $\Delta K\%$	17,2	8,0	15,7	12,0	10,8	11,3
Tepelná analýza:						
Ztráta hmoty, %, v tepl. rozmezí, °C						
do 360	15,9	9,3	21,6	17,3	17,5	21,3
360-480	15,4	19,6	17,7	17,8	18,1	17,4
480-620	6,2	6,2	4,0	4,4	8,2	7,4
Zbytkový koks při 800 °C, %	61,1	62,8	55,1	58,5	54,2	51,4
Grafitizovaná vlákna typu VPR-19C, $\Delta K\%$		7,2			11,6	14,7
Tepelná analýza:						
Ztráta hmoty, %, v tepl. rozmezí, °C						
do 360		15,4			18,1	20,4
360-480		17,1			16,6	13,1
480-620		9,3			8,5	5,3
Zbytkový koks při 800 °C, %		57,3			56,3	59,6

Optimální složení syrových předlisků použitých v TMP postupu vyžaduje zhodnocení účinnosti tření a opotřebení finálního produktu stejně jako zvážení po technické a ekonomické stránce.

Předchozí výzkumy naznačily, že nejvyšší třecí charakteristiky jsou dány vysokými moduly grafitizovaných vláken. Nicméně použití karbonizovaných vláken je výhodné díky jejich nízké ceně. Proto byla použita následující vlákna jako ztužující plnivo pro modelový třecí uhlík-uhlík kompozitní materiál:

Typ 1. PAN vlákno VPR-19C, teplota tepelného zpracování $T_o=2800$ °C, průměrná hustota $\alpha=1,92\text{g/cm}^3$, délka vlákna $L<0,5$ mm

Typ 2. PAN vlákno VMN-4, teplota tepelného zpracování $T_o\cong 2000$ °C, průměrná hustota $\alpha=1,70\text{g/cm}^3$, délka vlákna $L=30-40$ mm.

Typ 3. Karbonizovaná PAN vlákna, teplota tepelného zpracování $T_o\cong 1000$ °C, průměrná hustota $\alpha=1,77\text{g/cm}^3$, délka vlákna $L=20-30$ mm.

Všechna vlákna byla odvozena z PAN vláken. Pro vývoj TMP byla použita „syrová tělesa“ Termar-typu materiálů. „Termar“ je obchodní

název pro uhlík-uhlík kompozitní třecí materiál vyvinutý v NIIgrafit a vyráběný v Electrode Plant, oba v Moskvě, Rusko.

Bylo vyrobeno šest typů syrových těles z vybraných typů vláken a dehtů a jejich směsí použitím běžných výrobních postupů. Hmotnostní poměr pojiva (dehet) : plnivu (vlákno) byl u premixu 0,40:0,60 v případě krátce nasekaných vláken (typ 1), a 0,5:0,5 v případě dlouhých vláken. Stanovit okamžitý poměr uhlíkového vlákna: dehtové matrici v syrovém tělese se zdál být obtížný. Vzorky ve tvaru kotouče o průměru 126 mm a tloušťce 25-40 mm byly nařezány z kotoučů běžné velikosti z materiálu typu Termar o rozměrech: vnější průměr 490 mm, vnitřní průměr 230 mm, tloušťka 25-40 mm. Osm vzorků bylo vyrobeno z jednoho provozního kotouče. Zdánlivá hustota a objem vzorku byly stanoveny hydrostatickým vážením.

Potom byly vzorky podrobeny termomechanickému lisování („TMP“), jak popsáno dále, ve speciálním kovovém trnu vybaveném vnějším elektrickým ohřevem. Kapacita trnu pro jednu dávku byla 5-6 vzorků.

Vzorky syrového předlisku byly zahřáty libovolnou rychlostí (jako 3 °C/min.) na přibližně 470 °C, potom byla teplota zvýšena rychlostí ohřevu 1 °C/min. Z důvodu tepelné stabilizace dehtu byl předlisek udržován na stabilizační teplotě v rozmezí 450-520 °C po dobu ohřevu, např. půl hodiny až jednu hodinu, ke snížení těkavého obsahu a zvýšení viskozity dehtové matrice během aplikace tlaku. Obsah těkavých látek v dehtu může být stanoven teplotou ohřevu a dobou. Tepelná stabilizace se provádí při nízkém tlaku (např. kolem 1-3 MPa). Po dosažení přibližně 520 °C byly vzorky podrobeny mechanickému lisování v rozmezí 25-40 MPa (toto zvýšení tlaku se může například provést v 10-20 minutách). Dále pokračovalo zahřívání vzorků na teplotu 600 ± 20 °C a udržování na této teplotě po časovou periodu, například 1,5-2 hodiny ohřevu, specifický tlak byl 25-37,5 MPa, aby se odstranily těkavé složky a dehet se přeměnil na pevný uhlík. Teplota, při které je předvídán ohřev, je v rozmezí 520-1000

