

(19)



(11)

EP 3 371 350 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
15.04.2020 Patentblatt 2020/16

(51) Int Cl.:
D01F 9/32 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16791004.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2016/076541

(22) Anmeldetag: **03.11.2016**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2017/076964 (11.05.2017 Gazette 2017/19)

(54) ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON KOHLENSTOFFFASERN

APPARATUS FOR PRODUCING CARBON FIBERS

INSTALLATION POUR LA PRODUCTION DE FIBRE DE CARBONE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **05.11.2015 DE 102015221701**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.09.2018 Patentblatt 2018/37

(73) Patentinhaber: **Fraunhofer-Gesellschaft zur
Förderung der
angewandten Forschung e.V.
80686 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **BEYER, Eckhard
01328 Dresden (DE)**
• **LEHMANN, Beata
01219 Dresden (DE)**

(74) Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner mbB
Patent- und Rechtsanwälte
An der Frauenkirche 20
01067 Dresden (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2015/012349 US-B1- 7 824 495

EP 3 371 350 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Anlage zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäß Anspruch 1.

[0002] Bei der herkömmlichen Herstellung von Kohlenstofffasern verringert sich der Wirkungsgrad der konventionellen Karbonisierungsöfen mit steigender Temperatur, wodurch die Prozess- und damit die Herstellungskosten für Kohlenstofffasern steigen. Um die Faserkosten einigermaßen wettbewerbsfähig gegenüber alternativen Leichtbaumaterialien zu machen, werden insbesondere im Automobilbau HT (high tenacity)-Fasern eingesetzt, deren maximale Karbonisierungstemperatur zwischen 1200 °C und 1500 °C liegt. Für bestimmte Anforderungen bzw. Einsatzbereiche (insbesondere Luft- und Raumfahrt, Sport (z. B. Hochleistungssportgeräte), Transport, Konstruktion (z. B. Industrierollen), Medizin, Energie, usw.) werden jedoch Fasern mit höherem Zug-E-Modul (IM (intermediate modulus)/ oder HM (high modulus)) / ggf. mit negativem thermischen Ausdehnungskoeffizienten benötigt, deren Herstellung höhere Karbonisierungstemperaturen erfordert (IM-Typ: 1.500 °C bis 1.800 °C, Tabelle 1 zeigt beispielhaft die Eigenschaften der unterschiedlichen Faserklassentypen.

Tabelle 1: Eigenschaften von Kohlenstofffasern

Eigenschaft	Einheit	HT (HTA)	IM (IM 600)	HM (HM 35)
Dichte	g/cm ³ (20 °C)	1,78	1,8	1,97
Zugfestigkeit	MPa (N/mm ²)	3.400	5.400	2.350
Zug-E-Modul	GPa	235	290	358
Bruchdehnung	%	1,4	1,7	0,6
spez. elektr. Widerstand	Ohm/cm (20 °C)	710	-	710
thermischer Ausdehnungskoeffizient	10 ⁻⁶ /K	-0,1	-	-0,5
Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)	17	-	115
spez. Wärmekapazität	J/(kg·K)	710	-	710

[0003] Da mit der konventionellen Ofentechnologie die Heizraten nicht beliebig erhöht werden können, wird sich vorrangig auf die Herstellung von Kohlenstofffasern des HT-Typs konzentriert, der wahrscheinlich bald den Standard-Carbonfasertyp bildet. Die hohen Energiekosten und damit die hohen Faserpreise der IM- und HM-Typen sind z.B. im Automobilbau mit den herkömmlichen Herstellungsverfahren nicht wettbewerbsfähig.

[0004] Für eine flexiblere Gestaltung der mechanischen Eigenschaften (Faserzugfestigkeit steigt bis ca. 1500 °C und sinkt anschließend bei weiter steigendem Zug-E-Modul wieder) ist es unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit/des Preises für den Einsatz in oben aufgeführten Bereichen erforderlich, den Energie- und Zeitaufwand des Herstellungsprozesses insbesondere bei den hohen Karbonisierungstemperaturen zu reduzieren.

[0005] Da bekannt ist, dass oberhalb 900 °C bis zu einer Temperatur von 3000 °C mit Heizraten von mehreren 100 K/min ohne Qualitätseinbußen gearbeitet werden kann, sollen alternative Heizverfahren mit höheren Aufheizraten eingesetzt werden können, die die Energie direkt (anstatt konvektiv) auf die Faser übertragen und damit zu einer schnelleren Aufheizung mit höherem Wirkungsgrad führen. Dadurch kann eine Kostensenkung im Karbonisierungsprozess um bis zu 25 % erzielt werden. Damit kann ein Hauptnachteil des Einsatzes von Kohlenstofffasern - nämlich der hohe Preis - reduziert und die Fasern können besser in ihren mechanischen Eigenschaften/thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf die Produktanforderungen abgestimmt werden.

[0006] Am häufigsten werden als Precursor Polyacryl-Nitril- Fasern (PAN) eingesetzt. Es können aber auch andere Precursoren, die mit anderen Kohlenwasserstoffverbindungen sowie mit Kohlenwasserstoffe enthaltende Verbindungen gebildet sind, eingesetzt und mit angepassten Prozessparametern angewandt werden. So können beispielsweise auch Polyolefine wie Polyethylen, Zellulose, Lignin, Polyvinylchlorid, Phenole und deren Copolymere eingesetzt werden.

[0007] WO2015012349 offenbart ein Karbonisierungsverfahren zum Karbonisieren von Vorläuferfasern, wobei während des Transports sind mehrere Karbonisierungsöfen zum Erhitzen der Fasern in der Transportrichtung angeordnet, und in mindestens einem der Karbonisierungsöfen unter den mehreren Karbonisierungsöfen wird ein Plasma verwendet um die Fasern zu erhitzen, die durch den Ofeninnenraum laufen.

[0008] US7824495 offenbart eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von vollständig carbonisierten oder graphitisierten Kohlenstofffasern unter Verwendung einer Mikrowellenunterstützten Plasma (MAP) -Verarbeitung umfasst eine längliche Kammer, in der ein Mikrowellenplasma in einer ausgewählten Gasatmosphäre angeregt wird. Die Faser wird kontinuierlich durch die Kammer gezogen und tritt durch Öffnungen ein und aus, um das Eindringen von Luft zu minimieren.

[0009] So ist es in der nicht vorveröffentlichten DE 10 2015 204 589 beschrieben, dass der konventionelle Karbonisierungsprozess auch bei Temperaturen über 1150 °C durchgeführt werden kann. Darüber hinaus sind alternative Verfahren für höhere Heizraten und größere Prozesseffizienz durch direkte Wärmeenergieübertragung anstatt der indirekten konvektiven Wärmeenergieübertragung beschrieben:

- Karbonisierung mittels Laser
- Karbonisierung mittels Elektronenstrahlen
- Karbonisierung mittels Mikrowellenplasma
- Karbonisierung mittels elektrischer Widerstandsheizung:

Eine Erwärmung durch Anlegen einer elektrischen Spannung, wie dies bei einer elektrischen Widerstandsheizung durchgeführt wird, setzt eine elektrische Mindestleitfähigkeit der weiter zu erwärmenden Fasern voraus, die nach dem Stabilisieren konventioneller Precursoren noch nicht vorhanden ist (elektrische Leitfähigkeit im M Ω -Bereich). Es ist daher eine vorgeschaltete erste Karbonisierungszone bis zu einer Temperatur von mindestens 600 °C (PAN-Precursoren) erforderlich, um elektrische Widerstände der Fasern im unteren k Ω -Bereich zu erreichen, die eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit ermöglichen. Der elektrische Widerstand für PAN-Precursorfaser kann im Bereich bis 1200 °C reduziert werden.

[0010] Es ist auch bekannt, dass die Karbonisierungstemperatur die entscheidende Prozessgröße ist, während die Karbonisierungsatmosphäre (N₂, H₂, Ar, Vakuum) und Vorspannung der Fasern während des Stabilisierens nur von untergeordneter Bedeutung sind. Außerdem ist es bekannt, dass sich die elektrische Leitfähigkeit bis ca. 1300 °C erhöht. Diese bleibt anschließend bei höheren Temperaturen nahezu konstant. Das heißt, dass der elektrische Widerstand als Parameter zur Online-Qualitätskontrolle nur bis zu einer Temperatur von 1300 °C eingesetzt werden kann.

[0011] Wird eine elektrische Spannung an PAN-Fasern für eine elektrische Widerstandsbeheizung angelegt, kann dies bisher lediglich bis zu einer maximalen Temperatur von 2450 °C durchgeführt werden. Hier beginnt die Sublimation der im Kern liegenden Kohlenstofffasern, wobei die Filamente im Mantel den Kohlenstoff adsorbieren, was wiederum den elektrischen Widerstand und die erreichbare Erwärmung reduziert, so dass noch mehr sublimierter Kohlenstoff aufgenommen werden kann und dadurch der Faserdurchmesser weiter steigt. Dieser Umbauprozess führt zu einem Loch in der Kabelmitte und kann letztendlich zum Bruch führen.

[0012] Es ist davon auszugehen, dass jedes Material (abhängig von Precursorpolymerstyp, Faserfeinheit, Aufmachungsform (Filamentkabel, Flächengebilde)) eine spezifische elektrische Widerstandskurve aufweist, so dass zu empfehlen ist, diese mittels online-Messung zu ermitteln, wobei der elektrische Widerstand immer temperaturabhängig ist (Arrhenius-Gleichung).

