Octrooiraad

(10)A **Terinzagelegging** (11) **8004707**

Nederland (19) **NL**

(54) **Inrichting voor het produceren van grafietvezels.**

(51) Int.Cl³.: D01F9/14.

(71) Aanvrager: Toho Beslon Co., Ltd. te Tokio.

(74) Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuyperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8004707.

(22) Ingediend 20 augustus 1980.

(32) Voorrang vanaf 21 augustus 1979.

(33) Land van voorrang: Japan (JP).

(31) Nummer van de voorrangsaanvrage: 106505/79 .

(23) - -

(61) - -

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 24 februari 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Inrichting voor het produceren van grafietvezels.

De uitvinding heeft betrekking op een inrichting voor het produceren van grafietvezels uit vooraf geoxideerde vezels of koolstofvezels, en meer in het bijzonder op een verwarmingsinrichting, die gedurende een lange tijdsduur de ononderbroken produktie mogelijk maakt van grafietvezels met een stabiele kwaliteit uit vooraf geoxideerde vezels of koolstofvezels.

Zoals op dit gebied bekend, kan een hoog frequente inductieverwarmingsinrichting worden gebruikt bij het produceren van grafietvezels door het verwarmen van vooraf geoxideerde vezels of koolstofvezels, in het bijzonder vooraf geoxideerde vezels of koolstofvezels, verkregen uit poly-acrylonitrilvezels, in een inerte gasatmosfeer op een temperatuur van 2000°C of hoger.

In een dergelijke hoog frequente inductieverwarmingsinrichting, kunnen hoge temperaturen van 2000°C of hoger, in het bijzonder 2500°C of hoger, gemakkelijk in korte tijd worden geproduceerd door het gebruik van een oscillator voor het hoog frequent inductieverwarmen, waarbij de temperatuur van een verwarmingselement kan worden gestabiliseerd door het regelen van de afwijking van de hoog frequente uitgang tot $\pm$ 0,1% ten opzichte van een $\pm$ 10% afwijking van de energiespanning door toepassing van een electrische regelketen.

Een verandering in de hoeveelheid uitgestraalde warmte in een dergelijke verwarmingsinrichting, in het bijzonder een toename van de hoeveelheid uitgestraalde warmte als gevolg van een kwaliteitsvermindering van een isolatiemateriaal als gevolg van hoge temperaturen, kan echter niet worden voorkomen. Dit leidt tot instabiliteit

van de temperatuur in de verwarmingsinrichting, en veelal tot een afname of tot afwijkingen in de kwaliteit van de gevormde grafietvezels.

Als warmteisolatiematerialen voor gebruik in een hoge temperatuursoven, waarin de temperatuur 1000°C tot 3000°C is, zijn tot nu toe koolstofvezelvilt, grafietpoeder, poedervormig gasroet, enz, gebruikt met inbegrip van grafietpoeders met gemiddelde diameters in het bereik van 20 tot 50 µm en poedervormig gasroet met gemiddelde diameters in het bereik van 20 tot 500 µm.

De "gemiddelde diameter" van elke korrel wordt gemeten onder gebruikmaking van een fotomicroscoop of een aftast-electronenmicroscoop. Het gemiddelde van de kleinste diameter en langste diameter van een korrel wordt verkregen en bepaald als de diameter van een korrel. Op een dergelijke wijze worden de diameters van 100 deeltjes gemeten, waaruit de gemiddelde diameter wordt verkregen.

Wanneer echter deze gebruikelijke warmteisolatiematerialen worden gebruikt in een verwarmingsinrichting van de hoog frequente inductiesoort, leiden zij aan de hierna beschreven nadelen.

Wanneer een warmteisolatiemateriaal van grafietpoeder wordt gebruikt in een hoog frequente inductieverwarmingsinrichting, wordt het gemakkelijk door de hoog frequente trilling geïnduceerd, en is het niet alleen werkzaam als een warmteisolatiemateriaal maar ook als deel van een verwarmingselement. Derhalve wordt de werking daarvan als een warmteisolatiemateriaal verminderd, en is het nodig de dikte van de warmteisolatiemateriaallaag te vergroten. Bij hoge temperaturen van 2000°C of hoger, is het grafietpoeder bovendien onderhevig aan kwaliteitsvermindering, vermindering van electrische weerstand als gevolg van een vergroting van de mate van kristalliniteit, enz, waarbij de hoeveelheid warmte, opgewekt door de hoge frequentie, met verloop van tijd veranderd met als gevolg een afwijking in de temperatuur van de verwarmingsinrichting.

Aan de andere kant wordt poedervormig gasroet niet geïnduceerd door een magnetisch veld, dat wordt geproduceerd door hoog frequente trillingen, zoals het geval is met warmteisolatiemateriaal van grafietpoeder, omdat het een zeer fijne korrel heeft met een

gemiddelde diameter in het bereik van 20 tot 500 µm, en derhalve de mogelijkheid vertoont werkzaam te zijn als een warmteisolatiemateriaal. Bij hoge temperaturen van 2000°C of hoger echter, treedt verslechtering op van de koolstof, een vermindering in het volume van de koolstof (hetgeen wordt veroorzaakt door grafietvorming) en de vorming van lege holten in de gasroetlaag (hetgeen wordt veroorzaakt door de ontleding en verspreiding van organische stoffen in het gasroet en de uitzetting en het krimping van atmosferisch gas) Derhalve neemt de hoeveelheid uitgestraalde warmte toe met als gevolg een val in de temperatuur in de verwarmingsinrichting.

Het verhogen van de uitgang van de oscillator voor het vereffenen van de toename in de hoeveelheid uitgestraalde warmte (dat wil zeggen teneinde de temperatuur te verhogen) is onderhevig aan beperkingen, en geeft bovendien aanleiding tot de moeilijkheid, dat de temperatuur van de buitenwand (die glasmateriaal omvat) van de verwarmingsinrichting het maxium kan overschrijden, die deze wand kan weerstaan.

Derhalve is het met tussenpozen opnieuw laden van het warmteisolatiemateriaal nodig om een dergelijke toename in de hoeveelheid uitgestraalde warmte te voorkomen, hetgeen het moeilijk maakt de werking van een dergelijke inrichting gedurende een lange tijdsduur ononderbroken te houden. Omdat verder de temperatuur in de verwarmingsinrichting zeer hoog is, is het nodig een inert gas, bij voorkeur argon te gebruiken als een atmosferisch gas, hetgeen zeer kostbaar is, zodat het dus gewenst is een inrichtingsconstructie te kunnen gebruiken, die het tot een zo laag mogelijk peil verminderen mogelijk maakt van de hoeveelheid gebruikte argon.