°C. Během chlazení vzorku byl udržován tlak, který byl jako přirozené chlazení. Viz obr. 4, který dokládá typickou teplotu, tlak a časový profil TMP postupu.

Vzorky byly odebrány z trnu, a byla změřena jejich hmotnost, objem, a zjevná hustota.

Ztráta hmotnosti během TMP byla vypočtena následujícím způsobem:

$$\Delta P = (P_i - P_f) * 100\% / P_i, \text{ kde} \quad (1)$$

P_i je původní hmotnost vzorku,

P_f je konečná hmotnost vzorku po TMP,

a zmenšený objem po TMP byl vypočten následujícím způsobem:

$$\Delta V = (V_i - V_f) * 100\% / V_i, \text{ kde} \quad (1)$$

V_i je původní objem vzorku,

P_f je konečný objem vzorku po TMP.

Výsledky jsou uvedeny dále v tabulce C

TABULKA C

Charakterizace různých typů kompozitů po TMP

Složení materiálu Technologické znaky TMP	Prům.hustota původ.vzorku dk,g/cm ³	Prům. hustota vzorku po TMP dk, g/cm ³	Ztráta hmoty ΔP , %	Objem smršštění ΔV , %
Verze 1 Typ vlákna 1+ deht. směs 8 P= 25 MPa bez tepelné stabilizace	1,334 ± 0,075	1,44 ± 0,026	15,8 ± 3,8	22,2 ± 4,3
Verze 2 Typ vlákna 1+ dehet 2 P= 25 MPa bez tepelné stabilizace	1,400 ± 0,051	1,457 ± 0,020	21,3 ± 2,9	24,4 ± 2,5
Verze 3 Typ vlákna 1+ dehet 2 P= 25 MPa s tepelnou stabilizací	1,434 ± 0,028	1,55 ± 0,025	21,1 ± 3,7	27,0 ± 3,9
Verze 4 Typ vlákna 1+ dehet 2 P= 37,5 MPa s tepelnou stabilizací	1,437 ± 0,01	1,638 ± 0,029	17,8 ± 2,48	27,9 ± 1,7
Verze 5 Typ vlákna 2+ dehet 2 P= 25 MPa s tepelnou stabilizací	1,391 ± 0,031	1,470 ± 0,019	18,8 ± 7,58	23,2 ± 5,5
Verze 6 Typ vlákna 3+ směs 7 P= 25 MPa s tepelnou stabilizací	1,256 ± 0,09	1,363 ± 0,033	19,6 ± 6398	26,1 ± 6,4

Hlavním účelem této práce bylo vyvinout a určit účinnost TMP postupu, a zvážit vliv různých parametrů postup a materiálu na TMP postup. Provedené experimenty prokázaly, že TMP je realizovatelný, např. je možné získat, při zvýšené rychlosti, kompozitní materiály uhlík-uhlík o hustotě 1,5-1,65 g/cm³ použitím nemodifikovaných aditiv a s relativně levným vybavením. Předložený vynález zahrnuje kompozity nebo předlisky s vysokou hustotou 1,2 g/cm³ nebo vyšší, které mohou být získány podle požadovaného konečného využití. Tyto předlisky mohou obsahovat uhlík-uhlík kompozit, s nebo bez tepelného zpracování grafitizací, jako konečný produkt pro požadovaná použití.

Porovnáním verzí kombinací uhlíkových vláken s dehtovými

matricemi, z hlediska získání syrových těles, bylo zjištěno, že směs pro verze 2, 3, 4 (vlákno typu 1 a dehet 2) je nejpoužívanější kompozicí. Změna hustoty syrového tělesa je v rozmezí 2-4%.