[0013] Die elektrische Mindestleitfähigkeit kann auch dadurch erreicht werden, dass die Precursorfaser durch Zusatz von leitfähigen Partikeln, insbesondere Kohlenstoffnanoröhren (CNT) leitfähig gemacht wird. Dadurch kann die elektrische Widerstandsheizung auch für eine Stabilisierung der Ausgangsfasern eingesetzt werden. Die Pyrolyse beginnt im Randbereich der CNTs (Elektronen wandern innerhalb der Matrix in den CNTs), so dass hier höhere Temperaturen als in der PAN-Matrix auftreten. Schrittweise breitet sich die Pyrolyse in der Precursormatrix aus.

[0014] Die oben genannten Verfahren wurden jeweils als separate Prozesse entwickelt.

[0015] Eine weitere bekannte Möglichkeit ist die laserunterstützte Hybrid-Karbonisierung von stabilisierten Polymerfasern, wie sie in DE 10 2015 204 589 beschrieben ist. Darin wird bereits der optionale Einsatz einer Mikrowellenplasmaquelle zur effizienteren Erwärmung der Precursorfaser(n) nach der konventionellen Ofenerwärmung vor der Laserbehandlung angesprochen. Darüber hinaus sind bisher keine Herstellungsverfahren bekannt, bei denen unterschiedliche Ansätze gemeinsam zur Erwärmung und die Herstellung von Kohlenstofffasern angewandt werden.

[0016] Es ist daher Aufgabe der Erfindung, Möglichkeiten für die Herstellung von Kohlenstofffasern anzugeben, mit denen der Energiebedarf reduziert und/oder die für die Herstellung erforderliche Zeit reduziert werden kann.

[0017] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einer Anlage, die die Merkmale des Anspruchs 1 aufweist, gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung können mit in untergeordneten Ansprüchen bezeichneten Merkmalen realisiert werden.

[0018] Bei der erfindungsgemäßen Anlage zur Herstellung von Kohlenstofffasern wird mindestens eine aus einem polymeren Material gebildete Faser oder ein textiles Gebilde aus solchen Fasern in bereits stabilisierter Form als Vorprodukt durch mehrere Module hindurchgeführt. Dabei ist mindestens ein Modul zur elektrischen Widerstandsheizung der Faser(n), mindestens ein weiterer Modul zur Erwärmung der Faser(n) mittels eines mit Mikrowellen generierten Plasmas und/oder zur Erwärmung der Faser(n) mittels eines auf die Faser(n) gerichteten defokussierten Laserstrahls ausgebildet.

[0019] Nachfolgend soll ausschließlich der Begriff Faser genutzt und darunter auch ein aus diesen Fasern gebildetes textiles Gebilde, wie beispielsweise ein Gewebe, Gewirk oder Geflecht verstanden werden.

[0020] Vorteilhaft sollte in jedem Fall ein Modul vorhanden sein, der zur elektrischen Widerstandsheizung der Faser(n) ausgebildet ist.

[0021] Vorteilhaft kann in einer Ausführungsform in Vorschubbewegungsrichtung der Faser(n) ein Modul, der zur Erwärmung der Faser(n) mittels eines mit Mikrowellen generierten Plasmas ausgebildet ist, vor einem Modul zur elektrischen Widerstandsheizung der Faser(n) angeordnet sein.

[0022] Günstig ist es, wenn ein Modul zur gleichzeitigen Erwärmung der Faser(n) (3) durch elektrische Widerstandsheizung und durch Bestrahlung mit defokussiertem Laserstrahl ausgebildet ist, wodurch der erforderliche Bauraum für die Installation der Anlage reduziert werden kann.

[0023] An einer erfindungsgemäßen Anlage können Messwalzen oder Messkontakte an der/den Faser(n) angreifen, mit denen die elektrische Leitfähigkeit der Faser(n) für eine Regelung der Erwärmung der Faser(n) bestimmbar ist. Die Regelung kann dabei für alle genutzten Module der Anlage erfolgen. Neben der Regelung der für die Erwärmung genutzten Leistung kann auch die Vorschubgeschwindigkeit der Faser(n) geregelt werden.

[0024] In einer Ausführungsform eines Moduls zur Erwärmung der Faser(n) mittels elektrischer Widerstandsheizung ist/sind die Faser(n) zwischen Walzenpaaren hindurch geführt und zwei in Vorschubbewegungsrichtung der Faser(n) nacheinander angeordnete Walzenpaare (2, 2') jeweils an einen Pol einer elektrischen Spannungsquelle angeschlossen.

[0025] In einer anderen Ausführungsform eines solchen Moduls ist/sind die Faser(n) um entgegengesetzt zueinander angeordnete Oberflächenbereiche von mindestens zwei in Vorschubbewegungsrichtung der Faser(n) angeordneten Walzen geführt und die zwei Walzen jeweils an einen Pol einer elektrischen Spannungsquelle angeschlossen. Bei dieser Ausführungsform können die mindestens zwei Walzen parallel zueinander bewegt werden, wodurch der Weg den die Faser(n) zwischen den jeweiligen zwei Walzen bei der Vorschubbewegung zurücklegen und die entsprechend dazu erforderliche Zeit verändert werden kann. Es kann so zusätzlich Einfluss auf die Erwärmung der Faser(n) genommen werden, ohne dass die elektrische Leistung und insbesondere der elektrische Strom bei der elektrischen Widerstandsheizung zwingend verändert werden muss. Allein oder zusätzlich dazu können die parallel zueinander ausgerichteten Rotationsachsen der mindestens zwei Walzen in unterschiedlichen Ebenen angeordnet sein, so dass sie in mindestens zwei Achsen zueinander versetzt angeordnet sein können.

[0026] Es besteht auch die Möglichkeit, bei einem Modul, der zur elektrischen Widerstandsheizung ausgebildet ist, dass in Vorschubbewegungsrichtung der Faser(n) mehrere Heizelemente nacheinander angeordnet sind und dabei jeweils zwei nebeneinander angeordnete Heizelemente an einen Pol einer elektrischen Spannungsquelle angeschlossen sind. Vorteilhaft kann/können die Faser(n) durch die thermisch isolierten Heizelemente hindurch geführt werden.

[0027] Es kann auch ein Modul als herkömmlich ausgebildeter Durchlaufofen ausgebildet sein.

[0028] In mindestens einem der Module können mehrere Heizzonen zur sukzessiven Erwärmung der Faser(n) in Vorschubbewegungsrichtung vorhanden sein.

[0029] Die Module können miteinander in Reihe und dabei in vorteilhafter Reihenfolge kombiniert angeordnet werden, wobei die jeweilige Anlage horizontal, vertikal oder U-förmig aufgebaut sein kann. Das zu karbonisierende Precursor-material (insbesondere voroxidiertes Material in Form von Fasern, ein oder mehrere parallel nebeneinanderliegende Endlosfilamentgarne oder Rovings oder textile Flächegebilde) wird an einer Stirnseite der Anlage hinein und auf der anderen Stirnseite herausgeführt. Dabei sollte in allen eingesetzten Modulen mit den bei der Karbonisierung üblichen Inertgasen gearbeitet werden. So können die Module beispielsweise wie folgt kombiniert werden:

- Mikrowelle - elektrische Widerstandsheizung
- Mikrowelle - Laser
- elektrische Widerstandsheizung - Laser
- elektrische Widerstandsheizung - Mikrowelle

[0030] Es können aber auch drei unterschiedliche Module miteinander kombiniert werden. Dabei besteht auch die Möglichkeit einen Modul, der als herkömmlicher Ofen ausgebildet ist, in eine erfindungsgemäße Anlage zu integrieren.

[0031] In einer ebenfalls günstigen Ausführungsform kann ein zur elektrischen Widerstandsheizung ausgebildetes Modul genutzt werden, bei dem Precursorsfasern mit einer ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit in einen solchen Modul eingeführt werden. Dazu können an und/oder in Fasern elektrisch leitende Partikel fixiert oder vorhanden sein. Bevorzugt sollten Kohlenstoffnanoröhren mit besonders hohem Aspektverhältnis dazu genutzt werden, da diese bereits mit einem geringen Anteil zu einer ausreichend großen elektrischen Leitfähigkeit der Fasern führen. So vorbereitete Precursorfaser können beispielsweise einen Kern-Mantelaufbau aufweisen. Dabei können die elektrisch leitenden Partikel in einen äußeren Mantel integriert sein oder einen Kern, der von einem mit Precursormaterial gebildeten Mantel umschlossen ist, bilden. Es besteht auch die Möglichkeit, einen Mantel, der einen Kern, der vollständig oder überwiegend aus Kohlenstoffnanoröhren gebildet ist, umschließt, vor der thermischen Behandlung zu entfernen, so dass Kohlenstoffnanoröhren ausschließlich oder nahezu ausschließlich karbonisiert und/oder zu einer Faser verfestigt und aus ihnen Kohlenstofffasern oder daraus gebildete textile Gebilde hergestellt werden können. Es ist aber auch möglich, einen Kern, der nicht aus Kohlenstoffnanoröhren gebildet ist, zu entfernen und lediglich einen Mantel, der vollständig oder zumindest überwiegend aus Kohlenstoffnanoröhren besteht, thermisch zu behandeln, um Kohlenstofffasern zu erhalten. Dabei kann ein solcher Kern auch durch thermische Behandlung, beispielsweise Sublimation oder Pyrolyse entfernt

werden.