Een doel van de uitvinding is het verschaffen van een verwarmingsinrichting voor de produktie van grafietvezels uit vooraf geoxideerde vezels of koolstofvezels, waarin de temperatuur gelijkblijvend wordt gehouden, en die gedurende een lange tijdsduur onafgebroken kan worden gebruikt.

Een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een inrichting, die het gedurende lange tijdsuren ononderbroken produceren mogelijk maakt van grafietvezels met een gestabiliseerde hoge kwaliteit door het verwarmen van vooraf geoxideerde vezels of

koolstofvezels.

De uitvinding verschaft derhalve een vertikale verwarmingsinrichting, voorzien van een buisvormig verwarmingselement, dat door hoog frequente inductie warmte opwekt, verder van een warmteisolatiemateriaallaag, die om het buisvormige verwarmingselement volgens een coaxiaal verband is aangebracht, welke warmteisolatiemateriaallaag bestaat uit koolstofdeeltjes met een gemiddeld korreldiameter van 0,5 tot 1,5mm en een natuurlijk talut van 35° of minder, welke deeltjes worden verkregen door het granuleren van gasroetpoeder met een gemiddelde korreldiameter van 50 tot 300 um met een te verkolen bindmiddel, en het verkolen van het bindmiddel, en van een hoog frequente inductie-eenheid, aangebracht om de warmteisolatiemateriaallaag volgens een coaxiaal verband, waarbij het buisvormige verwarmingselement aan het bovenste einde is uitgerust met een inlaat voor het inbrengen van vezels en een gasafvoeropening, en aan het onderste einde met een uitlaat voor het verwijderen van vezels en een inlaat voor het inbrengen van een inert gas.

Volgens een ander aspect van de uitvinding is een inrichting verschaft voor het produceren van grafietvezels, welke inrichting een vertikale verwarmingsinrichting omvat, zoals hiervoor beschreven, en een afdichtaanhechting, die is verbonden met de verwarmingsinrichting en is voorzien van een afdichtbuis, die een bovenste opening heeft, waardoor vezels uit de uitlaat voor het verwijderen van vezels van het buisvormige verwarmingselement in de afdichtbuis kunnen worden gebracht en waardoor een inert gas kan worden geleverd in het buisvormige verwarmingselement uit de afdichtbuis, verder een inlaat voor het inbrengen van inert gas, daarin aangebracht nabij het bovenste open einde, een onderste open einde, waardoor vezels kunnen worden verwijderd, en een inert gasuitlaat, daarin aangebracht nabij het onderste open einde, door welke uitlaat het inerte gas wordt afgevoerd, en van een houder, die een afdichtvloeistof bevat, waarin het onderste open einde van de afdichtbuis zodanig is geplaatst, dat de uitlaat voor inert gas zich bij het oppervlak van de afdichtvloeistof bevindt.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de

tekening, waarin: fig.1 een schematische dwarsdoorsnede toont van één uitvoeringsvorm van de inrichting,

fig.2 een dwarsdoorsnede toont van één uitvoeringsvorm van de afdichtuitrusting, die is verbonden met de verwarmingsinrichting,

fig.2b een ruimtelijk aanzicht is van de afdichtbuis van de afdichtuitrusting,

fig.3 een grafiek is, die het verband weergeeft tussen de verandering in de uitgang van een oscillator, nodig voor het op een gelijkblijvende hoogte houden van de temperatuur en het handhaven van de werkingstijdsduur, waarbij gebruik wordt gemaakt van isolatiematerialen met verschillende korreldiameters van gasroet-poeder en koolstofdeeltjes, en verschillende natuurlijke taluds, en fig.4 een werkwijze afbeeldt voor het bepalen van een natuurlijk talud.

Koolstofdeeltjes, die worden gebruikt als isolatiemateriaal voor de onderhavige verwarmingsinrichting, bestaan uit een gasroetpoedersamenstel, waarbij zij worden verkregen door het granuleren van het gasroetpoeder door toepassing van een te verkolen bindmiddel en het verwarmen van de verkregen korrels voor het verkolen van het bindmiddel inerte atmosfeer.

Gasroetpoeders met korreldiameters van ongeveer 50 µm of minder, hebben de vorming tot gevolg van koolstofdeeltjes met slechte warmteisolatieeigenschappen. Gasroetpoeders met korreldiameters van ongeveer 300 µm of meer worden gemakkelijk geïnduceerd en verwarmd door het magnetische veld, geproduceerd door een hoge frequentie, hetgeen voert tot een vermindering in de werking als warmteisolatiemateriaal. Derhalve heeft het gasroetpoeder voor toepassing bij de produktie van de koolstofkorrel, een korreldiameter van 50 tot 300 µm, en bij voorkeur van 80 tot 200 µm.

Bindmiddelen, die kunnen worden gebruikt bij de produktie van koolstofdeeltjes, omvatten te verkolen thermohardende harsen, zoals phenolharsen, epoxyharsen, furaanharsen, enz., en teer-pek. De hoeveelheid gebruikt bindmiddel is in het algemeen van 0,5 tot 30 gew.% op grond van het totale gewicht in droge toestand, dat wil zeggen dat het bindmiddel in een zodanige hoeveel-

heid wordt toegevoegd, dat het verkoolde bindmiddel na het verkolen 0,1 tot 10 gew. % vormt, en bij voorkeur van 0,3 tot 3 gew.% van het totale gewicht. Wanneer het bindmiddel in kleinere hoeveelheden dan 0,1 gew.% wordt gebruikt, kunnen moeilijkheden worden ondervonden bij het granuleren van het gasroetpoeder. Daarentegen wordt bij hoeveelheden van meer dan 10 gew % de werking als een warmteisolatiemateriaal van de verkregen koolstofkorrel, verminderd.

Voor het granuleren van gasroetpoeder voor het verschaffen van koolstofdeeltjes, kunnen algemeen bekende werkwijzen worden toegepast. Een oplosmiddel kan bijvoorbeeld in een zodanige hoeveelheid worden toegevoegd aan een bindmiddel, dat het zodoende verkregen produkt tot korrels kan worden gevormd. Een willekeurig oplosmiddel, dat bij het drogen van de korrels kan verdampen, kan worden gebruikt. Gasroet wordt gedispergeerd in het zodoende verkregen produkt, dat kan worden geëxtrudeerd onder gebruikmaking van een mondstuk met openingen met een diameter van 0,5 tot 1,5 mm. Wanneer het geëxtrudeerde produkt niet uit zichzelf korrels vormt, kan het geëxtrudeerde produkt worden versneden voor het verkrijgen van korrels met een gemiddelde diameter van 0,5 tot 1,5 mm. Ook kan gasroet worden geëxtrudeerd onder gebruikmaking van een mondstuk voor het verkrijgen van fijne aggregaten van het gasroet, welke zodoende verkregen aggregaten worden gedompeld in een bindmiddeloplossing, en gedroogd. De zodoende verkregen korrels worden verwarmd bij een temperatuur van 500°C of hoger in een inerte atmosfeer, bijvoorbeeld stikstofgas, voor het verkolen van het bindmiddel en het verschaffen van koolstofdeeltjes met korreldiameters, die in het bereik vallen van 0,01 tot 5mm, en een gemiddelde korreldiameter van 0,5 tot 1,5 mm.

