

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **150311 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: **6094/74**

(51) Int.Cl.⁴: **D 01 F 9/14**

(22) Indleveringsdag: **22 nov 1974**

(24) Løbedag: **14 aug 1973**

(41) Alm. tilgængelig: **22 nov 1974**

(44) Fremlagt: **02 feb 1987**

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: **4472/73**

(30) Prioritet: **5. mar. 1973 US 338147**

(71) Ansøger: ***UNION CARBIDE CORPORATION; New York, US.**

(72) Opfinder: **Leonard Sidney *Singer; US.**

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree**

(54) **Grafitisk fiber og fremgangsmåde til fremstilling
af samme**

DK 150311 B

Opfindelsen angår en grafitisk fiber med en diameter på ikke over 30 μm .

Materialer med høj styrke og stivhed og samtidig ringe vægt er af stor interesse indenfor flyvemaskine-, rumfarts- og raketindustrierne til anvendelse ved fremstilling af flyvemaskiner, rumfartøjer og raketter, såvel som ved fremstilling af kabiner, der kan modstå store trykforskelle, som disse udsættes for i luften, rummet eller på f.eks. store havdybder, når der er tale om kabiner til anvendelse under vandet.

Et af de materialer, der har vist sig anvendelige til disse formål, er carbontekstiler fremstillet af carbon- eller grafitfibre med høj styrke og høj modulus. Inkorporeret i matricer af formstof eller metal har disse tekstiler kunnet bruges til fremstilling af kompositmaterialer med ekstraordinært højt forhold mellem styrke og vægt og modulus og vægt samt med andre fordelagtige egenskaber.

Udbredt anvendelse af sådanne materialer har imidlertid været hæmmet af, at carbon- eller grafitfibre med høj styrke og modulus hidtil har været meget kostbare at fremstille, dels på grund af, at de processer, der har været påkrævet til fibrenes fremstilling, har været meget omstændelige og lidet produktive, dels på grund af, at de til fremstilling af fibre af god kvalitet hidtil benyttede udgangsstoffer, såsom polyacrylonitril og rayon, har været forholdsvis kostbare. Dertil kommer, at det rent faktisk ikke hidtil har været muligt at fremstille carbon- eller grafitfibre med helt så gode fysiske egenskaber, som det kunne ønskes, selv når der til fremstillingen er blevet anvendt dyre udgangsmaterialer.

I DE offentliggørelsesskrift nr. 2.015.175 er der imidlertid beskrevet carbon- og grafitfibre med fiberdiametre på fra 15 til 19 μm , som angives at kunne fremstilles ud fra beg, der indeholder kondenserede, polycykliske carbon-ringstrukturforbindelser, som bl.a. kan være fremstillet ud fra råolie eller fra denne destillerbare komponenter (eksempelvis komponenter destilleret ved 380°C og 10 mm Hg) ved krakning ved en temperatur på fra 700 til 2000°C (eksempelvis 1800°C) i fra 0,1 til 0,001 sek. (eksempelvis 0,004 sek.). For at denne beg skal blive spindbar, varmebehandles den ved en temperatur på fra 250 til 550°C (eksempelvis 410°C) i fra 1 til 300 min., hvorefter komponenter, som smelter ved fra 320 til 480°C (eksempelvis 350 til 420°C) og har en smelte-viskositet på fra 0,4 til 700 poise (eksempelvis 350 poise), isoleres ved f.eks. smelte-filtrering. Den fremstillede beg, der angives at have en sådan markant eller perfekt molekylorientering, at bedømt ved polari-

sationsmikroskopi af den afkølede beg kunne isotrope områder knapt erkendes, smeltespindes (ved eksempelvis 400 til 420°C) til fibre, der gøres usmeltelige ved oxidation i en oxiderende atmosfære ved en temperatur på f.eks. 300°C, hvorefter fibrene opvarmes i en nitrogen-atmosfære til først 1000°C ved en opvarmningshastighed på 5°C/min. og derefter til 2.800°C ved en opvarmningshastighed på 10-20°C/min. til frembringelse af grafitiske fibre.

De ifølge eksemplerne fremstillede begfibre angives at have en høj eller markant molekylorientering i fiberaksens retning bedømt ud fra polarisationsmikroskopiske og røntgenstråleundersøgelser, og i de fremstillede grafitiske fibre angives indtil 80-83% af planerne for de kondenserede ringe at være orienteret i fiberaksens retning med en afvigelse på $\pm 10^\circ$ bedømt ud fra de samme undersøgelsesmetoder. Der findes i DE offentliggørelsesskriftet dog ikke nogen form for indicium for den angivne fortrinsvise orientering af planerne for de kondenserede carbonringe parallelt med fiberaksen i form af fotografier optaget med polariseret lys gennem et polarisationsmikroskop eller fotografier af røntgendiffraktionsmønstre, hverken af de omhandlede begfibre eller af de grafitiske fibre. De grafitiske fibre angives at have en elasticitetsmodulus (Young's modulus) på fra $2,2 \times 10^6$ kp/cm² til $3,2 \times 10^6$ kp/cm²; i tilfældet med grafitiske fibre fremstillet ud fra beg hidrørende fra destillerede og krakkede råoliekomponenter angives elasticitetsmodulus at være $2,8 \times 10^6$ kp/cm².

Det har imidlertid nu vist sig muligt at tilvejebringe en grafitisk fiber med væsentligt bedre egenskaber, specielt med en Young's elasticitetsmodulus på mere end $3,52 \times 10^6$ kp/cm², fortrinsvis mere end $5,28 \times 10^6$ kp/cm². Fiberen har endvidere en trækstyrke på mere end $14,1 \times 10^3$ kp/cm², fortrinsvis mere end $17,6 \times 10^3$ kp/cm² og en specifik elektrisk modstand på mindre end 250×10^{-6} ohm centimeter, fortrinsvis mindre end 150×10^{-6} ohm centimeter.