Dále je třeba zdůraznit, že vlastnosti původního dehtového materiálu a použitého plniva, jak bylo uvedeno výše, značně ovlivňují kvalitu kompozitního materiálu uhlík-uhlík a hustotu po TMP. Nejlepší výsledky byly získány použitím jemné disperze vláknitého plniva (typ 1), které má nejen vyšší hustotu a větší povrch díky mletí, ale také vyšší plochu specifického povrchu podmíněnou vysokou teplotou tepelného zpracování. Tyto parametry se zdají být důležité pro způsob kombinovaného (vlákno/matrice) spékání při TMP.

Porovnání experimentálních výsledků ukázalo, že TMP s tepelnou stabilizací dehtu (verze 3-5) je vzhledem k zabránění nadouvání mnohem účinnější než postupy bez převážné tepelné stabilizace. Jak vyplývá z důsledků tohoto jevu, výtěžek koksu po TMP s tepelnou stabilizací není v podstatě odlišný při porovnání s kontrolními postupy bez tepelné stabilizace. To je zřejmé z indexu ztráty hmoty ΔP , který nepřímo odráží uhlíkový pevný zbytek. Blízkost ΔP hodnot pro všechny verze zkoumaných složení a podmínek zpracování je vysvětlena faktem, že podmínky TMP nebrání volnému uvolňování těkavých látek při polykondenzaci a pyrolýze každého typu dehtu. Proto výtěžek koksu během TMP závisí převážně na vlastnostech použitého původního dehtu a vláken.

Podle našeho mínění účinnost expozice tepelné stabilizaci nebo smáčení spočívá ve zvýšení viskozity vzorku. Zvýšení viskozity během termochemických přeměn umožňuje snížit množství dehtu, které je vytlačováno ze vzorku pod tlakem, snížit hladinu porozity kompozitu, a takto zabránit nadouvání.

Dále bylo úkolem optimalizovat TMP postup a nalézt teplotně-časovou oblast v průběhu nebo po tepelné stabilizaci dehtu, kdy použití

tlaku nezpůsobuje vytlačování pojiva z předlisku a může být aplikováno na materiál, který neztratil svou schopnost se spékat. Výsledky testů dokládají, že tohoto cíle je nejlépe dosaženo u kompozic založených na dehtu 2 (verze 3-5).

Co se týká vlivu tlaku na kvalitu materiálu bylo zjištěno, že optimální výsledky byly získány při použití tlaku kolem 25 MPa. Zvýšení tlaku v TMP vede ke zvýšení hustoty, jak je patrné z tabulky B (verze 4), nicméně současně počet defektů ve finálním materiálu rostl ve formě trhlin, rozvrstvení a dutin, které mohou být vysvětleny extrémním zvýšením obsahu vláken a napětích vznikajících v podstatě v deformacích ztužujících vláknitých plniv s vysokým modulem.

Použití TMP pro složení: vlákno typu 3 a směs 7 (verze 6) by mělo být hodnoceno odděleně. Chování syrových předlisků složených ze směsi ropného asfaltu a kamenouhelných smol a karbonizovaných vláken používaných jako plnivo činí nemožným získat vysoce kvalitní syrové poloprodukty běžnými postupy. Původní nízká hustota syrových předlisků (u některých vzorků 0,9 -1,0 g/cm³), která je vlastní nedostatečné impregnaci dehtu, vnáší do postupu TMP další obtíže. Jelikož verze 6 zahrnuje dehty různého původu, vyplývají těžkosti z nekompatibility dehtových pyrolýz a charakteristik tepelné stabilizace. To bránilo získání výsledků zohledňujících možnosti verze 6. Pro verzi 6 jsou požadovány nové přístupy, které by umožnily získat syrové výrobky a optimalizovat teplotní stabilizační podmínky během TMP.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob rychlé výroby vysokohustotního předlisku vyrobeného ze syrového předlisku obsahujícího uhlíková vlákna a alespoň jeden dehet, zahrnující kroky:

(a) zahřívání syrového předlisku na teplotu přibližně 450 °C, potom zvyšování teploty menší rychlostí do přibližně 520 °C;

(b) udržování teploty v rozmezí přibližně 450-520 °C po časové období;

(c) lisování předlisku při přibližně 520 °C nebo výše;

(d) zahřívání předlisku v rozmezí přibližně 520 °C až 1000 °C, a následné vyrovnávání teploty; a

(e) ochlazení předlisku.

2. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že zahřívání ve stupni (d) je na přibližně 600 ± 20 °C.

3. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že plniva zahrnují PAN vlákna.

4. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že dehet zahrnuje kamenouhelnou smolu se zvýšenou teplotou měknutí nad 90 °C.

5. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že předlisek s vysokou hustotou má hustotu v rozmezí 1,2 až 1,65 g/cm³.

6. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že se teplota ve stupni (b) udržuje po přibližně půl až jednu hodinu.

7. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že se teplota zvyšuje rychlostí 1 °C/minutu do rozmezí, v němž se teplota udržuje ve

stupni (b).

8. Způsob podle nároku 1 v y z n a ě u j í c í s e t í m , ž e se předlisek lisuje ve stupni (c) na tlak v rozmezí 25 až 40 MPa.

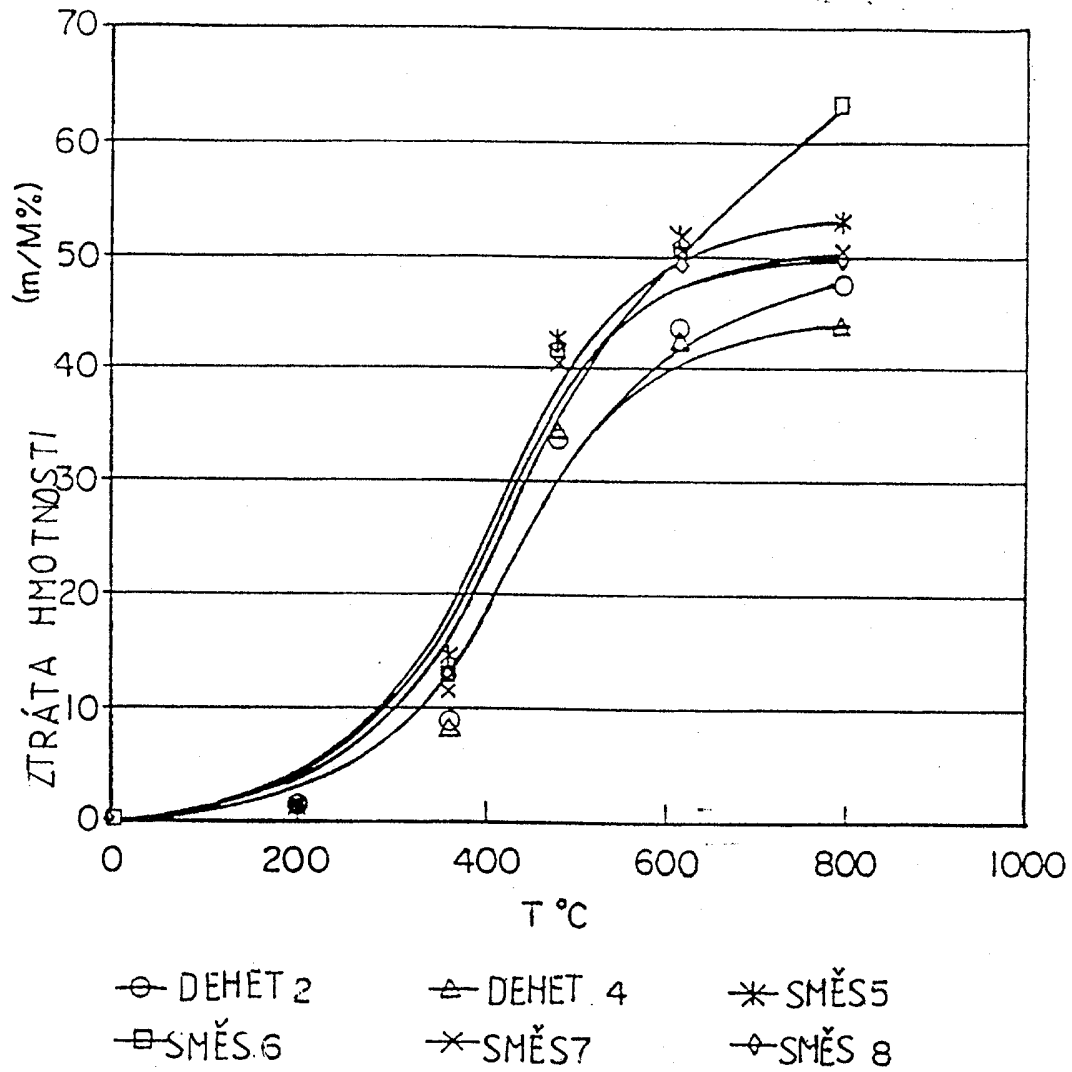
9. Způsob podle nároku 8 v y z n a ě u j í c í s e t í m , ž e se tlak udržuje v průběhu chlazení v rozmezí 25 až 40 MPa.