De verwarmingstemperatuur is, zoals hiervoor beschreven, 500°C of hoger. Bij lagere temperaturen dan 500°C, verandert het volume van het verkregen koolstofdeeltje aanzienlijk door verwarming wanneer het wordt gebruikt als een warmteisolatiemateriaal in de verwarmingsinrichting. De voorkeursverwarmingstemperatuur ligt tussen 1000°C en 1500°C. Hogere temperaturen veroorzaken grafietvorming, bijvoorbeeld ongeveer 2000°C of hoger (bijvoorbeeld 3500°C) maar

lager dan de temperatuur, waarop de koolstof onder de normale druk begint te sublimeren, welke hogere temperaturen eveneens kunnen worden gebruikt. Koolstofdeeltjes, die worden gebruikt bij een hoge temperatuur, bijvoorbeeld bij ongeveer 3000°C in de verwarmingsinrichting, kunnen op een hoge temperatuur worden behandeld, zoals hiervoor beschreven, hoewel dit niet noodzakelijk is. Voor koolstofdeeltjes die moeten worden gebruikt bij een lagere temperatuur, bijvoorbeeld bij minder dan ongeveer 2000°C, worden de deeltjes bij voorkeur niet behandeld bij meer dan ongeveer 1500°C met het oog op hun warmteisolatieeigenschap.

Dit verwarmen verkoolt het bindmiddel, en verschaft tegelijkertijd koolstofdeeltjes met een oppervlak met een passende gladheid en een natuurlijk talud van 35°C of minder. In het algemeen is de verwarmingstijd 10 tot 100 minuten, en bij voorkeur 20 tot 40 minuten.

Een voorafbepaald natuurlijk talud kan worden bereikt door het proefondervindelijk regelen van bijvoorbeeld de temperatuur of de tijdsduur van het verkolen wanneer andere omstandigheden vooraf zijn bepaald. Gewoonlijk neemt het natuurlijke talud af wanneer de temperatuur van het verkolen toeneemt.

De werkwijze voor het meten van het natuurlijke talud van koolstofdeeltjes wordt hierna uiteengezet aan de hand van fig. 4. Koolstofdeeltjes 1 kunnen vrij vallen door een trechter 2 met een uitlaat met een diameter van 8 mm naar het midden van een schaal 3 met een diepte van 1cm, een diameter van de onderkant van 20 cm en een diameter d van de bovenste rand van de schaal van 22 cm.

De schaal is bij voorkeur geplaatst op een voetstuk 4 met een hoogte van bijvoorbeeld ongeveer 5 cm. Gedurende het vallen van de koolstofdeeltjes, wordt de onderste rand van de uitlaat van de trechter op een hoogte van 5 mm boven de bovenkant gehouden van de kegel 5, gevormd door opeenhoping van de koolstofdeeltjes in de schaal. De stroming van koolstofdeeltjes wordt stilgezet wanneer de deeltjes over de schaal heen beginnen te lopen. De hoogte h van de opgehoopte deeltjes wordt gemeten, waarbij het natuurlijke talud ϕ wordt verkregen uit de volgende vergelijking.

$$\phi = \text{arc tan } \frac{2h}{d} = \text{arc tan } \frac{h}{11}$$

Voor koolstofdeeltjes met gemiddelde korreldiameters, die buiten het bereik vallen van 0,5 tot 1,5 mm, en een natuurlijk talud van meer dan 35°, worden lege holten gevormd in de warmteisolatiemateriaallaag wanneer de verwarmingsinrichting onafgebroken werkzaam is gedurende een lange tijdsduur, waarbij de warmteisolatie werking van de laag afneemt.

Wanneer echter aan de andere kant koolstofdeeltjes met de korreldiameters en het natuurlijke talud, zoals hiervoor voorgeschreven, worden gebruikt als een warmteisolatiemateriaal, worden lege holten, zelfs indien de verwarmingsinrichting gedurende lange tijdsduren ononderbroken werkzaam is, altijd op natuurlijke wijze gevuld of verwijderd, waarbij geen verandering in de temperatuurtegenhoudeigenschappen van de warmteisolatiemateriaallaag wordt veroorzaakt. Als gevolg kan de verwarmingsinrichting stabiel werkzaam zijn onder het op een gelijkblijvende hoogte gedurende lange tijdsduren handhaven van de temperatuur daarin.

De voorkeur verdienende korreldiameters van de deeltjes lopen van 0,8 tot 1,3 mm, waarbij het natuurlijke voorkeurstalud 33° of minder is. Het minimum natuurlijke talud, dat kan worden geproduceerd of beschikbaar is, is in het algemeen ongeveer 28°.

Het verdient de voorkeur de verhouding van de massadichtheid van de deeltjes tot de dichtheid van de deeltjes op zichzelf te regelen tot in het bereik van 0,01/1 tot 0,90/1, en meer in het bijzonder van 0,08/1 tot 0,85/1. Wanneer de verhouding in het bereik valt van 0,01/1 tot 0,90/1, verschaffen de koolstofdeeltjes een zeer goede warmteisolatie-eigenschap. Het koolstofgehalte in een deeltje wordt bij voorkeur geregeld om te voorkomen, dat dit gehalte zodanig groot is, dat de koolstof in het deeltje wordt samengevoegd tot één lichaam, of zo klein, dat een aanzien lijk aantal lege holten wordt gevormd in het deeltje, welke verschijnselen de warmteisolatie-eigenschap verminderen.

Regeling van de verhouding kan worden uitgevoerd door het proefondervindelijk veranderen van de verhouding van het gasroetpoeder tot het bindmiddel, de soort bindmiddel of het vergroten

van de dichtheid van het deeltje door het doordringen van het deeltje met een oplossing van de hars of het bindmiddel met teerpek in een vloeibare toestand, en het verkolen van het ingedrongen materiaal.

De massadichtheid van de koolstofdeeltjes wordt alsvolgt gemeten.

Koolstofdeeltjes worden in een 200 ml meetcilinder gedaan, tegen de wand waarvan wordt getikt waarna meer deeltjes worden toegevoegd totdat het volume van de deeltjes in de meetcilinder niet langer afneemt. Het gewicht van 200 ml koolstofdeeltjes in de meetcilinder wordt gemeten, waardoor de massadichtheid gew/ml wordt verkregen.