Dette opnås med den grafitiske fiber ifølge opfindelsen, der er ejendommelig ved, at den har en struktur, der har den for polykrystallinsk grafit karakteristiske tredimensionale orden, som den karakteriseres ved et røntgendiffraktionsmønster med forekommende (112)-korsgitterlinie og opløste (100)- og (101)-linier, en fortrinsvis orientering af carbonkrystalliter parallelt med fiberaksen, således at den fortrinsvise orienteringsparameter [FWHM] for fiberen ikke er større end 10° (bestemt ved mikrodensitometerscanning af (002)-båndet på en eksponeret røntgenfilm af fiberen og udtrykt ved den fulde bredde i halv

højde af den azimuthale intensitetsfordelings maximum) og en afstand (d) mellem lagene på ikke over 3,37 Å, og at den indeholder orienterede aflange områder, der udvises fortrinsvis orienteringsretning parallelt med fiberaksen, og hvis diameter overvejende er større end 5.000 Å, og som i polariseret lys er synlige ved en forstørrelse på 1000X.

Medens værdien af den fortrinsvise orienteringsparameter [FWHM] bestemt ved mikrodensitometerscanning af (002)-båndet på en eksponeret røntgenfilm af fiberen er udtryk for graden af carbonkrystalliternes parallelitet med fiberaksen og dermed for parallelitetsgraden med fiberaksen for planerne for de sammensmeltede, polynukleare, aromatiske carbonringe, der udgør carbonkrystallitterne, er forekomsten af (112)-korsgitterlinien og opløste (100)- og (101)-linier udtryk for carbonkrystalliternes ringe turbostraticitet, d.v.s. at planerne for de polynukleare, aromatiske carbonringe i carbonkrystallitterne ikke blot i alt væsentligt er parallelle med hinanden men også, at planerne rotationsmæssigt er rettet ind i forhold til hinanden til tilvejebringelse af den for krystallinsk grafit karakteristiske tredimensionale orden. Sidstnævnte forhold afspejles også ved, at afstanden (d) mellem lagene af sammensmeltede, polynukleare, aromatiske carbonringe ikke er over 3,37 Å beregnet ud fra afstanden mellem (002)-diffraktionsbuerne på en røntgenstråleeksponeret filmoptagelse af fiberen. Forekomsten af de i polariseret lys ved en forstørrelse på 1000X synlige, aflange områder i fiberen antages at være udtryk for, at carbonkrystallitterne i disse områder har en vis størrelse, er ordnet indbyrdes parallelt og formodes at være mere eller mindre sammenvoksede. Sådanne synlige områder kan ikke iagttages i hidtil kendte grafitiske fibre, der bedømt ud fra røntgenfotografiske optagelser ellers udviser forekomst af carbonkrystallitter, som fortrinsvis er rettet parallelt med fiberaksen, såsom grafitiske fibre fremstillet ud fra polyacrylonitril og rayon. - Tilsammen betinger de angivne karakteristika den grafitiske fibers fordelagtige fysiske egenskaber.

En udførelsesform for den grafitiske fiber ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at den indeholder aflange områder med en diameter på fra 10.000 Å til 40.000 Å.

En anden udførelsesform for den grafitiske fiber ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at den indeholder aflange områder med en diameter på fra 10.000 Å til 100.000 Å.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af en

grafitisk fiber ifølge opfindelsen ud fra en carbonholdig beg, hvorved der af begen spindes en fiber med en diameter på ikke over 30 μ m, og den spundne fiber eventuelt opvarmes i en oxygenholdig atmosfære ved en temperatur på fra 250 til 400°C i et tidsrum, der er tilstrækkeligt til

5 at gøre den usmeltelig, hvorefter den således frembragte usmeltelige fiber opvarmes i en inert atmosfære, først til en temperatur på mindst 1000°C og derpå til en højere temperatur på mindst 2500°C, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der som carbonholdig beg be-

10 nyttes en ikke-thixotrop beg, der har en viskositet på 10-200 poise ved spindetemperaturen og indeholder fra 40 til 90 vægtprocent mesofase, som under rolige forhold danner en homogen bulk-mesofase, der, når den undersøges i polariseret lys, udviser store sammensmeltede områder med en størrelse på mere end 200 μ m, og at med et mesofaseindhold på 40-85 vægtprocent i begen er opvarmningen i den oxygenholdige atmo-

15 sfære obligatorisk, men med et mesofaseindhold på 85-90 vægtprocent er denne opvarmning fakultativ.

Udførelsesformer for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelige ved,

- a) at den carbonholdige fiber spindes ved en temperatur, ved

20 hvilken begen har en viskositet på 30-60 poise,

- b) at begen indeholder fra 45 til 65 vægtprocent mesofase,
- c) at fiberen opvarmes i en oxygenholdig atmosfære til en temperatur på fra 300 til 390°C, henholdsvis ved
- d) at den oxygenholdige atmosfære er atmosfærisk luft eller

25 oxygen.

