

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑰ PL ⑪ 189265

⑬ B1

⑳ Numer zgłoszenia: 337136

⑤ IntCl⁷
C01B 31/02

㉑ Data zgłoszenia: 10.12.1999

⑤④

Sposób wytwarzania kompozytu węgiel-węgiel

④③ Zgłoszenie ogłoszono:
18.06.2001 BUP 12/01

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.07.2005 WUP 07/05

⑦③ Uprawniony z patentu:
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława
Staszica, Kraków, PL

⑦② Twórcy wynalazku:
Janusz Fidelus, Mucharz, PL
Stanisław Błazewicz, Kraków, PL

⑦④ Pełnomocnik:
Kopta Barbara, Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica

⑤⑦ 1. Sposób wytwarzania kompozytu węgiel-węgiel z udziałem włókien węglowych, **znamienny tym**, że polimerową włókninę organiczną poddaje się wstępnej obróbce utleniającej w temperaturze 230-280°C w czasie 2,5-8 godzin, po czym tak przygotowaną włókninę nasycy się żywicą fenolowo-formaldehydową rozcieńczoną alkoholem, z kolei przesyconą włókninę suszy się w temperaturze 30-70°C przez 10-30 godzin, a następnie formuje pod ciśnieniem 2-30 kPa i poddaje utwardzaniu w atmosferze powietrza ogrzewając z szybkością 30-100°C/godz. do temperatury 150-80°C, a uzyskaną kompozycję organiczną poddaje się procesowi karbonizacji, ogrzewając ją do temperatury 1000-1600°C z szybkością 50-100°C/godz. w atmosferze ochronnej.

PL 189265 B1

Sposób wytwarzania kompozytu węgiel-węgiel

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozytu węgiel-węgiel z udziałem włókien węglowych, **znamienny tym**, że polimerową włókninę organiczną poddaje się wstępnej obróbce utleniającej w temperaturze 230-280°C w czasie 2,5-8 godzin, po czym tak przygotowaną włókninę nasycy się żywicą fenolowo-formaldehydową rozcieńczoną alkoholem, z kolei przesyconą włókninę suszy się w temperaturze 30-70°C przez 10-30 godzin, a następnie formuje pod ciśnieniem 2-30 kPa i poddaje utwardzaniu w atmosferze powietrza ogrzewając z szybkością 30-100°C/godz. do temperatury 150-80°C, a uzyskaną kompozycję organiczną poddaje się procesowi karbonizacji, ogrzewając ją do temperatury 1000-1600°C z szybkością 50-100°C/godz. w atmosferze ochronnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako włókninę organiczną stosuje się włókninę z kopolimeru akrylonitrylu i metakrylanu metylu lub czystego poliakrylonitrylu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że żywicę rozcieńcza się alkoholem etylowym w stosunku wagowym 1:1 do 2:1.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu poprawienia odporności na utlenianie karbonizację prowadzi się do temperatury 2000°C z szybkością 3-15°C/min.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozytu węgiel-węgiei, znajdującego zastosowanie jako materiał konstrukcyjny o małej przepuszczalności dla gazów, o zwiększonej odporności chemicznej, obojętności biologicznej i korzystnych właściwościach mechanicznych.

Dla celów techniki próżniowej poszukiwane są materiały, które mogłyby pracować w podwyższonej temperaturze i w warunkach obciążeń mechanicznych, zapewniając próżność układu. Obecnie do takich zastosowań wykorzystuje się beryl lub węgiel szklisty. Węgiel szklisty charakteryzuje się małą przepuszczalnością dla gazów, a jednocześnie jest odporny chemicznie, dzięki czemu można go zastosować w układach próżniowych w warunkach korozyjnych, jednak z uwagi na niskie parametry mechaniczne nie jest w pełni wykorzystany.

Z polskiego opisu patentowego nr 166 256 znany jest sposób wytwarzania węgla szklistego z materiału prekursora, zwłaszcza żywicy fenolowo-formaldehydowej, polegający na tym, że proces karbonizacji prowadzi się w próżni dynamicznej rzędu 100 Pa, stosując prędkość grzania do temperatury karbonizacji 20-100K/godz. Po osiągnięciu temperatury karbonizacji należy materiał prekursora wygrzać w temperaturze 1200-2300K przez okres nie krótszy niż 8 godzin. Po wygrzaniu w temperaturze karbonizacji następuje chłodzenie z szybkością 150-400K/godz., stosując próżnię dynamiczną aż do osiągnięcia temperatury co najmniej 670K. Po przekroczeniu tej temperatury można schładzać materiał w atmosferze utleniającej.

Z opisu patentowego USA nr 4 958 998 znany jest kompozyt z węgla szkłopodobnego, który jako materiał wzmacniający zawiera cząstki ceramiczne. Zastosowanie cząstek ceramicznych jako elementu wzmocnienia nie podnosi zasadniczo parametrów mechanicznych otrzymanego materiału.

Również z amerykańskiego opisu patentowego nr 4 198 382 znany jest materiał kompozytowy węgiel-węgiel składający się z matrycy węglowej zbrojonej włóknami węglowymi. Matryca węglowa składa się z optycznie anizotropowego węgla, natomiast zbrojące włókna zbudowane są z optycznie izotropowego węgla. Metoda produkcji tego kompozytu, zawierającego matrycę węglową zbrojoną włóknami węglowymi obejmuje proces obróbki termicznej

włókien typu „novolac” w zakresie temperatur 250-500°C w atmosferze ochronnej, a następnie proces formowania kompozycji składającej się z 30-90% wagowych włókien po obróbce termicznej i 10-70% wagowych żywicy fenolowej. Produkt ogrzewa się następnie w taki sposób, aby w zakresie temperatur 200-500°C szybkość nie była większa niż 60°C/godz., po czym doprowadza się do końcowej temperatury wypalania.

