

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA****URZĄD
PATENTOWY
PRL****OPIS PATENTOWY****130 425**Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 11 26 /P.228084/

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.³. C01B 31/02
C08J 3/20

Zgłoszenie ogłoszono: 82 06 07

Opis patentowy opublikowano: 1986 06 30

Twórcy wynalazku: Lech Cacha, Franciszek Rozpłoch, Władysław Włosiński

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA WĘGLI SZKLISTYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania węgla szklistych przeznaczonych do wyrobu elementów odpornych na wysoką temperaturę oraz korozję chemiczną i gazową.

Znany jest dotychczas sposób wytwarzania węgla szklistych, polegających na tym, że żywicę fenolowo-formaldehydową z dodatkiem alkoholu furfurylowego poddaje się odwodnieniu próżniowemu w temperaturze 70 - 80°C przez 3-4 godzin, a następnie po wylaniu do form utwardza się je w temperaturze 80-90°C do stanu przezroczystości i poddaje powolnemu zwęgleniu w piecu gazoszczelnym w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 1200-2600°C. Wielkość stosowanej temperatury zwęglenia uzależniona jest od przeznaczenia i wymaganych parametrów użytkowych węgla.

Zasadniczą wadą dotychczas stosowanego sposobu wytwarzania węgla szklistych jest konieczność natychmiastowego wlewania świeżo odwodnionej ciepłej żywicy do podgrzanych form. W przypadku nie spełnienia tego warunku ostygnięcie żywicy powoduje zgęstnienie uniemożliwiające wylanie jej z naczynia.

Przetrzymanie jej natomiast w podwyższonej temperaturze powoduje przedwczesne utwardzenie utrudniające dalsze formowanie.

Celem wynalazku jest opracowanie technologii wytwarzania węgla szklistych umożliwiającej przechowywanie w stanie płynnym roztworu żywicy fenolowo-formaldehydowej przez długi okres czasu oraz wyeliminowanie podgrzewania go przed wylaniem do form.

Stwierdzono, że roztwór żywicy fenolowo-formaldehydowej można przechowywać przez kilka miesięcy po zmieszaniu jej z odpowiednią ilością metanolu.

Sposób wytwarzania węgla szklistych według wynalazku obejmuje trzy etapy.

Pierwszy stanowi przygotowanie w znany sposób odwodnionej żywicy fenolowo-formaldehydowej, drugi zmieszanie jej z metanolem umożliwiające długotrwałe jej przetrzymywanie w stanie płynnym, a trzeci formowanie, utwardzenie i karbonizację. Żywice fenolowo-formaldehydową wytwarza się przez polikondensację fenolu z formaldehydem w temperaturze 45-90°C w obecności wody amoniakalnej jako katalizatora. Korzystne właściwości żywicy

uzyskuje się przez dodanie 5% wagowych alkonolu furfurylowego. Warunkiem uzyskania właściwej jakości węgla szklistych jest całkowite odwodnienie żywicy. Odwodnienie prowadzi się w suszarce próżniowej w temperaturze 70-80°C pod ciśnieniem poniżej 10.133,322 Pa w okresie 3-4 godzin.

Sposobem według wynalazku 50-75% wagowych odwodnionej żywicy fenolowo-formaldehidowej miesza się w temperaturze 45-90°C z 25-50% wagowymi metanolu aż do otrzymania roztworu izotropowego żywicy. Tak uzyskany roztwór żywicy w temperaturze 60-90°C formuje się w znany sposób statycznie lub odśrodkowo.

W przypadku formowania statycznego roztwór żywicy wlewa się do form, a następnie utwardza się stosując przyrost temperatury 0,3°C/godzinę aż do osiągnięcia temperatury 60-90°C. Przy formowaniu odśrodkowym odpowiednią ilość roztworu żywicy wlewa się do formy, zamyka się ją, wkłada do pieca grzejnego i łączy z układem napędowym wprawiającym formę w ruch obrotowy o prędkości ponad 600 obr./min. Na skutek działania siły odśrodkowej roztwór żywicy rozprowadzony zostaje równomiernie na obwodzie.

Żywicę utwardza się stosując przyrost temperatury 0,3°C/godzinę aż do osiągnięcia temperatury 90°C. Utwardzone elementy nie powinny posiadać pęknięć i pęcherzy. Dokładne wymiary elementów uzyskuje się stosując dodatkowo znane obróbki mechaniczne. Następnie tak wytworzone elementy poddaje się karbonizacji w piecu gazoszczelnym w atmosferze stale przepływającego gazu obojętnego. Karbonizację do 1000°C prowadzi się przy stałym wzroście temperatury o 2°C/godzinę, a powyżej 1000°C przy wzroście temperatury o 0,5°C/min.