Naturlige og syntetiske begtyper er komplekse blandinger af organiske forbindelser, som, med undtagelse af enkelte sjældne begtyper af paraffinisk art, der stammer fra visse jordolier, såsom Pennsylvania-

30 råolie, i alt væsentligt udgøres af aromatiske kulbrinter med sammensmeltede ringstrukturer og derfor siges at have en aromatisk basis. Eftersom disse organiske forbindelser udgøres af forholdsvis små molekyler (middelmolekylvægten er ikke over nogle få hundrede), der kun påvirker hinanden svagt, er sådanne begtyper af naturen isotrope. Ved

35 opvarmning under rolige forhold af disse begtyper til en temperatur på ca. 350-450°C, enten ved konstant temperatur eller med jævnt stigende temperatur, begynder små uopløselige væsekugler imidlertid at komme til syne i begen, hvilke væsekugler gradvis vokser, når opvarmningen fortsættes. Ved undersøgelse ved elektrondiffraktion eller med polariseret lys viser disse kugler sig at bestå af lag af orienterede

molekyler, som er rettet i samme retning. Når kuglerne fortsætter med at vokse ved fortsat opvarmning, kommer de i kontakt med hinanden og smelter gradvis sammen under dannelse af store masser med ensrettede lag. Fortsætter sammensmeltningen, dannes områder med ensrettede molekyler, som er meget større end de oprindelige kugler. Disse områder udgør en såkaldt bulk-mesofase, hvori overgangen fra et orienteret område til et andet undertiden foregår over lameller, der har en jævn og kontinuert krumning, og undertiden over lameller, der danner en skarpere krumning. Forskellene med hensyn til orientering af områderne giver anledning til et komplekst arrangement af extinktionskonturer i bulk-mesofasen svarende til forskellige former for lineær diskontinuitet i molekylretningen. Slutstørrelsen af de dannede, orienterede områder afhænger af viskositeten og den hastighed, hvormed viskositeten øges, og af den mesofase, hvorefter områderne dannes, hvilket igen afhænger af den særlige begtype og af opvarmningshastigheden. I visse begtyper dannes områder med størrelser på fra over 200 mikron og op til adskillige hundrede mikron. I andre begtyper er viskositeten af mesofasen en sådan, at kun begrænset sammensmeltning og strukturel omlejring af lagene finder sted, så at slutstørrelsen af områderne ikke kommer over 100 mikron.

Det i vidt omfang orienterede, optisk anisotrope, uopløselige materiale, som dannes i beg ved behandling på den ovenfor beskrevne måde har fået betegnelsen "mesofase", og beg, som indeholder sådant materiale, kaldes "mesofase-beg". Sådanne begtyper er ved opvarmning over deres blødgøringspunkt blandinger af to ikke-blandbare væsker, hvoraf den af orienterede molekyler bestående mesofasedel er optisk anisotrop, og den anden, ikke-mesofasedelen, er isotrop. Udtrykket "mesofase" er afledt af det græske "mesos", der betyder "mellemliggende", og betegner den pseudo-krystallinske natur af dette i vidt omfang orienterede, optisk anisotrope materiale (Brooks, J.D., og Tylor, G.H., "The Formation of Some Graphitizing Carbons", Chemistry and Physics of Carbon, vol. 4, Marcel Dekker, Inc., New York, 1968, p.243-268).

Til fremstilling af de ønskede fibre må den i den anvendte beg optrædende mesofase være i stand til under rolige forhold at danne store sammensmeltede områder af homogen mesofase, d.v.s. områder med ensrettede molekyler og en størrelse på fra over 200 mikron og op til adskillige hundrede mikron. Begtyper, som under rolige forhold danner en trevlet mesofase med små orienterede områder i højere grad end store, sammensmeltede områder, er ikke egnede. Sådanne begtyper

danner nemlig en mesofase med høj viskositet, som kun smelter sammen i et begrænset omfang, der ikke er tilstrækkeligt til at danne store, sammensmeltede områder med størrelser på over 200 mikron. I stedet agglomererer de små orienterede mesofaseområder til klumper eller trå-

5 dede masser, hvori slutstørrelsen af områderne ikke kommer over 100 mikron. Visse begtyper, som polymeriserer meget hurtigt, er af denne type og er uegnede.

Mesofasen skal være homogen, hvilket betyder, at begen ikke må indeholde ikke-smeltelige, faste stoffer (som enten er til stede i den oprindelige beg eller er udviklet under opvarmningen). De faste stoffer

10 vil nemlig blive indesluttet mellem sammensmeltende mesofaseområder og derved bryde homogeniteten og ensartetheden i de sammensmeltede områder og grænseområderne mellem dem.

Et andet krav er, at begen er ikke-thixotrop under de forhold,

15 der anvendes ved spinding af begen til fibre, d.v.s. den skal udvise Newtonsk eller plastisk flydning, således at flydningen er jævn, og der ikke indtræder viskositetsændringer i den smeltede beg ved varierende forskydningshastighed i og omkring spindedysen. Beg, der ikke besidder disse egenskaber, d.v.s. er thixotrop, gør det ikke muligt at

20 spinde ensartede fibre herudfra.

Mesofaseholdig beg med et mesofaseindhold på fra 40 vægt% til 90 vægt% kan fremstilles ved opvarmning under rolige forhold af en carbonholdig beg i en inert atmosfære ved en temperatur over ca. 350°C i tilstrækkelig lang tid til at danne den ønskede mængde mesofase. Med

25 en inert atmosfære menes en atmosfære, som ikke reagerer med begen under de anvendte betingelser, såsom en nitrogen-, argon-, xenon- eller heliumatmosfære. Den opvarmningsperiode, der er nødvendig til dannelse af det ønskede mesofaseindhold, varierer med den særlige begtype og den temperatur, der anvendes, idet længere opvarmningstid

30 er nødvendig ved lavere temperaturer end ved højere temperaturer. Ved 350°C, der generelt er den laveste temperatur, ved hvilken mesofase kan dannes, er i det mindste 1 uges opvarmning normalt nødvendig til frembringelse af mesofaseindhold på ca. 40 vægt%. Ved temperaturer på fra 400°C til 450°C skrider omdannelsen til mesofase hurtigere frem, og

35 et mesofaseindhold på 50 vægt% kan almindeligvis frembringes ved sådanne temperaturer på fra ca. 1-40 timer. Sådanne temperaturer foretrækkes af denne grund. Temperaturer over ca. 500°C er uønskede, og opvarmning ved denne temperatur bør ikke anvendes i mere end ca. 5 minutter for at undgå omdannelse af begen til koks.