[0032] Es können auch Kohlenstoffnanoröhren beispielsweise in einer mit Wasser und ggf. einer oberflächenaktiven Verbindung (Tensid) gebildeten Suspension auf die Oberfläche eines Precursormaterials aufgebracht und fixiert werden. Nach dem Verdampfen kann eine thermische Behandlung durch elektrische Widerstandsheizung in einem entsprechend ausgebildeten Modul durchgeführt und eine Karbonisierung erreicht werden. Dazu können beispielsweise entsprechend ausgebildete Walzen und elektrische Kontakte genutzt werden, wie dies bereits beschrieben ist und nachfolgend zu beschreiben sein wird. Es können also so elektrisch leitende Fasern oder aus solchen Fasern hergestellte textile Gebilde bei einem für eine elektrische Widerstandsheizung ausgebildeten Modul verwendet werden.

[0033] Sollten die Fasern trotz der zugesetzten Nanopartikel, vorzugsweise Kohlenstoffnanoröhren, noch nicht die für die Karbonisierung ausreichenden elektrischen Widerstände im Ohmbereich aufweisen, kann der elektrische Widerstand in Abhängigkeit des Gehaltes an Kohlenstoffnanoröhren zum Beispieldurch eine angelegte Wechselspannung größer 100 V bei einer Stromstärke kleiner 10 mA und einem Walzenabstand von zum Beispiel 35 mm deutlich reduziert und so eine Erwärmung durch elektrische Widerstandsheizung möglich werden. Dieser ersten Heizzone können weitere folgen.

[0034] Je nach Ausgangsprecursormaterial und dessen elektrischer Leitfähigkeit sowie den Karbonisierungsanforderungen kann das Verfahren mit vorliegender Erfindung variabel für alle drei Faserklassen (Tabelle 1) gestaltet und ggf. auch optional mit einem konventionellen Ofenprozess zur konvektiven Erwärmung kombiniert werden.

[0035] Die Module wie Ofen, Mikrowellenplasma und elektrische Widerstandsheizung können ein- oder mehrzonig aufgebaut sein.

[0036] Bei einer elektrischen Widerstandsheizung kann elektrischer Gleich- oder auch elektrischer Wechselstrom durch die zu erwärmende(n) Faser(n) fließen. Zwischen einem Eingangs- und Ausgangswalzenpaar einer Heizzone - die vorzugsweise aus Graphit bestehen können und außerhalb eines Rohres (z.B. aus Quarzglas, Graphit) kalt gelagert sind - kann eine elektrische Spannung angelegt werden, mit der durch den elektrischen Stromfluss durch die Faser(n) das Fasermaterial erwärmt wird. Das Fasermaterial sollte dabei möglichst vollständig und homogen auf den Walzenoberflächen aufliegen, um die elektrischen Übergangswiderstände so klein, wie möglich zu halten. Um dies zu erreichen, können vor den Heizwalzen Systeme zur Ausrichtung und Positionierung der Faser(n), insbesondere Breithaltewalzen angeordnet sein. Die Oberwalzen können auf die elektrischen stromführenden Unterwalzen mit einem konstanten Liniendruck, z. B. durch Federkraft, gepresst werden. Da durch die Karbonisierung in einer Zone 1 (s. Figur 1) das Fasermaterial elektrisch leitfähiger wird, kann in der jeweils nachfolgenden Zone 2 ggf. mit reduzierter elektrischer Stromstärke gearbeitet werden, um das Material nicht zu überhitzen. Alternativ kann der Walzenabstand zwischen den an eine elektrische Spannungsquelle angeschlossenen Walzenpaaren verändert werden. Die Fadenzugspannung der Faser(n) kann in jeder Heizzone durch die Wahl der Drehzahlen des jeweiligen Ein- und Ausgangswalzenpaares separat eingestellt werden.

[0037] Um die aus Konvektion und Strahlung resultierenden Wärmeverluste zu minimieren, kann eine Rohrauskleidung mittels temperaturbeständigen Reflektoren/Spiegeln erfolgen.

[0038] Eine elektrische Widerstandsheizung kann online gesteuert und/oder geregelt werden. Damit lassen sich die Karbonisierungsgrade definiert einstellen.

[0039] Bevorzugt kann in der jeweils in Vorschubrichtung der Faser(n) letzten Heizzone die Steuerung und/oder Regelung durchgeführt werden. Das Messwalzenpaar für die Steuerung kann vor den Breithaltewalzen angeordnet sein. Ein Messwalzenpaar für die Regelung der Vorschubgeschwindigkeit und/oder des elektrischen Stromes für die elektrische Widerstandsheizung der Faser(n) kann unmittelbar nach dem Ausgang der Heizzone angeordnet sein. Diese Walzen können den elektrischen Widerstand der elektrisch leitenden Faser(n) erfassen und darauf aufbauend ein Steuer- oder Regelsignal für die Änderung des Stromstärke (Spannungs)-Nennwertes an den beheizten Walzen abgeben, so dass bei Abweichungen des elektrischen Widerstandes vom Sollwert direkt in den Prozess eingegriffen werden kann, um einen konstanten Karbonisierungsgrad zu sichern. Das ist bis zu einer Karbonisierungstemperatur von z.B. etwa 1300 °C (PAN-Precursoren) möglich. Die Karbonisierung kann hier bis zu einem konstanten elektrischen Widerstand (einem konstanten Karbonisierungsgrad) geführt werden, evtl. Schwankungen des Faserdurchmessers und daraus resultierende unterschiedliche elektrische Widerstände können ausgeglichen werden.

[0040] Die Widerstandsheizung kann darüber hinaus auch bei Karbonisierungstemperaturen bis zu 2450 °C eingesetzt werden. Die Prozesskontrolle kann dabei beispielsweise indirekt über eine Temperaturmessung, z.B. mittels Pyrometer oder mit Messung mit Wärmebildkamera durch Sichtfenster, erfolgen.

[0041] Stabilisiertes Fasermaterial kann zuerst von einer Abwicklung durch einen Modul, in dem das Fasermaterial mit einem Plasma, das von mindestens einer Mikrowellenplasmaquelle generiert worden ist, erwärmt und modifiziert werden. Dadurch reduziert sich der elektrische Widerstand, so dass sich an dieses Modul in Vorschubbewegungsrichtung des Fasermaterials ein weiteres Modul, das zur elektrischen Widerstandsheizung ausgebildet ist, anschließen kann. Am Einlauf in das Modul und am Auslauf zur elektrischen Widerstandsheizung sind vorteilhaft Messstellen zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Faser(n) vorhanden. An den Modul mit elektrischer Widerstandsheizung kann sich ein Modul, in dem eine zusätzliche Erwärmung mittels Laserstrahlung erfolgt, in Vorschubbewegungsrichtung der

Faser(n) anschließen.

[0042] Es ist aber auch ein kombinierter Modul, mit dem eine Erwärmung durch elektrische Widerstandsheizung und Laserstrahlung erreicht werden kann, möglich. Dabei sollte die Kammerwandung dieses Moduls zumindest bereichsweise für Laserstrahlung transparent sein, so dass mindestens ein Laserstrahl auf die Oberfläche der/den Faser(n) gerichtet werden kann. Die Kammerwand kann dabei beispielsweise zumindest bereichsweise aus Quarzglas gebildet sein.

[0043] An den letzten Modul vor einer Aufwicklung kann eine Avivagevorrichtung angeordnet sein.

[0044] Die Anlage kann durch einen Zusatzmodul zur Stabilisierung erweitert werden. Dieser soll vorzugsweise aus einem Mikrowellenplasma-Modul in O₂-Atmosphäre bestehen.

[0045] Anstelle rotierender Walzenpaare kann die Erwärmung der Faser(n) mit stationären Walzen, die nicht rotieren, erfolgen. Die nicht rotierenden Walzen können aber translatorisch bewegt werden, so dass die jeweilige Achse der jeweiligen mittleren Längsachse der Walze verschoben werden kann. So kann z.B. der Abstand zwischen den mittleren Längsachsen und damit auch der Abstand der Oberflächen von zwei nebeneinander angeordneten Walzen verändert werden. Für die Vorschubbewegung der Faser(n) können dann andere geeignete Mittel eingesetzt werden, wie dies z.B. Walzenpaare, zwischen denen die Faser(n) transportiert werden, sein können.

[0046] Die zum Heizen eingesetzte elektrische Spannung kann dabei nicht punktuell, sondern auf der gesamten Oberfläche von Walzen, über die die Fasermaterialien (Filamentgarn, flexible Fläche) geführt werden, wirksam sein. Eine stationäre Walze kann aus einem flexiblen Heizband (Hohlwalze) bestehen. Eine der beiden Walzen eines Walzenpaares (oder beide) können vertikal verschiebbar gelagert sein, um die Faserlänge zwischen den beiden Walzen einstellen und damit zusätzlich die in die Faser übertragene Wärmeenergie beeinflussen zu können. Der Aufbau kann dabei ebenfalls modular sein. Vorzugsweise in der in Vorschubbewegungsrichtung letzten Heizzone kann eine kombinierte Steuerung und Regelung der elektrischen Stromstärke (Spannung) integriert werden, wie dies bereits vorab beschrieben worden ist.

[0047] Vorteile stationärer Walzen sind:

- einfachere Konstruktion
- geringere Wartung
- bessere Ausnutzung der Wärmeenergie zur Pyrolyse
- größere Fläche zur Wärmeübertragung sowie den elektrischen Stromfluss und damit
- höhere Durchlaufgeschwindigkeiten.

[0048] Anstelle eines Walzenpaares zum Transport des Materials (Fasern, flexible Flächen) kann auch ein Einzugs-tisch, der eine auf das Material abgestimmte Gravur, z. B. Rillen, besitzen kann, eingesetzt werden.