10. Způsob podle nároku 1 v y z n a ě u j í c í s e t í m , ž e vyrovnávání teploty ve stupni (d) je přibližně 1,5 až 2 hodiny.

11. Způsob podle nároku 1 v y z n a ě u j í c í s e t í m , ž e syrový předlisek se vyrobí z kombinace uhlíkových vláken a dehtu před zahříváním ve stupni (a).

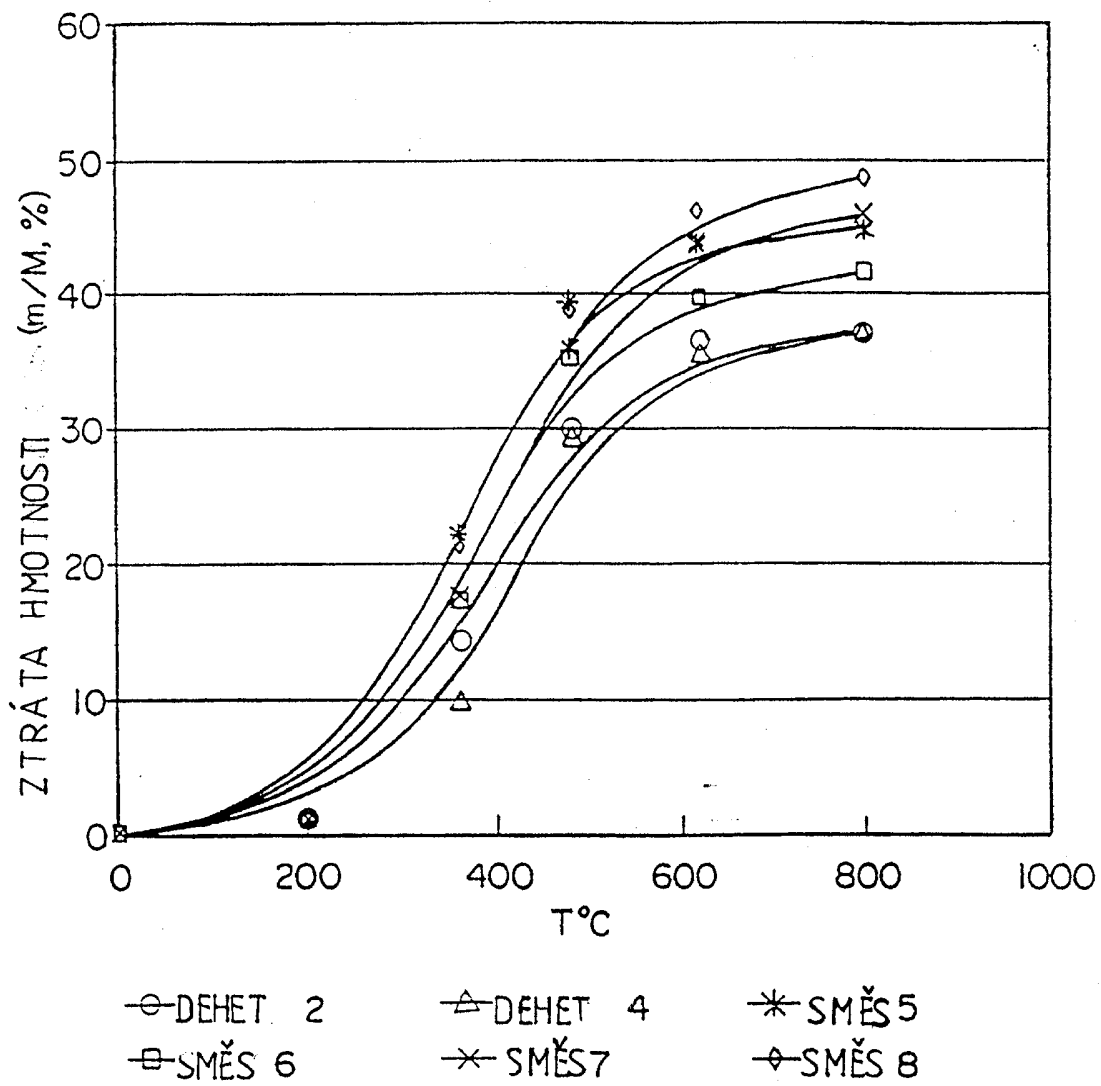
12. Kompozitní předlisek s vysokou hustotou uhlík-uhlík vyrobený podle nároku 1 termomechanickým lisováním, obsahující spojení uhlíkových vláken a dehtu za vzniku předlisku, přičemž předlisek je zahříván a udržován po časové období v teplotním rozmezí přibližně 450 až 520 °C a potom lisován i zahříván a udržován po časové období v teplotním rozmezí přibližně 520 až 1000 °C před chlazením, a předlisek má hustotu v rozmezí 1,2 až 1,65 g/cm³.