Celem wynalazku jest rozszerzenie możliwości zastosowania węgla szkłopodobnego poprzez poprawienie jego parametrów mechanicznych przy równoczesnym zachowaniu jego właściwości fizycznych i chemicznych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że polimerową włókninę organiczną, korzystnie z kopolimeru akrylonitrylu i metakrylanu metylu lub czystego poliakrylonitrylu poddaje się wstępnej obróbce utleniającej w temperaturze 230-280°C w czasie 2,5-8 godzin, do momentu uzyskania koncentracji tlenu w strukturze włókna od 10-50% wagowych. Tak przygotowaną włókninę nasycy się żywicą fenolowo-formaldehydową rozcieńczoną alkoholem, korzystnie etylowym w stosunku wagowym 1:1 do 2:1. Przesyconą włókninę suszy się w temperaturze 30-70°C przez 10-30 godzin, formuje pod ciśnieniem 2-30 kPa, a następnie utwardza, ogrzewając w atmosferze powietrza do temperatury 150-180°C, z szybkością 30-100°C/godz. Uzyskaną kompozycję organiczną poddaje się procesowi karbonizacji, ogrzewając ją do temperatury od 1000°C do 1600°C z szybkością 50-100°C/godzinę w atmosferze ochronnej, a następnie korzystnie, w celu poprawienia odporności na utlenianie, karbonizację prowadzi się do 2000°C z szybkością 3-15°C/minutę.

Otrzymany sposobem według wynalazku kompozyt węgiel-węgiel z ciągłą warstwą węgla szkłopodobnego na powierzchni jest w całości materiałem węglowym, a wzmocnienie z włókien węglowych otrzymanych z obróbki włókien organicznych podnosi w sposób zasadniczy parametry mechaniczne warstwy węgla szkłopodobnego, nie zmieniając przy tym jego właściwości takich jak wysoka gazoszczelność, odporność na działanie czynników chemicznych. Łączy więc on w sobie korzystne właściwości mechaniczne materiałów kompozytowych z bardzo dobrymi właściwościami w warunkach wysokiej próżni jakie posiada węgiel szkłopodobny. Materiał jest nietoksyczny i obojętny biologicznie może więc zostać zastosowany w medycynie jako implant konstrukcyjny.

Przykład I

Włókninę poliakrylonitrylową stanowiącą kopolimer 94% wagowych akrylonitrylu i 6% wagowych akrylanu metylu, poddaje się procesowi utleniania w temperaturze 230°C, w czasie 2,5 godziny, w atmosferze powietrza, do momentu uzyskania koncentracji tlenu w strukturze włókna 12% wagowych. Przygotowaną w ten sposób włókninę nasycy się żywicą fenolowo-formaldehydową rozcieńczoną z alkoholem etylowym w stosunku wagowym 1,5:1. Przesyconą włókninę suszy się celem usunięcia rozpuszczalnika w temperaturze 50°C przez 20 godzin. Przesyconą i wysuszoną kompozycję formuje się pod ciśnieniem 8 kPa, a następnie utwardza w atmosferze powietrza, ogrzewając do temperatury 160°C z szybkością 70°C/godzinę. Kompozycję przetrzymuje się w temperaturze 160°C przez okres 2 godzin. Uzyskaną w ten sposób kompozycję poddaje się następnie procesowi karbonizacji, ogrzewając ją do temperatury 1000°C z szybkością 100°C/godz., w atmosferze ochronnej argonu. Następnie w celu poprawienia odporności na utlenianie, karbonizację prowadzi się do 2000°C z szybkością 10°C/min. w atmosferze czystego argonu. Otrzymano kompozyt typu węgiel-węgiel, w którym węgiel występuje w postaci szklistej matrycy, zarówno w objętości materiału, jak i w postaci jednorodnej warstwy na jego powierzchni. Materiał kompozytowy może pracować w warunkach utleniających w temperaturze do 600°C.

Przykład II

Włókninę poliakrylonitrylową stanowiącą czysty poliakrylonitryl, poddaje się procesowi utleniania w temperaturze 250°C w czasie 8 godzin w atmosferze powietrza. Tak przygotowaną włókninę nasycy się żywicą fenolowo-formaldehydową rozcieńczoną z alkoholem etylowym w stosunku wagowym 1,7:1. Przesyconą włókninę suszy się celem usunięcia rozpuszczalnika w temperaturze 50°C w czasie 20 godzin. Powstałą kompozycję formuje się pod ciśnieniem 10 kPa, a następnie utwardza, ogrzewając do temperatury 160°C z szybkością

70°C/godz, w atmosferze powietrza przetrzymując w temperaturze 160°C przez okres 2 godzin. Uzyskany materiał poddaje się następnie procesowi karbonizacji, ogrzewając go do temperatury 1000°C z szybkością 100°C/godz. w atmosferze czystego argonu. Powstały kompozyt typu węgiel-węgiel pokryty ciągłą warstwą węgla szkłopodobnego może pracować w warunkach utleniania do temperatury 400°C.