[0049] Die Gestaltung der Heizelemente kann bei Fasern und insbesondere flexiblen Flächen geringer Breite auch so ausgeführt werden, dass die Materialien nicht auf der Oberfläche der Heizflächen entlang geführt werden, sondern durch das Innere von Heizelementen, die mit elektrischen Kontakten für den Anschluss elektrischen Stroms versehen sind. Diese Kontakte können in Vorschubbewegungsrichtung nacheinander angeordnet sein. Es können mehrere solcher Heizelemente nacheinander angeordnet sein und mit mehreren Kontakten durch elektrische Widerstandsheizung eine stufenweise Erwärmung der Faser(n) erreicht werden.

[0050] Die Heizelemente können eine unterschiedliche Geometrie, z.B. mit kreisrundem oder halbkreisförmigem Querschnitt aufweisen, so dass die translatorisch bewegte(n) Faser(n) von der Heizelementwandung, die bevorzugt thermisch isoliert ist, teilweise umschlossen ist/sind und die Faser(n) durch kleine an den Stirnseiten der Heizelemente angeordnete Öffnungen durch die Heizelemente hindurchgeführt werden. Die Länge kann an die gewünschte Vorschubgeschwindigkeit der Faser(n) angepasst werden (Je länger die Heizelemente sind, desto höher kann die Vorschubgeschwindigkeit sein.). Zum Zwecke der elektrischen Kontaktierung der Faser(n) können zusätzliche Faserführungselemente, z.B. mit Federkraft aufgedrückte, infolge der Anpresskraft selbst rotierende Rollen, eingesetzt werden.

[0051] Der Aufbau kann modular sein. Vorzugsweise in der letzten Heizzone kann eine kombinierte Steuerung und Regelung der Stromstärke (Spannung) integriert werden, wie dies bereits vorab beschrieben ist.

[0052] Vorteile dieser Lösung im Vergleich zu Walzen sind:

Die Wärmeenergie bleibt im Heizelement und damit in einem begrenzten Volumen. Daraus resultieren ein höherer Wirkungsgrad und die Reduzierung von erforderlicher Heizenergie.

[0053] Der Aufwand für die Wärmeisolierung der Anlage sinkt beträchtlich (Nur beheizte Elemente anstatt der gesamten Prozesskammer müssen isoliert werden.) Damit ist ein Quarzglasrohr anstatt eines Graphitrohres auch bei Karbonisierungstemperaturen über 1250 °C einsetzbar.

[0054] Es wurde bereits zumindest andeutungsweise zum Ausdruck gebracht, dass die Vorschubgeschwindigkeit, mit der die Faser(n) durch einzelne Module bewegt wird, in den einzelnen Modulen geregelt oder gesteuert werden kann.

[0055] Außerdem kann es erforderlich sein, auch die Zugspannung, die auf die Faser(n) wirkt in den einzelnen Modulen unterschiedlich einzustellen. Dementsprechend kann es erforderlich und vorteilhaft sein, die Herstellung diskontinuierlich

durchzuführen. Dabei sind zwischen Modulen, die in Vorschubbewegungsrichtung nacheinander angeordnet sind, Puffer für die Faser(n) vorzusehen. Dazu kann/können die Faser(n) aufgerollt und in gerollter Form zwischengelagert werden, bevor sie einem nachfolgend angeordneten Modul zugeführt werden. Dies ist in der Regel der Fall, wenn in Vorschubbewegungsrichtung ein Modul, in dem mit größerer Vorschubgeschwindigkeit gearbeitet wird, vor einem Modul, durch

das die Faser(n) mit kleinerer Vorschubgeschwindigkeit bewegt werden, angeordnet ist.

[0056] Mit der Erfindung kann der Energiebedarf deutlich vermindert werden, so dass auch die für die gesamte Modifizierung der eingesetzten Precursorfaser(n) bis hin zur fertig hergestellten Kohlenstofffaser in erheblich verkürzter Zeit erreicht werden kann. Der erforderliche Bauraum kann verringert werden, da eine Verkürzung der Anlagenlänge möglich ist. Außerdem können definierte Heizraten ggf. auch ohne zwischenzeitliche Abkühlung eingehalten werden.

Die Regelbarkeit des gesamten Prozesses sowie des Karbonisierungsgrades und damit der strukturellen bzw. mechanischen Eigenschaften in definiertem, precursorabhängigen Temperaturfenstern kann durch verbesserte Online Prozesskontrolle erreicht werden. Die Prozessführung kann erheblich variabler erfolgen und es sind beliebige Kombinationsmöglichkeiten aus Plasma-, Widerstands- und Laserkarbonisierung möglich, so dass Kohlenstofffasern mit ganz bestimmten Eigenschaften hergestellt werden können. Durch Anpassung oder Austausch von Modulen, die auch anders miteinander kombiniert werden können, was insbesondere die Reihenfolge in Vorschubbewegungsrichtung betrifft, können unterschiedlich konfigurierte Kohlenstofffasern mit einer so modifizierten Anlage hergestellt werden.

[0057] Nachfolgend soll die Erfindung beispielhaft näher erläutert werden.

[0058] Dabei zeigen:

Figur 1 in schematischer Form ein Beispiel eines Moduls zur elektrischen Widerstandsbeheizung mit zwei Heizzonen;

Figur 2 in schematischer Form ein weiteres Beispiel eines Moduls zur elektrischen Widerstandsbeheizung mit zwei Heizzonen;

Figur 3 in schematischer Form ein weiteres Beispiel eines Moduls zur elektrischen Widerstandsbeheizung mit mehreren Heizelementen, die Heizzonen bilden und

Figur 4 Raman-Spektrogramme für eine Faser vor und nach einer Behandlung mittels elektrischer Widerstandsheizung gemäß Beispiel 3.

[0059] Bei dem in Figur 1 gezeigten Beispiel eines Moduls zur elektrischen Widerstandsheizung werden Fasern 3, die bereits teilweise karbonisiert und dabei elektrisch leitend sind mittels zweier Walzenpaare 1 gefördert. Zwischen den beiden Walzenpaaren 1 sind in einem Abstand zueinander zwei Walzenpaare 2 angeordnet, von denen jeweils mindestens eine Walze an eine elektrische Spannungsquelle angeschlossen ist. Bei dem gezeigten Beispiel handelt es sich jeweils um eine elektrische Gleichspannungsquelle, bei deren ein Pol an eine oder beide in Vorschubbewegungsrichtung der Fasern 3 vordere(n) und ein Pol an die danach angeordnete(n) Walze(n) 2 bzw. 2' angeschlossen sind, so dass über die Fasern 3 zwischen den Walzen 2 bzw. 2' ein für eine Erwärmung ausreichend großer elektrischer Strom fließt. Die dabei erreichbare Temperaturerhöhung wird durch den elektrischen Strom und die elektrische Leitfähigkeit der Fasern 3 beeinflusst.

[0060] Wie aus Figur 1 erkennbar, sind bei dem gezeigten Beispiel zwei Heizzonen 1 und 2 in Vorschubbewegungsrichtung nacheinander angeordnet, so dass eine stufenweise Temperaturerhöhung erreicht werden kann.

[0061] Dabei kann, wie im allgemeinen Teil der Beschreibung bereits erwähnt, der elektrische Strom bzw. die elektrische Leitfähigkeit der Fasern zwischen oder direkt an Walzen 2 oder 1 gemessen und für eine Regelung der zu erreichenden Temperatur herangezogen werden, wodurch Einfluss auf die Eigenschaften der so erwärmten Fasern 3 genommen werden kann.

[0062] Üblicherweise kann bei einer Heizzone 1 mit einer elektrischen Spannung von 20 bis 50 V und einem elektrischen Strom von 2,5 A bis 5 A an den Walzen 2 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von größer als 6 m/h gearbeitet werden.

[0063] In nicht dargestellter Form kann in Vorschubbewegungsrichtung vor dem in Figur 1 gezeigten Modul zur elektrischen Widerstandsbeheizung ein Modul angeordnet sein, bei dem eine Erwärmung der Fasern 3 durch den Einfluss eines Plasma, das von einer oder mehreren Mikrowellenquellen generiert wird, erreicht wird. Dabei kann es sich vorteilhaft um eine Vorrichtung handeln, wie sie in DE 10 2015 205 809 A1, auf deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich Bezug genommen wird, handeln. Bei dieser Vorrichtung zur Herstellung von Kohlenstofffasern mit Plasmaunterstützung, wird mindestens eine aus einem polymeren Material gebildete Faser in stabilisierter Form als Vorprodukt in eine in Richtung der Faser(n) langgestreckte Kammer an einer Stirnseite hinein und an der gegenüberliegenden Stirnseite herausgeführt ist. Dabei sind mehrere gepulst betreibbare Magnetrons in einer Reihenanordnung über die Länge der Kammer angeordnet. Durch eine jeweils gegenüberliegende Anordnung von Einkoppelementen für Mikrowellen in einer entsprechenden Reihenanordnung, werden Mikrowellen, die von Magnetrons emittiert werden, gleichzeitig und mit jeweils gleicher Phase aus zwei entgegengesetzten Richtungen auf die Faser(n) gerichtet. Die Magnetrons sind an eine elek-

tronische Steuerung angeschlossen, die so ausgebildet ist, dass eine Steuerung der Magnetrons erreichbar ist, mit der über die Länge der Kammer ein zumindest nahezu homogenes Plasma ausgebildet ist.