Begens omdannelsesgrad til mesofase kan let bestemmes ved mikroskopi under anvendelse af polariseret lys og ved opløselighedsforsøg. Med undtagelse af visse, i den oprindelige beg tilstedeværende, uopløselige bestanddele, eller som i nogle tilfælde udvikles under opvarmningen, og som ikke er mesofase, er ikke-mesofasedelen af begen letopløselig i organiske opløsningsmidler, såsom quinolin og pyridin, medens mesofasedelen i alt væsentligt er uopløselig⁽³⁾. I begtyper, som ikke udvikler uopløselige ikke-mesofasebestanddele ved opvarmning, svarer det uopløselige indhold af den varmebehandlede beg i alt væsentligt til mesofaseindholdet plus det uopløselige indhold i begen, inden den blev varmebehandlet⁽⁴⁾. I begtyper, som udvikler uopløselige ikke-mesofasebestanddele ved opvarmning, består det uopløselige indhold i den varmebehandlede beg af det uopløselige indhold i begen inden varmebehandlingen og de uopløselige ikke-mesofasebestanddele, som er dannet under varmebehandlingen, samt af mesofasebestanddelene. Begtyper med et indhold af ikke-smeltelige, uopløselige, ikke-mesofasebestanddele (enten til stede i den oprindelige beg eller udviklet ved opvarmning) på mere end ca. 2 vægt% er almindeligvis uanvendelige til fremstilling af fibre ifølge opfindelsen, fordi det hindrer udvikling af homogen mesofase i tilstrækkeligt omfang. Tilstedeværelse eller fravær af homogene mesofaseområder, såvel som tilstedeværelse eller fravær af usmeltelige, uopløselige ikke-mesofasebestanddele, kan iagttages visuelt ved mikroskopisk undersøgelse af begen under anvendelse af polariseret lys (se f.eks. Brooks, J.D. og Taylor, G.H., *supra*, og Dubois, J., Agache, C. og White, J.L., "The Carbonaceous Mesophase Formed in the Pyrolysis of Graphitizable Organic Materials", *Metallography* **3**, 337-369, 1970). Mængderne af hver af disse materialer kan ligeledes bestemmes visuelt på denne måde.

Carbonholdige begtyper på aromatisk basis med et carbonindhold på fra ca. 92 vægt% til ca. 96 vægt% og et hydrogenindhold på fra ca. 4 vægt% til ca. 8 vægt% er egnede til dannelse af mesofasebeg, som kan anvendes til fremstilling af fibrene ifølge opfindelsen. Andre grundstoffer end carbon og hydrogen, såsom oxygen, svovl og nitrogen, er uønskede og bør ikke være til stede i større mængde end ca. 4 vægt%. Forekomst af sådanne uvedkommende grundstoffer i mere end denne mængde kan forstyrre dannelsen af carbonkrystallitter under den efterfølgende varmebehandling og forhindre udvikling af en grafitlignende struktur i de ud fra disse materialer dannede fibre. Herudover nedsætter forekomsten af uvedkommende grundstoffer begens carbonindhold og

følgelig det endelige udbytte af carbonfibre. Når sådanne uvedkommende grundstoffer forekommer i mængder på fra ca. 0,5 vægt% til ca. 4 vægt%, har begtyperne almindeligvis et carbonindhold fra ca. 92 til 95 vægt%, idet resten er hydrogen.

- 5 Beg fra jordolie, kultjærebeg og acenaphthylenbeg er velgrafitiserende begtyper og er foretrukne udgangsmaterialer til dannelse af mesofasebeg, som anvendes til fremstilling af fibrene ifølge opfindelsen. Jordoliebeg er det carbonholdige restmateriale, der fås fra destillation af råolie eller katalytisk krakning af oliedestillater. Kultjærebeg fås på
10 tilsvarende måde ved destillation af kul. Begge disse materialer er kommercielt tilgængelige, naturlige begtyper, i hvilke der let kan dannes mesofase, og er af disse grunde foretrukne. Acenaphthylenbeg er på den anden side en syntetisk beg, som foretrækkes på grund af dens evne til at danne udmærkede fibre. Acenaphthylenbeg kan fremstilles
15 ved pyrolyse af polymerer af acenaphthylen som beskrevet i beskrivelsen til US patent nr. 3.574.653.

- Beg med et usmelteligt, quinolin-uopløseligt eller pyridin-uopløseligt indhold på mere end 2 vægt% (bestemt som ovenfor beskrevet) bør ikke anvendes eller bør filtreres for at fjerne dette materiale inden opvarmning med henblik på dannelse af mesofase. Fortrinsvis filtreres sådanne
20 begtyper, når de indeholder mere end ca. 1 vægt% usmeltelige og uopløselige bestanddele. De fleste jordoliebegtyper og syntetiske begtyper har et lavt indhold af usmeltelige og uopløselige bestanddele og kan anvendes direkte uden en filtrering. De fleste kultjærebegtyper har på
25 den anden side et højt indhold af usmeltelige og uopløselige bestanddele og kræver derfor filtrering inden anvendelsen.

- Når begen opvarmes til en temperatur på mellem 350 og 500°C til dannelse af mesofase, vil begen i et vist omfang pyrolyseres, og sammensætningen af begen vil ændres i afhængighed af temperaturen og opvarmningstiden og af sammensætningen og strukturen af udgangsmaterialet. Efter opvarmning af en carbonholdig beg i tilstrækkelig lang tid til, at der er dannet et mesofaseindhold fra ca. 40 vægt% til ca. 90 vægt%, vil den fremkomne beg almindeligvis have et carbonindhold på
30 fra ca. 94 til ca. 96 vægt% og et hydrogenindhold fra ca. 6 til ca. 4 vægt%. Indeholder udgangsbegen andre grundstoffer end carbon og hydrogen i mængder på fra ca. 0,5 vægt% til ca. 4 vægt%, vil mesofasebegen i almindelighed have et carbonindhold fra ca. 92 til ca. 95 vægt%, idet resten er hydrogen.