Wanneer een afdichtuitrusting is bevestigd aan de uitlaat voor het verwijderen van grafietvezels vanuit de verwarmingsinrichting, zodat alleen het inerte gas vanuit de uitlaat voor het verwijderen van grafietvezels in de verwarmingsinrichting wordt gebracht, kunnen grafietvezels worden geproduceerd, die een grote trekmodulus en sterkte hebben.

De afdichtbuis is stevig verbonden met de verwarmingsinrichting, waarbij een inert gas in de afdichtbuis wordt gebracht door de inlaat voor het inbrengen van het inerte gas, welke inlaat is aangebracht in de afdichtbuis bij een bovenste gedeelte daarvan. Door het andere open einde van de afdichtbuis worden de grafietvezels verwijderd.

Als een afdichtvloeistof, die in de afdichtuitrusting is aangebracht, worden verbindingen gebruikt, die een lage dampdruk hebben en geen nadelige invloed uitoefenen op de vezels, bijvoorbeeld koolwaterstoffen, zoals benzeen en hexaan, en organische chloriden, zoals dichloorethaan en koolstoftetrachloride.

De uitlaat voor inert gas is in de afdichtbuis aangebracht in een zodanig gedeelte, dat het inerte gas eventueel verdampt gas uit de afdichtvloeistof kan wegspoelen en uit de buis afvoeren. Een dergelijk gedeelte in de buis is de nabijheid van het onderste einde. Wanneer de afdichtbuis in de afdichtvloeistof zodanig is gestoken of geplaatst, dat de uitlaat zich op het oppervlak van de afdichtvloeistof bevindt, stroomt een gedeelte van het iner-

te gas, ingebracht door de inlaat voor het inbrengen van het inerte gas, naar beneden in de afdichtbuis en vervolgens over de afdichtvloeistof en wordt dan verwijderd door de uitlaat voor inert gas. Dit is werkzaam voor het voorkomen van het naar de verwarmingsinrichting diffunderen van de verdampte afdichtvloeistof, en in het voorkomen van het verdampen en naar de verwarmingsinrichting diffunderen van in de afdichtvloeistof opgeloste gassen.

Thans wordt de verwarmingsinrichting gedetailleerder beschreven aan de hand van de tekening.

Fig. 1 is een schematische dwarsdoorsnede van een uitvoeringsvorm van de inrichting, waarbij het verwijzingscijfer 1 een buisvormig verwarmingselement aanduidt, dat warmte opwekt door hoog frequente inductie, en dat een cilindrisch gat 3 bevat, waardoor een te behandelen vezel, dat wil zeggen een vooraf geoxideerde vezel of koolstofvezel 2, gaat. Als een dergelijk verwarmingselement wordt in het algemeen koolstof (met inbegrip van grafiet) gebruikt. Het cilindrische gat 3 heeft een inlaat 19 voor het inbrengen van vezels bij het bovenste gedeelte daarvan, en een uitlaat 20 voor het verwijderen van vezels bij het onderste gedeelte daarvan. Bij deze uitvoeringsvorm dienen de uitlaat 20 voor het verwijderen van vezels en de inlaat 19 voor het inbrengen van vezels tegelijkertijd als een inlaat voor het inbrengen van inert gas en een opening voor het afvoeren van gas. Bij een dergelijke uitvoeringsvorm kan het ongewenst brengen van lucht in het cilindrische gat 3, zoals dit het door de inlaat 19 inbrengen van de vezel vergezeld, volledig worden voorkomen.

Het verwarmingselement 1 is onhuld in warmteisolatiematerialen 4 en 5, die vertikaal in het midden van een buis 6 van warmtebestendig materiaal zijn geplaatst en vastgezet aan een grondplaat 7 en een dekselplaat 8.

Als warmtebestendig materiaal voor toepassing bij produktie van de uitwendige buis 6, kan glasachtig materiaal worden gebruikt, zoals siliciumdioxideglas, kwartsglas en hard glas, en materialen met goede hermetische afdichteigenschappen en electrische isolatie-eigenschappen, zoals aardewerk en porselein.

Voor het warmteisolatiemateriaal 4 worden de onderhavige koolstofdeeltjes gebruikt, waarbij het warmteisolatiemateriaal 5 bijvoorbeeld een viltvormig materiaal is, gemaakt van aluminiumtrioxide-siliciumdioxide.

Het warmteisolatiemateriaal 5 wordt gebruikt voor het tot een minimum beperken van de constructie van de verwarmingsinrichting, in het bijzonder de warmteisolatielaag, maar behoeft niet altijd te worden aangebracht.

Wanneer een koolstofvezelvilt wordt gebruikt als het warmteisolatiemateriaal, ligt de dikte van de koolstofvezellaag gewoonlijk tussen 10 en 15 mm, waarbij de koolstofdeeltjeslaag kan zijn aangebracht om de koolstofvezelviltlaag, omdat de koolstofvezelviltlaag gemakkelijk wordt geïnduceerd door hoge frequentie.

De warmteisolatiemateriaallagen 4 en 5 in de buis 6 van warmtebestendig materiaal, bevinden zich in de atmosfeer van een inert gas, zoals argon, helium, stikstof en dergelijke, en zijn hermetisch afgedicht door pakkingen. De bovenplaat 8 is voorzien van een gasinlaat 9 en een gasuitlaat 21.

Om de buis 6 van warmtebestendig materiaal is een hoog frequente oscillatorwikkeling 10 aangebracht.

Een afdichtbuis 11 is hermetisch verbonden met de grondplaat 7 van de verwarmingsinrichting. De afdichtbuis 11 is voorzien van een inlaat 12 voor het inbrengen van inert gas aan het bovenste gedeelte daarvan, waarbij het onderste einde van de afdichtbuis 11 zich bevindt in een afdichtvloeistof 13. Bij een onderste gedeelte is de afdichtbuis 11 voorzien van een uitlaat 14 voor inert gas, welke uitlaat zich op het oppervlak van de afdichtvloeistof bevindt.

De plaats van de uitlaat 14 voor inert gas is, zoals hiervoor beschreven, van belang, dat wil zeggen dat voor het voorkomen van het in het cilindrische gat 3 gaan van verdampte afdichtvloeistof, de uitlaat 14 voor inert gas bij voorkeur zodanig geplaatst, dat een deel van het gas, ingebracht door de gasinlaat 12, over de afdichtvloeistof 13 stroomt en samen met verdampte afdichtvloeistof wordt verwijderd uit de gasuitlaat 14.