[0064] In der Kammer können Drücke unterhalb des Umgebungsdruckes (Atmosphärendruck) bis zu einem Druck geringfügig oberhalb des Umgebungsdruckes, bevorzugt maximal 10 % mehr, eingehalten sein.

[0065] Als Gase für die Behandlung der Faser(n) und die Plasmabildung können die üblicherweise dazu eingesetzten Gase, insbesondere Argon und Stickstoff genutzt werden.

[0066] An einer Seite der Kammer können beispielsweise vier Magnetrons angeordnet sein. Über Rechteckhohlleiter können die von den Magnetrons emittierten Mikrowellen infolge deren Verzweigung jeweils zu an den Längsseiten der Kammer gegenüberliegend angeordneten Einkoppelementen geführt und in das Innere der Kammer aus entgegengesetzter Richtung gerichtet werden. Mit der Energie der Mikrowellen wird ein Plasma aus gasförmigen Spezies gebildet, die im Inneren der Kammer enthalten sind. Mit den erreichbaren Temperaturen des gebildeten Plasma kann die Herstellung von Kohlenstofffasern effektiver und in erheblich kürzerer Zeit erfolgen.

[0067] Plasma kann daher immer zwischen einem Paar von gegenüberliegend angeordneten Einkoppelementen ausgebildet werden. Dabei treten Bereiche zwischen nebeneinander angeordneten Einkoppelementen auf, in denen das Plasma eine geringere Plasmadichte aufweist. Dem kann mit einem Versatz der sich gegenüberliegend angeordneten und an ein gemeinsames Magnetron angeschlossenen Einkoppelementen in Längsrichtung der Kammer und/oder einem gepulsten Betrieb der Magnetrons mit einem Phasenversatz entgegen getreten werden. Der Phasenversatz kann durch zeitweises vollständiges Ausschalten einzelner Magnetrons oder einen Betrieb der Magnetrons mit gezielt variierender Leistung erreicht werden. Die Magnetrons sind dazu an eine Steuerung angeschlossen.

[0068] Durch den Einsatz eines Mikrowellenplasmamoduls können die Fasern 3 so erwärmt und modifiziert werden, dass eine gleichmäßigere Veränderung der Morphologie bzw. Veränderung des Materials über den gesamten Querschnitt der Fasern 3 erreicht werden kann. Die Nachteile einer solchen ungleichförmigen Materialveränderung von innen nach außen, wie sie beim Stand der Technik aufgetreten sind, die bis zum Bruch der Fasern führen konnten, können so vermieden und eine Erwärmung auf höhere Temperaturen, als die bisher auf 2450 °C begrenzte Maximaltemperatur, mit einer elektrischen Widerstandsheizung durchgeführt werden.

[0069] Ebenfalls in nicht dargestellter Form kann der in Figur 1 gezeigte Modul dadurch ergänzt werden, dass auf die elektrisch widerstandsbeheizten Fasern 3 ein Laserstrahl gerichtet und dadurch die Temperatur weiter erhöht werden kann. Eine zusätzliche Erwärmung kann aber auch mit einem gesonderten Modul erfolgen, in dem eine zusätzliche nachfolgende Erwärmung mittels Laserstrahlung erfolgen kann. Unabhängig davon ob die zusätzliche Erwärmung mittels Laserstrahlung im Modul für eine elektrische Widerstandsheizung oder einem gesonderten Modul erfolgen kann, kann auf die technische Lehre, wie sie in der ebenfalls nicht vorveröffentlichten DE 10 2015 204 589 beschrieben ist, zurück gegriffen werden. Bei dieser Vorrichtung zur Herstellung von Kohlenstofffasern ist mindestens eine aus einem polymeren Material gebildete Faser über ein Einlassschleusenelement in eine Heizeinrichtung ein- und aus der Heizeinrichtung über ein Auslassschleusenelement ausführbar. Mit einer Zueinrichtung wird eine vorgebbare Spannung der mindestens einen Faser eingehalten ist. Die Heizeinrichtung ist so ausgebildet, dass sich eine sukzessiv höhere Temperatur ausgehend vom Einlassschleusenelement bis zum Auslassschleusenelement ergibt. Es ist eine inerte Atmosphäre in der Heizeinrichtung eingehalten. In einem Bereich der Heizeinrichtung, in dem eine Temperatur von mindestens 600 °C erreicht ist, wird mindestens ein defokussierter Laserstrahl über ein für den mindestens einen Laserstrahl transparentes und mit einem Inertgas gespültes Fensterelement auf die Oberfläche der mindestens einen Faser gerichtet, wodurch eine zusätzliche Erwärmung der mindestens einen Faser auf eine erhöhte Temperatur durch vom Faserwerkstoff absorbierte Laserstrahlung erreichbar ist.

[0070] Analog zu dem in Figur 1 gezeigten Beispiel können auch die nachfolgend beschriebenen Beispiele mit zusätzlichen Modulen ergänzt, zu einer Anlage kombiniert und bei der Herstellung von Kohlenstofffasern genutzt werden.

[0071] In Figur 2 ist ein weiteres Beispiel für eine elektrische Widerstandsheizung von Fasern 3 gezeigt.

[0072] Dabei werden Fasern 3 über bei diesem Beispiel Messwalzen 11 geführt, mit denen ein elektrischer Stromabgriff für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Fasern 3 erfolgen kann. Dafür können aber auch Schleifkontakte, die gegen die Fasern 3 gedrückt werden genutzt werden.

[0073] Daran schließt sich in Vorschubbewegungsrichtung ein Einzugswalzenpaar 12 an, von dem die Fasern über die Oberflächen zweier nacheinander angeordneten Walzen 13 und 13' an, die jeweils an einen Pol einer elektrischen Gleichspannungsquelle (nicht gezeigt) angeschlossen sind. So kann ein elektrischer Stromfluss über die elektrisch leitenden Oberflächen der Walzen 13 und 13' sowie den Fasern 3 erfolgen, der infolge des elektrischen Widerstands der Fasern 3 zu einer Erwärmung der Fasern 3 im Bereich der Walzen 13 und 13' vom ersten berührenden Kontakt der Fasern 3 mit der Oberfläche der in Vorschubbewegungsrichtung der Fasern 13 vorderen Walze 13 und dem letzten berührenden Kontakt der Fasern 3 mit der Oberfläche der dahinter angeordneten Walze 13' erreicht werden.

[0074] Über ein weiteres Walzenpaar 14 zwischen den die Fasern 3 transportiert werden, gelangen die Fasern wieder zu zwei nacheinander angeordneten Walzen 13', die ebenfalls jeweils an einen Pol einer elektrischen Gleichspannungsquelle, die ebenfalls nicht gezeigt ist, angeschlossen sind.

[0075] Die Fasern 3 sind hierbei so um die Oberflächen der Walzen 13 und 13' geführt, dass sie von entgegengesetzt

angeordneten Oberflächen geführt und mit diesen in Kontakt stehen. Dadurch kann die Fläche von Fasern 3, die gleichzeitig in unmittelbarem Kontakt mit der elektrisch leitenden Oberfläche der Walzen 13 und 13' stehen, vergrößert werden, wodurch der elektrische Stromfluss verbessert und die bei der durch elektrische Widerstandsheizung mit dem zwischen zwei Walzen 13 und 13' fließenden elektrischen Strom erreichbare Temperaturerhöhung der Fasern 3 vergrößert werden.

[0076] Wie aus Figur 2 auch erkennbar, können die Rotationsachsen oder mittleren Längsachsen der Walzen 13 und 13' eines Walzenpaares jeweils in unterschiedlichen Ebenen angeordnet sein, so dass die Kontaktfläche zwischen Walzenoberfläche und Fasern 3 weiter erhöht werden kann.

[0077] Mit den Doppelpfeilen soll verdeutlicht werden, dass die Walzen 13' bei diesem Beispiel translatorisch hier vertikal bewegt werden können, wodurch eine Anpassung der Vorschubgeschwindigkeit, die jeweilige Länge der Fasern 3, die durch die elektrische Widerstandsheizung beeinflusst wird, und/oder der Zugspannung mit der die Fasern 3 beaufschlagt werden können, erreichbar ist.

[0078] Daran schließt sich ein Abzugswalzensystem 14, hier mit drei Walzen an, von denen eine zur Umlenkung und das Walzenpaar zur Förderung der Fasern 3 dienen.

[0079] Im Nachgang zu diesem Abzugswalzensystem 14 ist wieder ein Messwalzenpaar 11 angeordnet, mit dem gemeinsam mit dem in Vorschubbewegungsrichtung vorderen Messwalzenpaar 11 die elektrische Leitfähigkeit der Fasern 3 bestimmt und für eine Regelung des elektrischen Stromes und/oder der Vorschubgeschwindigkeit der Fasern 3 genutzt werden kann.

[0080] Bei einer Ausführung dieses Beispiels können die Walzen 13 und 13' so fixiert sein, dass sie sich nicht drehen. Dabei besteht aber die optionale Möglichkeit, dass sie translatorisch bewegt werden können. Die Vorschubbewegung der Faser(n) 3 kann dann allein mit den Walzenpaaren 12 und 14 realisiert werden. Durch eine Veränderung des Abstandes der mittleren Längsachsen von nebeneinander angeordneten Walzen 13 und 13' kann der Weg den die Faser(n) 3 zurücklegen verändert werden, so dass die Zeit, in der die Faser(n) 3 durch den elektrischen Stromfluss beeinflusst werden, variiert werden kann.