Temperatura końcowa karbonizacji uzależniona jest od przeznaczenia elementu. Przy ustalaniu jej granicznej wartości musi być spełniona zasada, aby element był wygrzewany do temperatury o 200°C wyższej od jego punktu pracy.

Istotną zaletą sposobu według wynalazku jest uzyskanie roztworu żywicy zachowującej swe użytkowe własności przez kilka miesięcy, dzięki czemu nie musi on jak i forma być podgrzewana przed formowaniem. Ponadto zmniejsza się o 50% dodatek stosunkowo drogiego alkonolu furfurylowego oraz straty żywicy przywierającej do ścianek. Stosując połączenie metod formowania statycznego i odśrodkowego oraz regulację granicznej temperatury karbonizacji można uzyskiwać elementy o dowolnych kształtach, wymiarach oraz właściwościach fizycznych.

Przedmiot wynalazku został bliżej wyjaśniony w przykładach jego wykonania. Podane procenty stanowią procenty wagowe.

P r z y k ł a d I . 65% odwodnionej żywicy fenolowo-formaldehidowej miesza się w temperaturze 60°C z 35% metanolu aż do otrzymania roztworu izotropowego żywicy, a następnie pozostawia się go przez 25 godzin celem całkowitego rozpuszczenia się żywicy. Tak przygotowany roztwór żywicy wlewa się do form i umieszcza w komorze grzejnej o temperaturze 60°C. Po 24 godzinach temperaturę podnosi się stopniowo o 0,3°C/godzinę aż do uzyskania temperatury 90°C, po czym formę chłodzi się przez 3 godziny. Następnie uformowany element wyjmuje się z formy i ewentualnie poddaje obróbce mechanicznej. Wytworzone elementy karbonizuje się umieszczając je w piecu gazoszczelnym wyposażonym w stały przepływ argonu. Karbonizację prowadzi się do temperatury 3000°C, najpierw do temperatury około 1000°C przy stałym wzroście temperatury o 2°C/godzinę, a powyżej niej przy wzroście o 0,5°C/godzinę.

W wyniku uzyskuje się tygle, płytki i pręty o średnicy do 4 mm o niżej podanych parametrach fizycznych. Temperatura obróbki termicznej /°C/ - 3000, gęstość /g/cm³/ - 1,43-1,58, porowatość /%/ - 0,2-0,4, twardość /Mohs/ - 4-7,8, wytrzymałość na rozciąganie /9806650 Pa/ - 5-10, opór elektryczny /10⁻⁴ om · cm/ - 30-35, zawartość popiołów /%/ - 0,1, przepuszczalność gazów /cm²/s/ - 10¹¹, przewodnictwo cieplne /kcal/m · h · °C/ - 3-4, współczynnik rozszerzalności /10⁻⁶C⁻¹/ - 1,8-2,2.

P r z y k ł a d II . 75% odwodnionej żywicy fenolowo-formaldehidowej miesza się w temperaturze 60°C z 25% metanolu aż do otrzymania roztworu izotropowego żywicy, a następnie pozostawia się przez 15 godzin celem całkowitego rozpuszczenia się żywicy. Tak przygotowany roztwór żywicy wlewa się w odpowiedniej ilości do formy. Formę zamyka się do pieca grzejnego, łączy z układem napędowym, a następnie po uzyskaniu przez formę temperatury 60°C włącza się ją w ruch obrotowy o prędkości 700 obr./min. Po 24 godzinach temperaturę

podnosi się stopniowo o $0,3^{\circ}\text{C}/\text{godzinę}$ aż do uzyskania temperatury 90°C , po czym formę chłodzi się przez 2,5 godziny. Uformowany element wyjmuje się z formy, poddaje obróbce mechanicznej oraz karbonizacji jak w przykładzie I. W rezultacie uzyskuje się rurę o parametrach zbliżonych jak w przykładzie I.

Sposób według wynalazku ma szerokie zastosowanie w produkcji tygli laboratoryjnych, elektrod, osłon termopar, osłon i dysz do rakiet jak również jako formy i filierki do produkcji szkła.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania węgla szklistych polegający na karbonizacji żywicy fenolowo-formaldehydowej w atmosferze gazu obojętnego, z n a m i e n n y t y m , że 50-75% wagowych odwodnionej żywicy fenolowo-formaldehydowej miesza się w temperaturze $45 - 90^{\circ}\text{C}$ z 25 - 50% wagowymi metanolu, a otrzymany roztwór izotropowy żywicy w temperaturze $60-90^{\circ}$ formuje się w znany sposób statycznie i/lub odśrodkowo, a następnie po utwardzeniu karbonizuje.