1/4

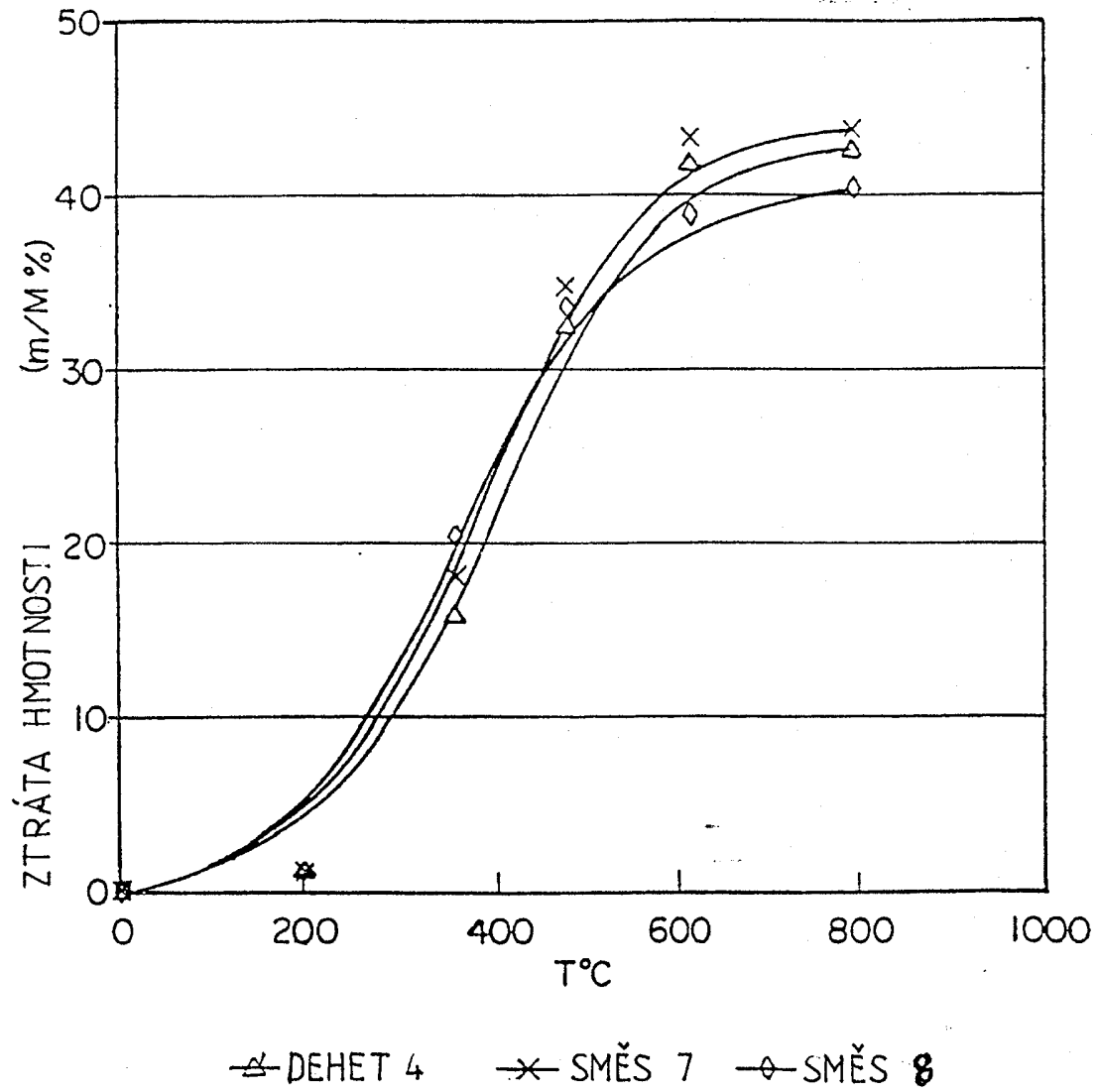


OBR. 1