[0081] Bei dem in Figur 3 gezeigten Beispiel eines Moduls zur elektrischen Widerstandsheizung ist in Vorschubbewegungsrichtung der Fasern 3 zuerst wieder ein Messwalzenpaar 11, das in Verbindung mit dem ganz am Ende angeordneten Messwalzenpaar 11 wieder zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Fasern 3 genutzt werden kann, angeordnet.

[0082] Nach dem vorderen Messwalzenpaar 11 und vor dem hinteren Messwalzenpaar 11 sind wieder Einzugswalzenpaare 12 vorhanden, die zur Förderung der Fasern 3 dienen. Zwischen den Einzugswalzenpaaren 12 sind mehrere Heizelementepaare 15 und 15' jeweils in Vorschubbewegungsrichtung der Fasern 3 nacheinander angeordnet. Die Heizelemente 15 und 15' sind jeweils an einen Pol einer elektrischen Gleichspannungsquelle (nicht gezeigt) angeschlossen, so dass zwischen ihnen ein elektrischer Strom über die Fasern 3 fließt, der zu ihrer Erwärmung führt. Die Fasern 3 werden dabei durch die Heizelementepaare 15 und 15' bewegt. Diese bilden dabei auch eine Abschirmung und thermische Isolation, so dass die Wärmeverluste reduziert werden können. Bei dem in Figur 3 gezeigten Beispiel ist optional noch ein Einzugswalzenpaar 12 zwischen Heizelementepaaren 15 und 15' angeordnet, mit dem eine vergleichmäßigte Vorschubbewegung der Fasern 3 erreicht werden kann. Bei diesem Beispiel sind die Walzen 11, 12 sowie die Heizelemente 15 und 15' starr befestigt. Dies ist auch bei allen Walzen des Beispiels nach Figur 1 der Fall.

[0083] In Figur 3 sind auch Schnittdarstellungen durch Heizelemente 15 oder 15' gezeigt, aus denen deutlich wird, wie die elektrische Kontaktierung der Fasern 3 erfolgt und wie die thermische Isolation ausgebildet sein kann.

[0084] Bevorzugt soll bei einer erfindungsgemäßen Anlage zuerst eine Vorkarbonisierung stabilisierter Fasern 3 mittels eines mit Mikrowellen generierten Plasmas mit entsprechender Anordnung eines dazu ausgebildeten Moduls vor einem Modul, in dem eine weitere Karbonisierung mittels elektrischer Widerstandbeheizung erfolgen soll. Die Möglichkeit zur Karbonisierung mittels Mikrowellen generiertem Plasma sind hier bereits und konkreter in DE 10 2015 205 809 A1 beschrieben.

[0085] Als Ausgangsmaterial für die Plasmakarbonisierung wird zyklisiertes (stabilisiertes) Polyacrylnitril (PAN), wie es nach dem Stand der Technik bekannt ist, eingesetzt. Eigenschaften dieses Polymers sind im Folgenden aufgelistet:

- Form: Filamente
- Zugfestigkeit: ca. 300 MPa
- Faserdurchmesser: ca. 13 µm
- nicht brennbar, nicht schmelzbar.

[0086] Das Ausgangsmaterial wurde in einer linearen Mikrowellen-Plasmakammer positioniert, eine Zugspannung angelegt und entsprechend behandelt. Es wurden verschiedene Prozessparameter variiert und Versuchsreihen abgearbeitet. Eine Übersicht über die einstellbaren Parameter enthält Tabelle 1.

Tabelle 2: variierte Parameter

Mikrowellenleistung	Tastverhältnis	Druck	Verweilzeit	Plasmagase [slm]	
[W]	[%]	[mbar]	[min]	Argon	Stickstoff
200-2100	DC/20 - 75	10-50	2 - 15	1 - 4	0,5 - 2

[0087] Das Tastverhältnis ist dabei das Verhältnis der Zeit bei der Mikrowellen emittiert und bei der keine Mikrowellen oder Mikrowellen mit erheblich reduzierter Leistung emittiert werden (Pulsdauer zu Pulspause).

[0088] Entsprechend der eingestellten Parameter werden die Fasern 3 unterschiedlich elektrisch leitfähig und im nachfolgenden Prozess mittels elektrischer Widerstandsheizung weiter karbonisiert. Dazu sollen nachfolgend mehrere Beispiele erläutert werden.

Beispiel 1:

[0089] Es wird eine PAN-Faser 3, die mittels Plasmaunterstützung vorkarbonisiert wird, mittels elektrischer Widerstandsheizung weiter karbonisiert. Der elektrische Ausgangswiderstand beträgt 0,625 Ω /cm. Bei einer elektrischen Leistung von 25,8 W wird die Faser 3 auf 700 °C, bei einer elektrischen Leistung von 132 W auf 1500 °C in inerter Atmosphäre (Ar) bei einem Elektrodenabstand von 35 mm und Einhaltung einer auf die Faser 3 wirkenden Zugspannung von 3,9 N erwärmt. Nach einer Karbonisierungszeit von ca. 23 min (ab 490 °C) beträgt der elektrische Widerstand der Faser 3 0,45 Ω /cm.

Beispiel 2:

[0090] Es wird eine PAN-Faser 3, die mittels Plasmaunterstützung vorkarbonisiert wird, mittels elektrischer Widerstandsheizung weiter karbonisiert. Der elektrische Ausgangswiderstand beträgt 0,75 Ω /cm. Bei einer elektrischen Leistung von 25 W wird die Faser 3 auf 672 °C, bei einer elektrischen Leistung von 91 W auf 1228 °C in inerter Atmosphäre (Ar) bei einem Elektrodenabstand von 40 mm bei einer Zugspannung von 3,9 N erwärmt. Nach einer Karbonisierungszeit von ca. 10 min (ab 490 °C) beträgt der elektrische Widerstand der Faser 0,68 Ω /cm.

Beispiel 3:

[0091] Es wird eine PAN-Faser 3, die mittels Plasmaunterstützung vorkarbonisiert wird, mittels elektrischer Widerstandsheizung weiter karbonisiert. Der elektrische Ausgangswiderstand beträgt 50 Ω /cm. Bei einer elektrischen Leistung von 25 W wird die Faser 3 auf 775 °C, bei einer elektrischen Leistung von 106 W auf 1451 °C in inerter Atmosphäre (Ar) bei einem Elektrodenabstand von 30 mm einer Zugspannung von 3,9 N erhitzt. Nach einer Karbonisierungszeit von ca. 16 min (ab 490 °C) beträgt der elektrische Widerstand der Faser 2,8 Ω /cm. Die Fasern werden durch die Behandlung nicht beschädigt, sie haben keine Defekte auf der Oberfläche. Der mittlere Faserdurchmesser reduziert sich von 10 μ m auf 7 μ m. Die Faserfestigkeit liegt bei mindestens 1000 MPa, einzelne Filamente zeigen deutlich höhere Werte von ca. 4000 MPa.

[0092] Figur 4 zeigt dazu Raman-Spektren für Faser 3 vor einer Karbonisierung mittels elektrischer Widerstandsheizung und danach.

Beispiel 4:

[0093] Es wird eine PAN-Faser 3, die mittels Plasmaunterstützung vorkarbonisiert worden ist, mittels elektrischer Widerstandsheizung weiter karbonisiert. Der elektrische Ausgangswiderstand beträgt 3 k Ω /cm. Bei einer elektrischen Leistung von 33 W wird die Faser auf 500 °C, bei einer elektrischen Leistung von 234 W auf 1200 °C in inerter Atmosphäre (Ar) bei einem Elektrodenabstand von 40 mm und einer Zugspannung von 3,9 N erhitzt. Nach einer Karbonisierungszeit von ca. 9 min (ab 490 °C) beträgt der elektrische Widerstand der Faser 1,2 Ω /cm.

Patentansprüche

1. Anlage zur Herstellung von Kohlenstofffasern, bei der mindestens eine aus einem polymeren Material gebildete Faser (3) oder ein aus polymeren Fasern gebildetes textiles Gebilde in stabilisierter Form als Vorprodukt durch mehrere Module hindurchgeführt ist, wobei mindestens ein Modul zur elektrischen Widerstandsheizung der Faser(n) (3), mindestens ein weiterer Modul zur Erwärmung der Faser(n) (3) oder des textilen Gebildes mittels eines mit

Mikrowellen generierten Plasmas ausgebildet ist; wobei
in Vorschubbewegungsrichtung der Faser(n) oder des textilen Gebildes ein Modul, der zur Erwärmung der Faser(n)
(3) mittels eines mit Mikrowellen generierten Plasmas ausgebildet ist, vor einem Modul zur elektrischen Wider-
standsheizung der Faser(n) (3) oder des textilen Gebildes angeordnet ist.