Met goed gevolg kan de afdichtbuis, voorzien van de in de fig. 2a en 2b afgebeelde constructie worden gebruikt. In deze afdichtbuis is de zijwand bij een onderste gedeelte daarvan voorzien van een inkeping of een opening, die het mogelijk maakt het inerte gas te verwijderen, waarbij om de buiswand bij dit onderste gedeelte een hermetisch afgedichte buiswand, die de inkeping of opening scheidt van de lucht en is gedompeld in de afdichtvloeistof, is aangebracht, evenals een gasuitlaat in de buiswand. Het gas wordt dus uit de afdichtbuis verwijderd langs de afdichtvloeistof door de inkeping of opening bij de zijwand.

Met de onderhavige afdichtbuis verdient het de voorkeur het onderste open einde daarvan zodanig te plaatsen, dat het zich buiten de verlengingslijn van de inwendige buiswand van het verwarmingselement bevindt, zoals is weergegeven in fig. 1, teneinde te voorkomen, dat stralingswarmte van het verwarmingselement op de afdichtvloeistof wordt geprojecteerd.

Het zodanig plaatsen van het onderste open einde van de afdichtbuis, dat de stralingswarmte van het verwarmingselement niet direct wordt geprojecteerd op de afdichtvloeistof is werkzaam voor het voorkomen van het te hoog worden van de temperatuur van de afdichtvloeistof voor het zodoende voorkomen van het verdampen van de afdichtvloeistof en het in het cilindrische gat 3 gaan van verdampte afdichtvloeistof. Indien echter de buis te veel is gebogen, en de vezels, die door de buis gaan, te veel zijn gebogen, neigen zij tot breken bij het buiggedeelte van de buis, dat wil zeggen bij de rol 17 in fig. 1. Derhalve is de hoek α, die wordt gevormd door de vezels bij het buiggedeelte, bij voorkeur minder dan ongeveer 20°, meer in het bijzonder van 120 tot 150° en gewoonlijk minder dan 175°. Verder verdient het de voorkeur een rol 17 te gebruiken met een diameter van althans 10 mm.

De vezel 2 wordt door een toevoerrol 15 in het verwarmingselement gebracht, waar deze wordt onderworpen een grafietvorming en ononderbroken wordt overgebracht, en vervolgens in de afdichtvloeistof 13 gebracht door het onderste open einde 16 van de afdichtbuis 11 en door een rol 18 en 18' verwijderd.

Door het op de hiervoor beschreven wijze verbinden van de afdichtbuis met de onderhavige verwarmingsinrichting, kan de hoeveelheid inert gas, die moet worden geleverd, worden verminderd. Omdat bovendien de afdichtbuis zodanig is ontworpen, dat de verdampte afdichtvloeistof niet in de verwarmingsinrichting kan binnengaan, is het mogelijk grafietvezels met een hoge kwaliteit te produceren door toepassing van deze verwarmingsinrichting.

Het gevolg van de koolstofdeeltjes, die worden gebruikt in de warmteisolatiemateriaallaag van de onderhavige verwarmingsinrichting, is weergegeven in fig. 3.

Fig. 3 toont veranderingen in de trillingsuitgang wanneer de in fig. 1 afgebeelde verwarmingsinrichting onafgebroken gedurende 250 uur wordt bediend onder aanpassing van de uitgang van de hoog frequente oscillator voor het op 2850°C handhaven van de temperatuur in de verwarmingsinrichting. Deze veranderingen zijn aangegeven in percentage op grond van de trillingsuitgang, waarbij de temperatuur 2850°C bereikt, waarna de werking wordt gestabiliseerd.

Een mengsel met de in tabel I weergegeven samenstelling werd geproduceerd door het dispergeren van gasroetpoeder in een oplossing van een fenolhars in methanol. Het mengsel werd vertikaal naar beneden geëxtrudeerd uit een mondstuk met gaten met een diameter van 0,75 mm. Het geëxtrudeerde mengsel brak in lengten van ongeveer 1mm voor het vormen van korrels. De zodoende verkregen korrels, werden op 100°C gedroogd en dan met warmte behandeld op 200°C gedurende 30 minuten aan de lucht. Het calcineren werd uitgevoerd op 800°C gedurende 30 minuten, op 1000°C gedurende 30 minuten en vervolgens op 1500°C voor 30 minuten in stikstofgas. Eigenschappen van de zodoende verkregen koolstofdeeltjes zijn eveneens weergegeven in tabel I.

TABEL I

Monster nr.	A	B[1]	C	D	E[2]	F	G	H
Samenstelling Fenolhars	1	10	10	5	1	40	0,1	45
Oplossing (gew.delen)								

TABEL I (vervolg)

Methanol (gew.delen)		99	90	90	95	99	60	99,9	55
Hoeveelheid oplossing (gew.delen)		15	15	15	15	15	30	15	30
Monster nr.		A	B[1]	C	D	E[2]	F	G	H
Gemiddelde korreldiameter van gasroet of grafiet (gew.delen)		50 /um	20 /um	50 /um	0,8 /um	50 /um	50 /um	50 /um	50 /um
Hoeveelheid gasroet of grafiet (gew.delen)		100	100	100	100	100	100	100	100
Eigenschappen koolstofdeeltjes	Natuurlijk talud (°)	48	29	29	29	29	29	29	29
	Gemiddelde korreldiameter (mm)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	Massadichtheid	0,08	0,90	0,25	0,25	0,08	0,85	0,008	0,92

Opmerking: 1. In monster B werd grafiet gebruikt in plaats van gasroetpoeder.

2. Monster E werd verkregen door warmte behandeling van monster A op 2500°C gedurende 30 minuten.

Fig. 3 toont duidelijk aan, dat de laag, bestaande uit koolstofdeeltjes met een gemiddelde korreldiameter van 300 /um of minder en een natuurlijk talud van 35° of minder een stabiele temperatuurtegenhoudtoestand vertoont (monsters C-H). Verder toont fig. 3 aan, dat wanneer de laag, bestaande uit koolstofdeeltjes, een verhouding van de massadichtheid van de koolstofdeeltjes tot de dichtheid van de koolstofdeeltjes heeft, die in het bereik van 0,01 tot 0,90 valt (monsters C-F), bijzonder goede resultaten worden verkregen.