Mesofasebeg med et mesofaseindhold på fra 40 til 90 vægt% kan spindes til filamenter ved velkendt teknik, f.eks. ved smeltespinding, centrifugalspinding eller anden velkendt spindeteknik. For at opnå ensartede fibre fra en sådan beg, bør begen omrøres umiddelbart inden spindingen, således at de ikke-blandbare mesofase- og ikke-mesofasedele i begen sammenblandes effektivt.

Den temperatur, ved hvilken begen spindes, vil afhænge af den temperatur, hvor begen udviser en passende viskositet. Eftersom blødgøringsstemperaturen for begen og dens viskositet ved en given temperatur stiger, når mesofaseindholdet i begen øges, bør mesofaseindholdet ikke få lov til at stige til et sådant omfang, at blødgøringspunktet for begen stiger til et for højt niveau. Af denne grund anvendes begtyper med et mesofaseindhold på over 90 vægt% ikke. Beg med et mesofaseindhold på fra 40 til 90 vægt% har almindeligvis en viskositet på fra ca. 10 poise til ca. 200 poise ved temperaturer på fra ca. 250°C til ca. 450°C og kan ved disse temperaturer let spindes med en hastighed på fra ca. 3,0 m pr. minut til ca. 30 m pr. minut, ja endog op til ca. 910 m pr. minut. Den anvendte beg har fortrinsvis et mesofaseindhold på fra 45 til 65 vægt%, og navnlig fra 55 til 65 vægt% og udviser en viskositet på fra 30 poise til 60 poise ved temperaturer på fra 340 til 380°C. Ved en sådan viskositet og temperatur kan ensartede fibre med diametre på fra ca. 10 mikron til ca. 20 mikron let spindes.

De på denne måde dannede begfibre er i vid udstrækning orienterede, grafitiserbare materialer med en høj grad af foretrukken orientering af molekylerne parallelt med fiberaksen. Med "grafitiserbar" menes, at disse fibre er i stand til at omdannes termisk ved opvarmning til en temperatur over 2500°C, f.eks. fra 2500 til 3000°C, til de grafitiske fibre ifølge opfindelsen.

De ved spindingen frembragte fibre har naturligvis samme kemiske sammensætning som den beg, hvoraf de er blevet spundet, og indeholder ligesom denne fra 40 til 90 vægt% mesofase. Når fibreene undersøges med mikroskop under anvendelse af polariseret lys, udviser de strukturemæssige variationer, som giver dem et udseende som et "mini-kompositmateriale". Store langstrakte, anisotrope områder med et fibrillært udseende kan ses fordelt ud over hele fiberens udstrækning. Disse anisotrope områder er rettet parallelt med fiberaksen og trukket aflange af de forskydningskræfter, som udøves på begen under fibreens spinding. De antages ikke udelukkende at være sammensat af mesofase, men også af ikke-mesofase. Ikke-mesofasen er øjensynligt orienteret såvel

5 som trukket ud til langstrakte områder under spindingen på grund af de optrædende forskydningskræfter og de orienterende virkninger, som mesofaseområderne udøver, når de strækkes. Isotrope områder kan også forekomme, skønt de måske ikke er synlige, og er vanskelige at skelne
 10 fra de anisotrope områder, som tilfældigvis udviser ekstinktion. De orienterede, langstrakte områder har i alt væsentligt diametre over 5000 Å, almindeligvis fra 10.000 Å til 40.000 Å, og på grund af deres store størrelse iagttages de let, når de undersøges ved sædvanlig mikroskop-teknik under anvendelse af polariseret lys ved en forstørrelse på
 10 1000X⁽²⁾. Fibre spundet af ikke-mesofase beg indeholder ikke orienterede anisotrope områder, som kan iagttages ved en sådan undersøgelse.

Røntgendiffraktionsmønsteret af begfibre, som er fremstillet ud fra mesofasebeg, og hvorudfra de grafitiske fibre ifølge opfindelsen tilvejebringes, viser, at fibreene er ejendommelige ved en høj grad af fortrinsvis orientering af begmolekylerne parallelt med fiberaksen. Dette fremgår af de korte buer, som udgør (002)-båndet i diffraktionsmønsteret. Mikrodensitometerscanning af (002)-båndet af den eksponerede
 15 røntgenstrålefilm viser, at denne fortrinsvise orientering generelt er fra ca. 20° til ca. 35°, almindeligvis fra ca. 25° til ca. 30°, udtrykt ved den fulde bredde i halv højde af den azimutale intensitetsfordelings maximum [FWHM, d.v.s. Full Width of Half Maximum]. Den tilsyneladende stabelhøjde (L_c) i de ensrettede områder af begmolekyler, d.v.s. højden af de forekommende krystalliter, er, bestemt på tilsvarende måde ved mikrodensitometerscanning af bredden af (002)-diffraktionsbuen,
 20 generelt fra ca. 25 Å til ca. 60 Å, almindeligvis fra ca. 30 Å til ca. 50 Å. Afstanden (a) mellem lagene i de ensrettede områder er, beregnet ud fra afstanden mellem (002)-diffraktionsbuerne, typisk fra ca. 3,40 Å til ca. 3,55 Å, almindeligvis fra ca. 3,45 Å til ca. 3,55 Å. Almindeligvis har disse fibre en vægtfylde på fra 1,25 g/cm³ til 1,40 g/cm³, typisk
 25 fra 1,30 g/cm³ til 1,35 g/cm³.

På grund af den thermoplastiske natur af de fleste begfibre, der fremstilles ved den beskrevne fremgangsmåde, er det almindeligvis nødvendigt at varmehærde fibreene, inden de kan carboniseres. Medens
 35 fibre, der er spundet ud fra en beg, som indeholder over ca. 85 vægt% mesofase, ofte bevarer deres form, når de carboniseres, uden nogen forudgående varmehærdning, kræver fibre, som er spundet ud fra en beg, som indeholder mindre end 85 vægt% mesofase, nogen varmehærdning, inden de carboniseres.