2. Anlage nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Modul zur gleichzeitigen Erwärmung der Faser(n)
(3) oder des textilen Gebildes durch elektrische Widerstandsheizung und durch Bestrahlung mit defokussiertem
Laserstrahl ausgebildet ist.
3. Anlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Messswalzen (11) oder
Messkontakte an der/den Faser(n) (3) oder dem textilen Gebilde angreifen, mit denen die elektrische Leitfähigkeit
der Faser(n) (3) für eine Regelung der Erwärmung der Faser(n) (3) bestimmbar ist.
4. Anlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einem Modul zur Erwär-
mung der Faser(n) (3) mittels elektrischer Widerstandsheizung die Faser(n) (3) oder das textile Gebilde zwischen
Walzenpaaren (2, 2') hindurch geführt ist/sind und zwei in Vorschubbewegungsrichtung der Faser(n) oder des
textilen Gebildes nacheinander angeordnete Walzenpaare (2, 2') jeweils an einen Pol einer elektrischen Span-
nungsquelle angeschlossen sind
oder
die Faser(n) (3) oder das textile Gebilde um entgegengesetzt zueinander angeordnete Oberflächenbereiche von
mindestens zwei in Vorschubbewegungsrichtung der Faser(n) (3) angeordneten Walzen (13, 13') geführt ist/sind
und die zwei Walzen (13, 13') jeweils an einen Pol einer elektrischen Spannungsquelle angeschlossen sind.
5. Anlage nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens zwei Walzen (13,
13') parallel zueinander bewegbar und/oder
die parallel zueinander ausgerichteten Rotationsachsen oder mittleren Längsachsen der mindestens zwei Walzen
(13, 13') in unterschiedlichen Ebenen angeordnet sind.
6. Anlagen nach den beiden vorhergehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Walzen (13 und 13')
keine Rotationsbewegung durchführen.
7. Anlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einem Modul mit dem eine
Erwärmung der Faser(n) (3) mittels elektrischer Widerstandsheizung erreichbar ist, in Vorschubbewegungsrichtung
der Faser(n) (3) oder des textilen Gebildes mehrere Heizelemente (15, 15') nacheinander angeordnet sind und
dabei jeweils zwei nebeneinander angeordnete Heizelemente (15 und 15') an einen Pol einer elektrischen Span-
nungsquelle angeschlossen sind und
die Faser(n) (3) oder das textile Gebilde durch die thermisch isolierten Heizelemente (15, 15') hindurch geführt sind.
8. Anlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Modul als herkömmlich
ausgebildeter Durchlaufofen ausgebildet ist.
9. Anlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in mindestens einem Modul
mehrere Heizzonen zur sukzessiven Erwärmung der Faser(n) (3) oder des textilen Gebildes in Vorschubbewe-
gungsrichtung vorhanden sind.
10. Anlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch ein Modul, mit dem
eine Erwärmung der Faser(n) (3) mittels elektrischer Widerstandsheizung erreichbar ist, Faser(n) (3), die mittels
elektrisch leitender Partikel, insbesondere Kohlenstoffnanoröhren mit großem Aspektverhältnis, oder aus solchen
Fasern (3) bestehende textile Gebilde elektrisch leitfähig sind, hindurch führbar sind, wobei die Faser(n) (3) bevorzugt
als Kern-Mantelstruktur, die im Kern oder Mantel vollständig aus Kohlenstoffnanoröhren ausgebildet oder die Fa-
ser(n) (3) vollständig mit Kohlenstoffnanoröhren gebildet ist/sind.

Claims

1. Apparatus for producing carbon fibres in which at least one fibre (3) formed from a polymeric material or a textile
structure formed from polymeric fibres in a stabilized form as a precursor is guided through a plurality of modules,
wherein at least one module is configured for the electrical resistance heating of the fibre(s) (3), and at least one

further module is configured for heating the fibre (s) (3) or the textile structure by means of a plasma generated by microwaves; wherein

in the feed movement direction of the fibre (s) or of the textile structure a module configured for heating the fibre (s) (3) by means of a plasma generated by microwaves is arranged upstream of a module for the electrical resistance heating of the fibre(s) (3) or of the textile structure.

2. Apparatus according to Claim 1, **characterized in that** one module is configured for simultaneously heating the fibre (s) (3) or the textile structure by electrical resistance heating and by irradiation with a defocussed laser beam.
3. Apparatus according to either of the preceding claims, **characterized in that** measurement rolls (11) or measurement contacts act on the fibre(s) (3) or the textile structure and make it possible to determine the electrical conductivity of the fibre(s) (3) for closed-loop control of the heating of the fibre(s) (3).
4. Apparatus according to any of the preceding claims, **characterized in that** in a module for heating the fibre(s) (3) by means of electrical resistance heating, the fibre(s) (3) or the textile structure is/are guided through between pairs (2, 2') of rolls and two pairs (2, 2') of rolls arranged successively in the feed movement direction of the fibre(s) or of the textile structure are respectively connected to a pole of an electrical voltage source, or the fibre (s) (3) or the textile structure is/are guided around mutually oppositely arranged surface regions of at least two rolls (13, 13') arranged in the feed movement direction of the fibre(s) (3) and the two rolls (13, 13') are respectively connected to a pole of an electrical voltage source.
5. Apparatus according to the preceding claim, **characterized in that** the at least two rolls (13, 13') are movable parallel to one another and/or the axes of rotation or central longitudinal axes of the at least two rolls (13, 13'), which axes are oriented parallel to one another, are arranged in different planes.
6. Apparatuses according to the two preceding claims, **characterized in that** the rolls (13 and 13') do not carry out a rotational movement.
7. Apparatus according to any of the preceding claims, **characterized in that** in a module which makes it possible to achieve heating of the fibre(s) (3) by means of electrical resistance heating, in the feed movement direction of the fibre(s) (3) or of the textile structure a plurality of heating elements (15, 15') are arranged successively and here in each case two heating elements (15 and 15') arranged next to one another are connected to a pole of an electrical voltage source, and the fibre (s) (3) or the textile structure is/are guided through the thermally insulated heating elements (15, 15').
8. Apparatus according to any of the preceding claims, **characterized in that** a module is configured as a conventionally configured continuous furnace.
9. Apparatus according to any of the preceding claims, **characterized in that** a plurality of heating zones for progressively heating the fibre(s) (3) or the textile structure in the feed movement direction are present in at least one module.
10. Apparatus according to any of the preceding claims, **characterized in that** the fibre(s) (3) which are electrically conductive by means of electrically conductive particles, in particular carbon nanotubes having a high aspect ratio, or textile structures consisting of such fibres (3), are able to be guided through a module which makes it possible to achieve heating of the fibre(s) (3) by means of electrical resistance heating, wherein the fibre(s) (3) is/are preferably configured as a core-cladding structure formed completely from carbon nanotubes in the core or cladding, or of the fibre(s) (3) is/are formed completely with carbon nanotubes.

Revendications

1. Installation pour la fabrication de fibres de carbone, dans laquelle au moins une fibre (3) constituée d'un matériau polymère ou une structure textile constituée de plusieurs fibres polymères sous forme stabilisée est guidée, en tant que produit précurseur, à travers plusieurs modules, au moins un module étant conçu pour le chauffage par résistance électrique de la ou des fibres (3), au moins un autre module étant conçu pour le chauffage de la ou des fibres ou de la structure textile au moyen d'un plasma généré avec des micro-ondes ; dans la direction de l'avance de la ou des fibres ou de la structure textile, est disposé un module, qui est conçu pour

le chauffage de la ou des fibres (3) au moyen d'un plasma généré avec des micro-ondes, est disposé avant un module pour le chauffage par résistance de la ou des fibres (3) ou de la structure textile.

2. Installation selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'un** module est conçu pour le chauffage simultané de la ou des fibres (3) ou de la structure textile par un chauffage par résistance et par irradiation avec un faisceau laser défocalisé.
3. Installation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** des rouleaux de mesure (11) ou des contacts de mesure s'appuient contre la ou les fibres (3) ou la structure textile, avec lesquels la conductivité électrique de la ou des fibres (3) peut être déterminée pour une régulation du chauffage de la ou des fibres (3).
4. Installation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que**, dans un module pour le chauffage de la ou des fibres (3) au moyen d'un chauffage par résistance, la ou les fibres (3) ou la structure textile est/sont guidée(s) entre des paires de rouleaux (2, 2') et deux paires de rouleaux (2, 2') disposées l'une après l'autre dans la direction d'avance de la ou des fibres ou de la structure textile étant raccordées chacune à un pôle d'une source de tension électrique et la ou les fibres (3) ou la structure textile est/sont guidée(s) autour de zones de surface opposées entre elles d'au moins deux rouleaux (13, 13') disposés dans la direction d'avance de la ou des fibres (3) et les deux rouleaux (13, 13') sont accordés chacun à un pôle d'une source de tension électrique.
5. Installation selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** les au moins deux rouleaux (13, 13') sont mobiles parallèlement entre eux et/ou les axes de rotations ou les axes longitudinaux centraux parallèles entre eux des au moins deux rouleaux (13, 13') sont disposés dans des plans différents.
6. Installation selon l'une des deux revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les rouleaux (13 et 13') n'exécutent aucun mouvement de rotation.
7. Installation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que**, dans un module avec lequel un chauffage de la ou des fibres (3) peut être obtenu au moyen d'un chauffage par résistance électrique, dans la direction d'avance de la ou des fibres (3) ou de la structure textile, plusieurs éléments chauffants (15, 15') sont disposés les uns après les autres et deux éléments chauffants (15 et 15') disposés l'un à côté de l'autre étant raccordés chacun à un pôle d'une source de tension électrique et la ou les fibres (3) ou la structure textile sont guidée(s) à travers les éléments chauffants (15, 15') isolés thermiquement.
8. Installation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'un** module est conçu comme un four à passage continu conventionnel.
9. Installation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que**, dans au moins un module, sont prévues plusieurs zones de chauffage pour le chauffage successif de la ou des fibres (3) ou de la structure textile dans la direction d'avance.
10. Installation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que**, à travers un module, avec lequel un chauffage de la ou des fibres (3) peut être obtenu au moyen d'un chauffage par résistance, une ou des fibres (3), qui sont électro-conductrices grâce à des particules électro-conductrices, plus particulièrement des nanotubes de carbone avec un rapport d'aspect important, ou des structures textiles constituées de telles fibres (3), peu(ven)t être guidée(s), la ou les fibres (3) étant de préférence conçue(s) comme une structure d'enveloppe à noyau, dont le noyau ou l'enveloppe est entièrement constitué de nanotubes de carbone ou la ou les fibres (3) étant entièrement constituée(s) de nanotubes de carbone.