Vooraf geoxideerde vezels of koolstofvezels voor toepassing bij de produktie van grafietvezels worden verkregen uit kunstzijde, pek, op acrylonitril stoelende polymeren en andere organische vezels. Voor de produktie van grafietvezels met een hoge kwaliteit

en voorzien van een grote elasticiteitmodulus en sterkte, worden bij voorkeur op acrylonitri l stoelende polymeer vezels gebruikt, bijvoorbeeld vezels, die worden verkregen door het gedurende 0,1 tot 10 uur onder een begrensd krimpen in een oxiderende atmosfeer op 200°C tot 300°C behandelen, zoals geleerd in de Japanse octrooiaanvrage 391.00/1977, overeenkomende met het Amerikaanse octrooischrift 4.069.297, en koolstofvezels, verkregen door het behandelen van dergelijke vooraf geoxideerde vezels in een inerte gasatmosfeer op een temperatuur van 600 tot 1500°C gedurende 0,1 tot 10 minuten. Het koolstofgehalte en de toename van het gebonden zuurstofgehalte van de zodoende verkregen vooraf geoxideerde vezels liggen tussen 55 en 65% en 5 en 25 % (bij voorkeur 8 tot 15%) van het gewicht van de vezels. Het koolstofgehalte en het gebonden zuurstofgehalte van de zodoende verkregen koolstofvezels zijn meer dan ongeveer 70% en van 0 tot 5% van het gewicht van de vezels.

De uitdrukking "op acrylonitri l stoelende polymeer" betekent een polymeer of copolymeer, die ongeveer 90 gew.% acrylonitriel bevat. Als een copolymerisatiecomponent, kunnen vinylmonomeren, die gewoonlijk worden gebruikt voor het copolymeriseren van acrylonitri l, zoals acrylzuur, methacrylzuur of hun esters, acrolein, acrulamide, enz. worden gebruikt.

De zodoende verkregen vooraf geoxideerde vezel of koolstofvezel wordt door de inlaat voor het inbrengen van vezels gewoonlijk in de vorm van een bundel vezels in de verwarmingsinrichting gebracht, verwarmd op ongeveer 2000°C tot 3500°C, waar de vezel gedurende ongeveer 0,1 tot 10 minuten wordt behandeld. Het inlaatgas, bijvoorbeeld argon, stikstof of een mengsel daarvan, wordt geleverd door de uitlaat voor het verwijderen van vezels. Het inerte gas stroomt naar boven, dat wil zeggen in tegenstroom met de vezels, en wordt uit het open boveneinde verwijderd. De hoeveelheid inert gas, die in de afdichtbuis wordt geleverd, is gewoonlijk 1 tot 100 1/min. Gewoonlijk verdient het de voorkeur, dat 5 tot 20% van het geleverde gas wordt afgevoerd uit de uitlaat, aangebracht bij het onderste gedeelte van de afdichtbuis, en de rest wordt geleverd aan de verwarmingsinrichting.

VOORBEELD I

Bij dit voorbeeld werd de in fig.1 weergegeven inrichting gebruikt.

Het verwarmingselement 1 was een buis met een binnendiameter van 50 mm, een buitendiameter van 70 mm en een lengte van 2200 mm, gemaakt van grafiet.

100 gew. delen gasroetpoeder met een gemiddelde korreldiameter van 50 /um werd gedispergeerd in 15 gew.delen van een oplossing, die 10 gew.delen van een fenolhars omvatte, en 90 gew. delen methanol. De zodoende verkregen dispersie vertikaal naar beneden geëxtrudeerd uit een mondstuk met gaten met een diameter van 0,85 mm. Het geëxtrudeerde produkt brak tot korrels. De korrels werden gedroogd op 100°C, vervolgens met warmte behandeld op 180°C gedurende 3 uur en verwarmd op 1000°C gedurende 30 min. in stikstofgas voor het verkolen van de fenolhars. De zodoende verkregen koolstofdeeltjes hadden een gemiddelde korreldiameter van 0,8 mm en een natuurlijk talud van 30°. De koolstofdeeltjes werden aangebracht tussen het verwarmingselement 1 en het warmteisolatiemateriaal 5 tot een hoogte van 1800 mm.

Het warmteisolatiemateriaal 5 was een vilt, bestaande uit 15 aluminiumtrioxide-siliciumdioxide en had een dikte van 25 mm en een hoogte van 1800 mm.

De uitwendige buis 6 was een kwartsglasbuis met een binnendiameter van 260 mm en een buitendiameter van 270 mm.

De hoog-frequente (100 kHz) inductiewikkeling 10 was een koperen pijp met een binnendiameter van 10 mm en een buitendiameter van 15 mm, door welke pijp koelwater werd geleid, en die spiraalvormig 13 maal rond de uitwendige buis 6 was gewikkeld en verbonden met een oscillator van 40 kW.

De afdichtbuis 11 bestond uit een ijzeren hoofdbuis met een binnendiameter van 140 mm en een buitendiameter van 160 mm, en een ijzeren buis met een binnendiameter van 50 mm en een buitendiameter van 70 mm, die zich vanuit de IJzeren hoofdbuis uitstrekte onder een hoek (α) van 135°. De diameters van de inlaat en uitlaat voor inert gas waren elk 20 mm. De afstand tussen de grondplaat 7

en de rol 17 en de hoogte vanaf de rol 17 naar het open einde 16 van de afdichtbuis was in beide gevallen 50 cm.

Het onderste open einde van de afdichtbuis 11 was geplaatst in de afdichtvloeistof tot een diepte van 25 mm, waarbij de afstand tussen de grondplaat 7 en het peil van de afdichtvloeistof 1500 mm was.

10 koolstofvezelgarens, elk bestaande uit 6000 koolstofvezels, geproduceerd uit een op acrylonitril stoelende vezel, bestaande uit 98 gew.% acrylonitril en 2 gew.% methylacrylaat en met een koolstofgehalte van 95 gew.%, een treksterkte van 3,14 kN/mm^2, een trekmodulus van 0,24 MN/mm^2 en een diameter van een enkele vezel van 7 /um, werden op de hiervoor beschreven wijze in de verwarmingsinrichting gebracht. De maxium temperatuur van het verwarmingselement 1 was 2850°C, waarbij een argongas en een stikstofgas respectievelijk werden geleverd door de inlaten 12 en 9 met snelheden van 10 l/min. en verwijderd met een snelheid van 2 l/min. door de uitlaat 14.

Als gevolg van de werking onder de hiervoor beschreven omstandigheden, was de hoog frequente oscillatoruitgang bij 2850°C gelijk aan 21 kW, waarbij de uitgang na een tijdsverloop van 300 uur stabiel op 22 kW bleef. Veranderingen in de kwaliteit met de tijd van de verkregen grafietvezels zijn weergegeven in de volgende tabel. Zoals in de tabel te zien is, hebben zij een grote sterkte en trekmodulus, waarbij geen aanzienelijke veranderingen in kwaliteit kunnen worden waargenomen.

TABEL II

Tijd (uur)	Treksterkte (kN/mm^2)	Trekmodulus (MN/mm^2)
50	2,74	0,37
100	2,77	0,371
100	2,74	0,37
100	2,76	0,372

Het is duidelijk, dat veranderingen en verbeteringen kunnen worden aangebracht zonder buiten het kader van de uitvinding te treden.