Denne varmehærdning af fibre udføres let ved at opvarme fibre i en oxygenholdig atmosfære i tilstrækkelig lang tid til at gøre dem usmeltelige. Den anvendte oxygenholdige atmosfære kan være rent oxygen eller en oxygenrig atmosfære. Mest bekvemt anvendes luft som den
5 oxyderende atmosfære.

Den tid, der er nødvendig til at gennemføre varmehærdning af fibre, vil variere med faktorer som den specielle oxyderende atmosfære, den anvendte temperatur, diameteren af fibre, den specielle beg, hvorefter fibre er fremstillet og mesofaseindholdet i begen. Varmehærdning af fibre kan almindeligvis gennemføres i løbet af relativt
10 kort tid, sædvanligvis fra ca. 5 minutter til ca. 60 minutter.

Den temperatur, der anvendes ved varmehærdning af fibre, må ikke ligge over fibres blødgørings-temperatur. Den maksimale temperatur, som kan anvendes, vil således være afhængig af den specielle beg, hvorefter fibre er spundet, og af mesofaseindholdet i begen. Jo højere mesofaseindholdet i fiberen er, jo højere vil dens blødgørings-temperatur være, og jo højere den temperatur, som kan anvendes til at udvirke varmehærdningen. Ved højere temperaturer kan fibre med en given diameter varmehærdes på kortere tid end ved lavere temperaturer. Fibre
15 med et lavere mesofaseindhold kræver på den anden side forholdsvis længere varmebehandling ved noget lavere temperaturer for at gøre dem usmeltelige.

En minimumstemperatur på i det mindste 250°C er almindeligvis nødvendig til effektivt at varmehærde de begfibre, der spindes ud fra den mesofaseholdige beg. Temperaturer over 400°C kan forårsage smeltning og/eller for voldsom afbrænding af fibre og bør undgås. Fortrinsvis anvendes temperaturer fra ca. 300°C til ca. 390°C . Ved sådanne temperaturer kan varmehærdning almindeligvis gennemføres i løbet af fra ca. 5 min. til ca. 60 min. Eftersom det ikke er ønskeligt at oxidere
25 fibre mere, end hvad der er nødvendigt til at gøre dem fuldstændigt usmeltelige, opvarmes fibre almindeligvis ikke i længere tid end 60 min. eller ved temperaturer over 400°C .

Efter at begfibre er blevet varmehærdet, carboniseres de usmeltelige fibre ved opvarmning i en inert atmosfære, såsom den ovenfor beskrevne, til en temperatur, der er tilstrækkelig høj til at fjerne hydrogen og andre flygtige stoffer til dannelse af en fiber, som i alt væsentligt udelukkende består af carbon. Fibre med et carbonindhold større end ca. 98 vægtprocent kan almindeligvis fremstilles ved opvarmning til en temperatur over ca. 1000°C , og ved temperaturer over ca.
35

1500°C er fibrene fuldstændigt carboniserede. Medens den foretrukne orientering af den oprindelige fiber nedbrydes noget, når fibrene opvarmes til over 1000°C, forbedres denne orientering igen ved yderligere opvarmning, og ved ca. 1300°C er den i alt væsentligt den samme som for den oprindelige fiber.

Sædvanligvis gennemføres carbonisering ved temperaturer på fra 1000°C til 2000°C, fortrinsvis fra 1500 til 1700°C. Normalt anvendes opholdstider på fra 0,5 min. til 25 min., fortrinsvis fra 1 min. til 5 min. Selvom længere opvarmningstider kan anvendes med gode resultater, er sådanne opholdstider uøkonomiske, og i praksis er der ingen fordel ved at anvende så lange perioder.

For at sikre, at vægttabshastigheden af fibrene ikke bliver så voldsom, at fiberstrukturen ødelægges, foretrækkes det at opvarme fibrene i en kort periode til en temperatur på fra 700°C til 900°C, inden de opvarmes til deres endelige carboniseringstemperatur. Opholdstider ved disse temperaturer på fra 30 sek. til 5 min. er almindeligvis tilstrækkelige. Fibrene opvarmes fortrinsvis til en temperatur på ca. 700°C i ca. 0,5 min. og derpå til en temperatur på ca. 900°C i samme tid. I alle tilfælde må opvarmningshastigheden styres, således at forflygtigelsen ikke skrider frem med for stor hastighed.

Ved en foretrukken udførelsesform for varmebehandlingen føres kontinuerede filamenter gennem en række opvarmningszoner, som holdes ved temperaturer, der stiger hen gennem zonerne. Hvis ønskeligt, kan den første af sådanne zoner indeholde en oxiderende atmosfære, hvori varmhærdning af filamenterne gennemføres. Forskellige apparatarrangementer kan anvendes til tilvejebringelse af rækken af opvarmningszoner. Således kan der anvendes en enkelt ovn, hvori filamenterne føres gennem adskillige gange, og hvor temperaturen hæves hver gang. En anden mulighed er at anvende en enkelt gennemføring af filamenterne gennem adskillige ovne, hvoraf hver næstfølgende holdes ved en højere temperatur end den foregående. En enkelt ovn med adskillige opvarmningszoner, som holdes ved i filamenternes gennemføringsretning stadig stigende temperaturer, kan ligeledes anvendes.

De på denne måde fremstillede carbonfilamenter eller -fibre har en i høj grad orienteret struktur, som er karakteristisk ved tilstedeværelse af carbonkrystallitter, som har fortrinsvis orienteringsretning parallelt med fiberaksen. Fibrene eller filamenterne er grafitiserbare og udvikler ved opvarmning til grafitiseringstemperaturer den for polykrystallinsk

grafit karakteristiske tredimensionale orden og de dertil knyttede grafitagtige egenskaber, såsom høj vægtfylde og lav elektrisk modstand.