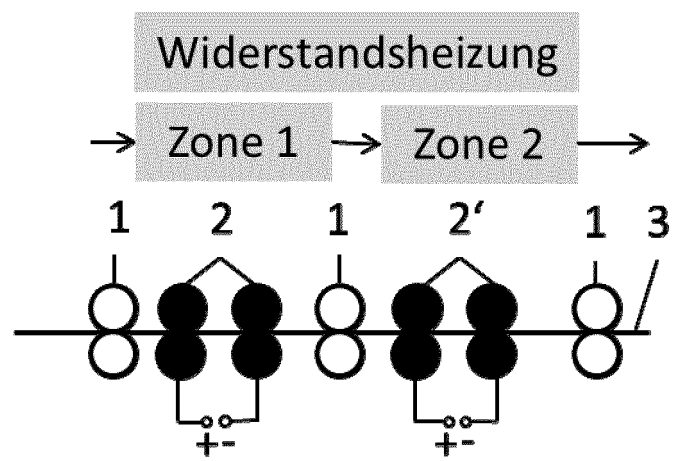


Fig. 1

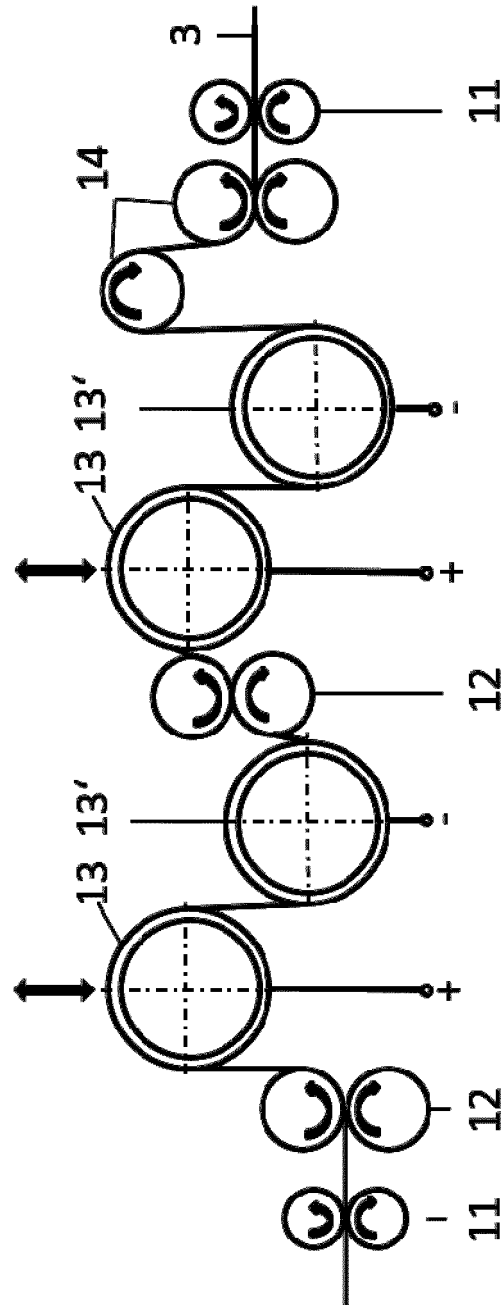


Fig. 2

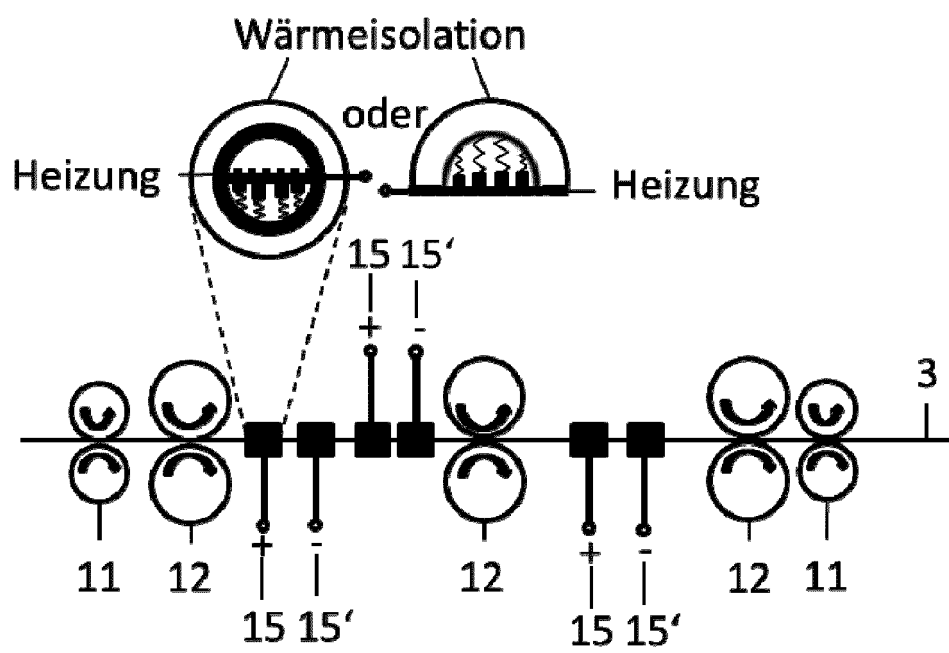


Fig. 3

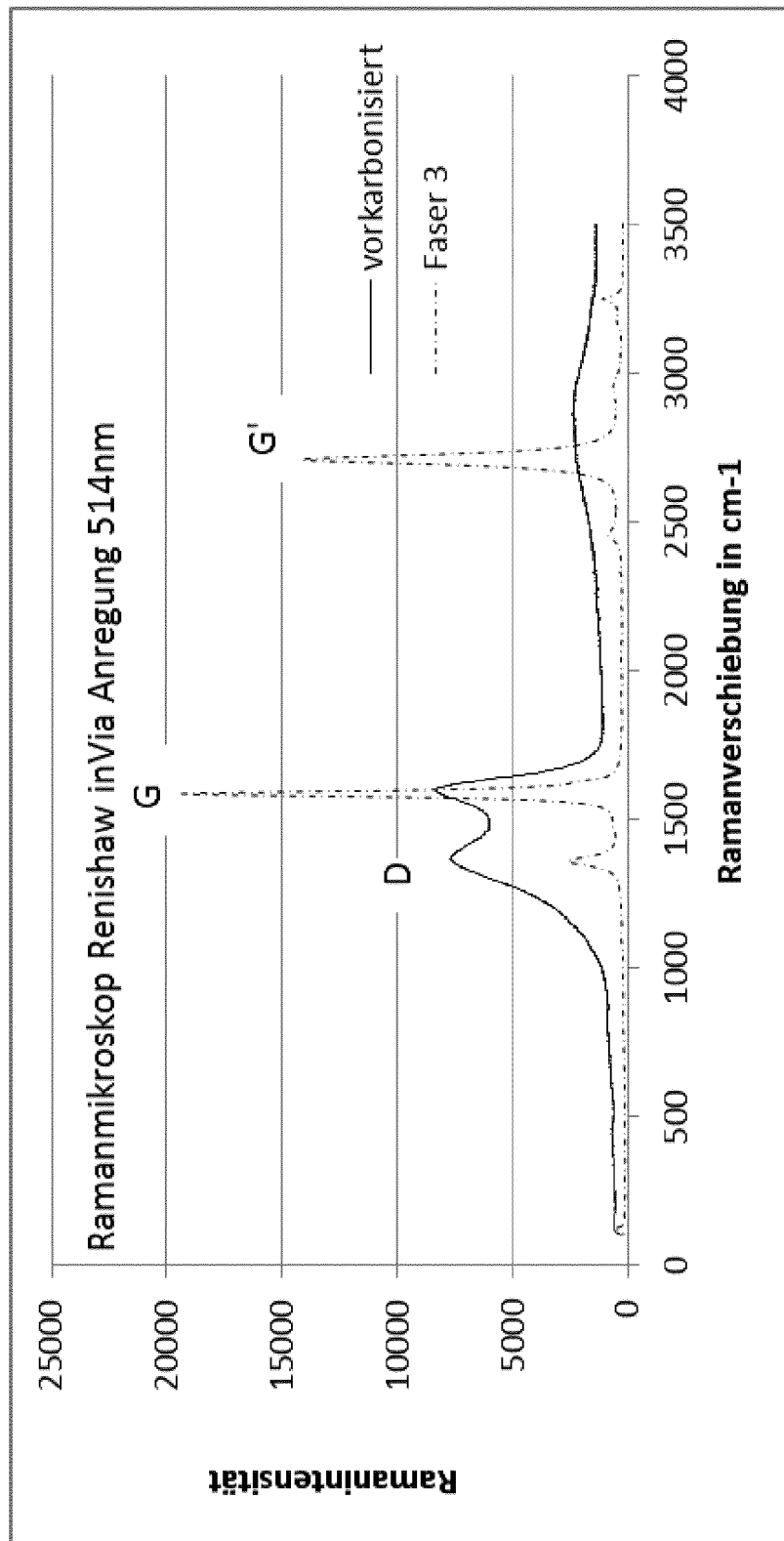


Fig. 4

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2015012349 A [0007]
- US 7824495 B [0008]
- DE 102015204589 [0009] [0015] [0069]
- DE 102015205809 A1 [0063] [0084]