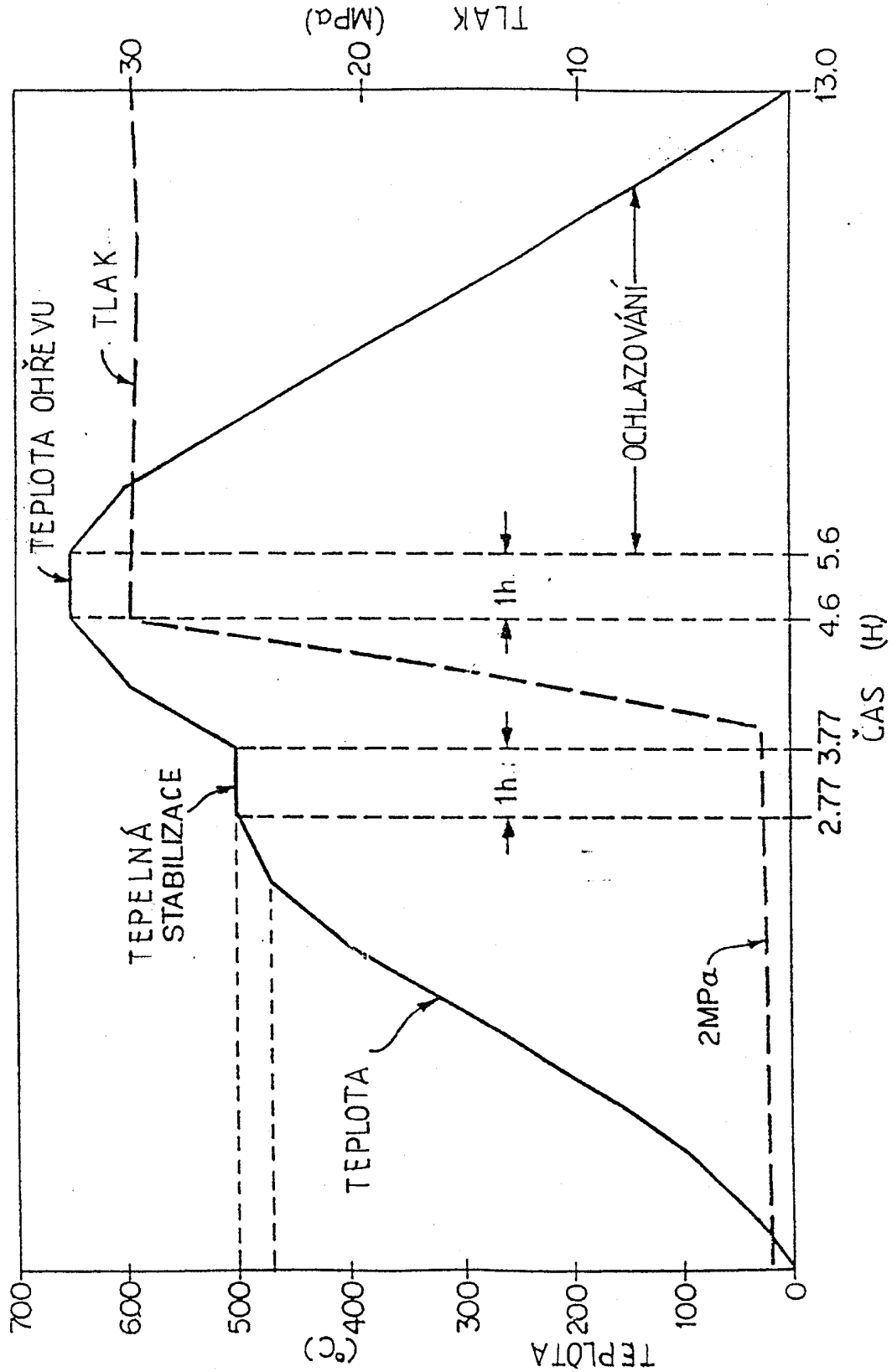
2/4



0BR . 2



0BR . 3



OBR. 4