Ved undersøgelse af disse carbonfibre under polarisationsmikroskop udviser de fibre, som er blevet oxideret, inden de er blevet carboniseret, et strukturelt udseende, der ligner udseendet af deres precursorer, når de lige er spundet. De store orienterede, langstrakte grafitiserbare områder, der forekommer i fibre, når de lige er spundet, er ligeledes til stede i de carboniserede fibre, og områderne udviser, ligesom i de netop spundne fibre, fortrinsvis orienteringsretning parallelt med fiberaksen.

De fibre, som er blevet carboniseret uden forudgående oxidation, har på den anden side ikke længere et udseende, som ligner det fint strukturerede udseende af de netop spundne fibre, men er snarere karakteriseret ved en meget større områdestørrelse. Under carboniseringen forenes de mesofaseområder, der forekommer i de netop spundne, uoxiderede fibre, med hinanden og med den forekommende, ikke-mesofasebeg under dannelse af meget store, orienterede områder, som udviser fortrinsvis orienteringsretning parallelt med fiberaksen ligesom i de netop spundne fibre.

I de fibre, der er blevet oxideret inden carbonisering, hæmmes udviklingen af de meget store områder, som forekommer i fibre, der er carboniseret uden oxidation, af den oxidation, som finder sted, når fibre opvarmes i nærværelse af oxygen. Som følge heraf er de orienterede områder i fibre, der er carboniseret uden en forudgående oxidation, meget større end de orienterede områder i fibre, som er carboniseret efter en forudgående oxidation (aktuel bredde ca. 10.000 Å til ca. 100.000 Å imod ca. 5.000 Å til ca. 40.000 Å).

I et røntgendiffraktionsmønster af de ud fra mesofaseholdige begfibre ved carbonisering fremstillede carbonfibre indikerer de korte buer, som danner (002)-båndet, at i fibre er der en høj grad af fortrinsvis orientering af carbonkrystallitter parallelt med fiberaksen. Mikrodensitometerscanning af (002)-båndet på den røntgenstråleeksponerede film viser, at den fortrinsvise orienteringsparameter (FWHM) for fibre, der er opvarmet til ca. 1000°C, er mindre end ca. 45°, sædvanligvis fra ca. 30° til ca. 40°. Fibre opvarmet til ca. 2000°C har en højere grad af fortrinsvis orientering, d.v.s. en fortrinsvis orienteringsparameter (FWHM) på fra ca. 10° til ca. 20°, sædvanligvis på fra ca. 13° til ca. 17°. Yderligere forbedringer af den fortrinsvise orienteringsparameter opnås ved at opvarme fibre til endnu højere temperaturer.

Mikrodensitometerscanning af bredden af (002)-diffraktionsbuen i røntgendiffraktionsmønsteret af fibre, som har været opvarmet til ca. 1000°C, d.v.s. carbonfibre, viser, at den tilsyneladende stabelhøjde (L_c) af carbonkrystallitterne i fibrene sædvanligvis er på fra ca. 15 Å til ca. 25 Å, normalt fra ca. 18 Å til ca. 22 Å. For carbonfibre, der har været opvarmet til ca. 2000°C, er den tilsyneladende stabelhøjde (L_c) normalt over ca. 75 Å, sædvanligvis fra ca. 80 Å til ca. 100 Å. Den tilsyneladende stabelhøjde forbedres let til betydeligt højere værdier, når opvarmning gennemføres ved endnu højere temperaturer.

Afstanden mellem lagene i carbonkrystallitterne i carbonfibre, der har været opvarmet til ca. 1500°C, er typisk på fra ca. 3,40 Å til ca. 3,43 Å beregnet ud fra afstanden mellem (002)-diffraktionsbuerne. Det har vist sig, at disse fibre har en trækstyrke på over ca. $7,03 \times 10^3$ kp/cm², f.eks. på fra $7,03 \times 10^3$ kp/cm² til $1,41 \times 10^4$ kp/cm², sædvanligvis fra ca. $9,84 \times 10^3$ kp/cm² til ca. $1,12 \times 10^5$ kp/cm², og en Young's elasticitetsmodulus større end ca. $1,41 \times 10^4$ kp/cm², f.eks. fra $1,41 \times 10^6$ kp/cm² til ca. $2,82 \times 10^6$ kp/cm², sædvanligvis på fra $1,76 \times 10^6$ kp/cm² til $2,46 \times 10^6$ kp/cm².

Carbonfibre, der har været opvarmet til en temperatur på ca. 1500°C, er ganske tætte, idet de har en vægtfylde over 2,1 g/cm³, sædvanligvis på fra 2,1 g/cm³ til 2,2 g/cm³. Specifik elektrisk modstand for sådanne fibre er almindeligvis på fra 800×10^{-6} ohm cm til 1200×10^{-6} ohm cm.

Når de carboniserede fibre opvarmes yderligere i en inert atmosfære til en endnu højere temperatur i området fra 2500 til 3300°C, fortrinsvis fra ca. 2800 til ca. 3000°C, dannes de grafitiske fibre ifølge opfindelsen. En opholdstid på ca. 1 min. er tilfredsstillende, skønt både kortere og længere tider kan anvendes, f.eks. fra 10 sek. til 5 min. eller længere. Opholdstider over 5 min. er uøkonomiske og unødvendige men kan anvendes, hvis det ønskes.