CONCLUSIES

1. Vertikale verwarmingsinrichting voor het produceren van grafietvezels uit vooraf geoxideerde vezels of koolstofvezels, gekenmerkt door een buisvormig verwarmingselement, dat warmte opwekt door hoog frequente inductie, verder door een warmteisolatiemateriaallaag, aangebracht om het buisvormige verwarmingselement volgens een coaxiaal verband, welke warmteisolatiemateriaallaag bestaat uit koolstofdeeltjes met een gemiddelde korreldiameter van 0,5 tot 1,5 mm en een natuurlijk talud van 35° of minder, welke deeltjes worden verkregen door het granuleren van gasroetpoeder met een gemiddelde korreldiameter van 50 tot 300 /um met een te verkolen bindmiddel en het verkolen van het bindmiddel, en door een hoog frequente inductieeenheid, aangebracht om de warmteisolatiemateriaallaag volgens een coaxiaal verband, waarbij het buisvormige verwarmingselement bij het bovenste gedeelte daarvan is voorzien van een inlaat voor het inbrengen van vezels en een uitlaat voor het afvoeren van gas, en aan het onderste gedeelte daarvan van een uitlaat voor het verwijderen van vezels en een inlaat voor het inbrengen van inert gas.

2. Inrichting volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de uitlaat van de verwarmingsinrichting voor het verwijderen van vezels is verbonden met een afdichtuitrusting, die wordt gevormd door een afdichtbuis, voorzien van een bovenste opening, waardoor vezels uit de uitlaat van het buisvormige verwarmingselement voor het verwijderen van vezels in de afdichtbuis kunnen worden gebracht, verder van een inlaat voor het inbrengen van inert gas, welke inlaat is aangebracht nabij het bovenste einde voor het in het buisvormige verwarmingselement brengen van inert gas, van een onderste open einde, waardoor de vezels worden verwijderd en van een uitlaat voor inert gas, aangebracht nabij het onderste open einde, waardoor inert gas wordt afgevoerd, en door een houder, die een afdichtvloeistof bevat, waarin het onderste open einde van de afdichtbuis zodanig is geplaatst, dat de uitlaat voor inert gas gas zich bij het oppervlak van de afdichtvloeistof bevindt.

3. Inrichting volgens conclusie 2, met het kenmerk,

dat de afdichtbuis zodanig is gebogen, dat het onderste open einde van de afdichtbuis zich buiten de verlengingslijn bevindt van de inwendige buiswand van het verwarmingselement teneinde te voorkomen dat de stralingswarmte van het verwarmingselement wordt geprojecteerd op de afdichtvloeistof.

4. Inrichting volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de afdichtbuis zodanig is gebogen, dat de door de vezels bij het buiggedeelte van de afdichtbuis gevormde hoek althans ongeveer 120° is.

5. Inrichting volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de door de vezels gevormde hoek tussen 120° en 150° ligt.

6. Inrichting volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de door de vezels gevormde hoek minder is dan 175°.

7. Inrichting volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de verhouding van de massadichtheid van de koolstofdeeltjes tot de dichtheid van de koolstofdeeltjes van 0,01/1 tot 0,90/1 is.

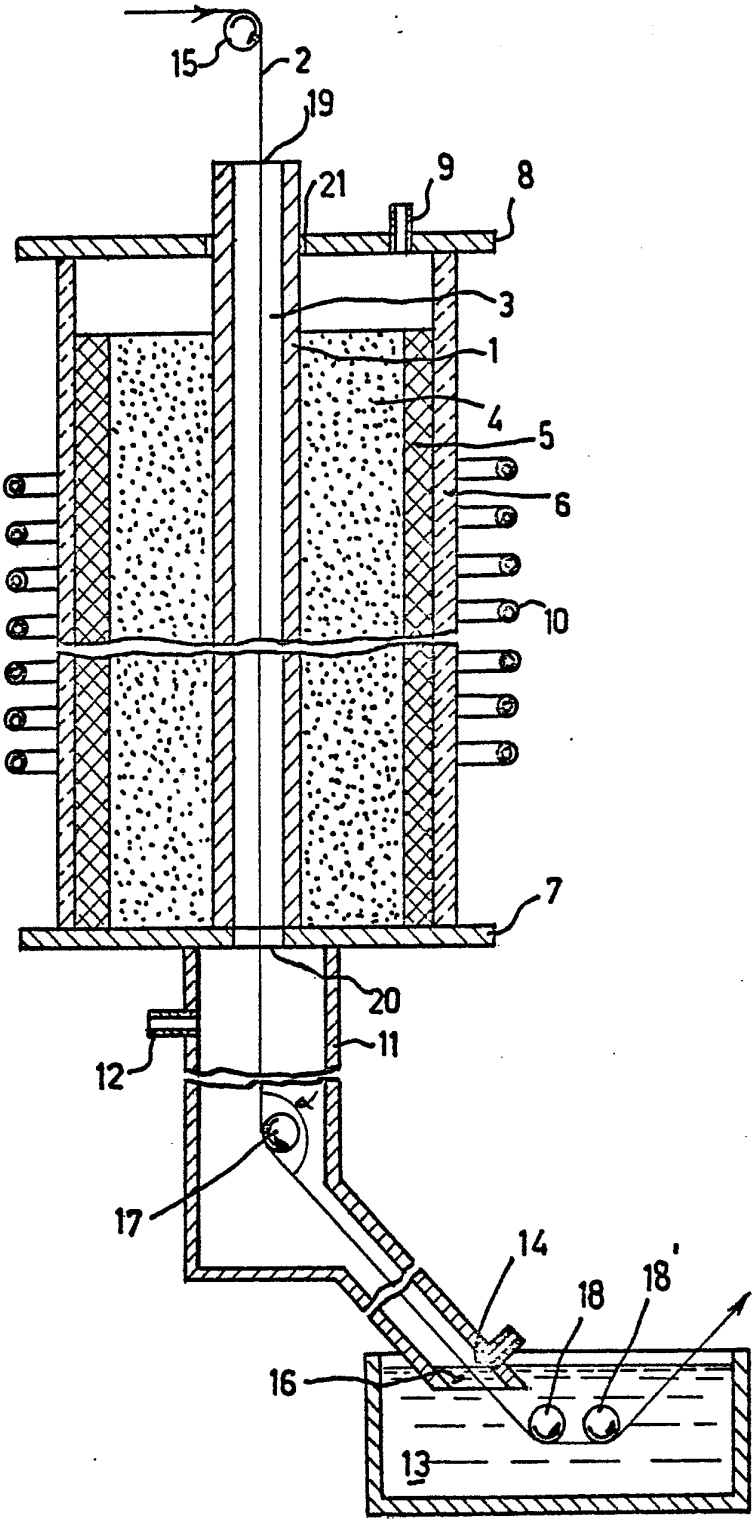
8. Werkwijze voor het produceren van koolstofdeeltjes, gekenmerkt door het dispergeren van gasroetpoeder met een gemiddelde korreldiameter van 50 tot 300 /um in een oplossing of vloeistof van een te verkolen bindmiddel, het granuleren en het calcineren van de verkregen korrels voor het verkolen van het bindmiddel en het verkrijgen van koolstofdeeltjes met een gemiddelde korreldiameter van 0,5 tot 1,5 mm en een natuurlijk talud van 35° of minder.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de hoeveelheid van het bindmiddel zodanig is, dat het verkoolde bindmiddel na het calcineren 0,1 tot 10 gew.% op grond van het totale gewicht van het deeltje uitmaakt.

10. Inrichting in hoofdzaak zoals in de beschrijving beschreven en in de tekening weergegeven.

11. Werkwijze in hoofdzaak zoals in de beschrijving beschreven en in de tekening weergegeven.

FIG.1



8004707

TOHO BESLON CO., LTD, Tokio, Japan.

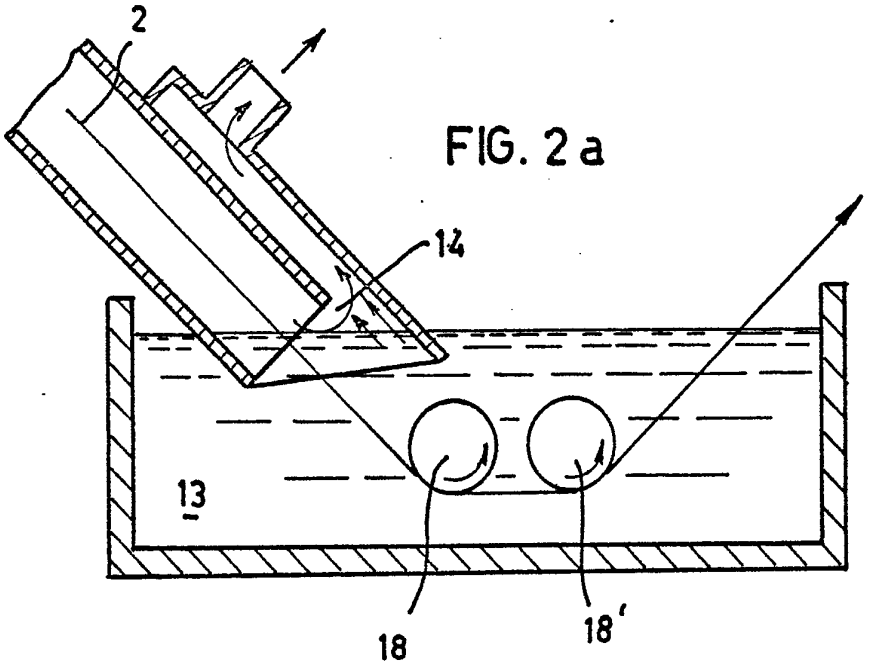


FIG. 2a

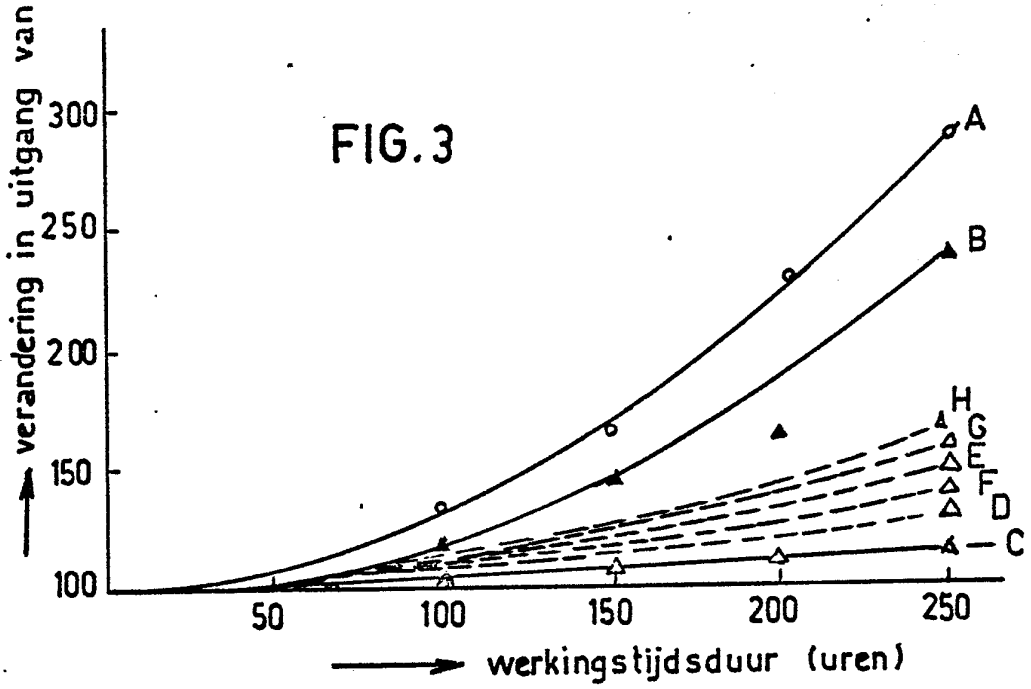


FIG. 3

8004707

TOHO BESLON CO., LTD, Tokio, Japan.

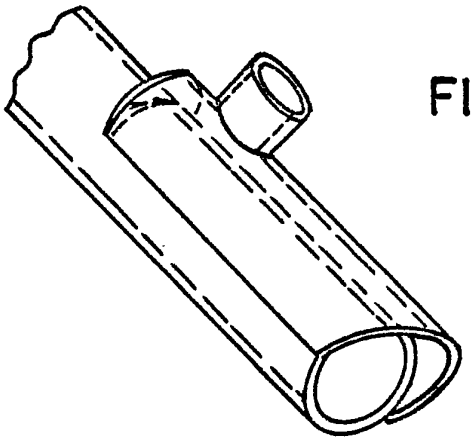


FIG. 2b

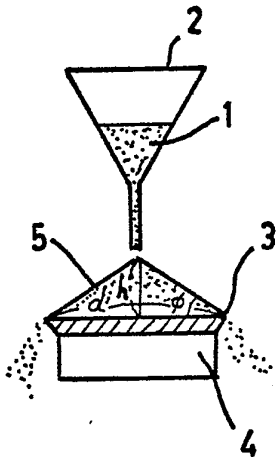


FIG. 4

8004707

TOHO BESLON CO., LTD, Tokio, Japan.