De grafitiske fibre ifølge opfindelsen, som dannes ved opvarmning til en temperatur på over 2500°C, fortrinsvis over 2800°C, er karakteriseret ved at have den for polykrystallinsk grafit tredimensionale orden. Denne tredimensionale orden erkendes tydeligt af fibrenes røntgendiffraktionsmønster, især af tilstedeværelsen af (112)-korsgitterlinien og opløsningen af (10)-båndet i to særskilte linier (100) og (101). De korte buer, som udgør (002)-båndene i mønsteret, viser, at carbonkrystallitterne i fibrene fortrinsvis er rettet parallelt med fiberaksen. Mikrodensitometerscanning af (002)-båndet i en eksponeret røntgenfilm

indicerer, at den fortrinsvise orientering ikke er over 10^0 , sædvanligvis på fra 5^0 til 10^0 (udtrykt som den fulde bredde i halv højde af den azimuthale intensitetsfordelings maximum), [FWHM]. Den tilsyneladende lagtykkelse (L_a) og den tilsyneladende stabelhøjde (L_c) for krystallitterne er over 1000 Å og er således for stor til at kunne bestemmes ved røntgenstrålediffraktionsteknik.

Afstanden (d) mellem lagene i krystallitterne er ikke over 3,37 Å, sædvanligvis på fra 3,36 Å til 3,37 Å, beregnet ud fra afstanden mellem de tilsvarende (00l)-diffraktionsbuer. Desorienteringsparameteren (p), der svarer til en afstand mellem lagene på 3,37 Å, bestemt ved den af R.E. Franklin givne sammenhæng⁽¹⁾, er ca. 0,4, medens den til en afstand på 3,36 Å svarende er ca. 0,25.

Når fibre undersøges under forstørrelse ved polarisationsmikroskopi, har de et udseende, som ligner deres precursor-fibre, og de er i lighed med deres precursore karakteriseret ved tilstedeværelse af store, orienterede, langstrakte områder (nu grafitiske i stedet for grafitiserbare), som overvejende er rettet parallelt med fiberaksen. Bredden af disse områder er sædvanligvis fra 5.000 Å til 40.000 Å, undtagen når fibre er dannet ud fra fibre, som er blevet carboniseret og grafitiseret uden forudgående oxidation, i hvilket tilfælde bredden af områderne almindeligvis er fra 10.000 Å til 100.000 Å.

Udover at fibre ifølge opfindelsen har den for polykrystallinsk grafit karakteristiske strukturer, har de også andre karakteristiske grafit-egenskaber, såsom høj vægtfylde og lav elektrisk modstand. Typisk har disse fibre en vægtfylde på fra over $2,1 \text{ g/cm}^3$ og op til $2,2 \text{ g/cm}^3$ eller mere. Den specifikke elektriske modstand af fibre har vist sig at være mindre end $250 \times 10^{-6} \text{ ohm cm}$, sædvanligvis på fra $150 \times 10^{-6} \text{ ohm cm}$ til $200 \times 10^{-6} \text{ ohm cm}$.

Fibre ifølge opfindelsen har høj modulus og høj trækstyrke. Fibrene har således trækstyrker over $14,1 \times 10^3 \text{ kp/cm}^2$ og en Young's elasticitetsmodulus over $3,52 \times 10^6 \text{ kp/cm}^2$. Almindeligvis har fibre en trækstyrke over $17,6 \times 10^3 \text{ kp/cm}^2$, f.eks. fra $17,6 \times 10^3 \text{ kp/cm}^2$ til $24,6 \times 10^3 \text{ kp/cm}^2$, og en Young's modulus over $5,28 \times 10^6 \text{ kp/cm}^2$, f.eks. fra $5,28 \times 10^6 \text{ kp/cm}^2$ til $8,44 \times 10^6 \text{ kp/cm}^2$.

Den ejendommelige struktur af fibre ifølge opfindelsen fremgår klart af den tilhørende tegnings røntgenstrålediffraktionsmønstre og mikrofotografier taget med polariseret lys.

På tegningen er:

- Fig. 1 et røntgendiffraktionsmønster af en grafitisk fiber ifølge opfindelsen fremstillet ud fra mesofaseholdig jordoliebeg,
- fig. 2 et til sammenligning (med fig. 1) optaget røntgendiffraktionsmønster af en grafitiseret fiber (ikke ifølge opfindelsen) fremstillet ud fra ikke-mesofaseholdig beg,
- fig. 3 et røntgendiffraktionsmønster af en grafitisk fiber ifølge opfindelsen fremstillet ud fra mesofaseholdig acenaphthylenbeg,
- fig. 4 et til sammenligning (med fig. 3) optaget røntgendiffraktionsmønster af en grafitiseret fiber (ikke ifølge opfindelsen) fremstillet ud fra ikke-mesofaseholdig acenaphthylenbeg,
- fig. 5 og 6 mikrofotografier taget med polariseret lys af tværsnit henholdsvis længdesnit af en grafitisk fiber ifølge opfindelsen fremstillet ud fra mesofaseholdig jordoliebeg,
- fig. 7 og 8 mikrofotografier taget med polariseret lys af et tværsnit henholdsvis længdesnit af en grafitisk fiber ifølge opfindelsen fremstillet ud fra mesofaseholdig acenaphthylenbeg,
- fig. 9 og 10 mikrofotografier taget (til sammenligning med fig. 5 og 6) med polariseret lys af tværsnit af grafitiserede fibre (ikke ifølge opfindelsen) henholdsvis længdesnit af en sådan fiber, som er fremstillet ud fra ikke-mesofaseholdig jordoliebeg, og
- fig. 11 og 12 mikrofotografier optaget (til sammenligning med fig. 7 og 8) med polariseret lys af tværsnit af grafitiserede fibre (ikke ifølge opfindelsen) henholdsvis længdesnit af en sådan fiber, som er fremstillet ud fra ikke-mesofaseholdig acenaphthylenbeg.

Røntgendiffraktionsmønstrene blev opnået ud fra et bundt med ca. 10 fibre, som var anbragt vinkelret på røntgenstrålen. Der blev benyttet kobber- K_{α} -bestråling med nikkelfilter, og transmissionsbilleder blev optaget under anvendelse af flade plader eller cylindrisk film, afhængigt af den temperatur, hvortil fibrene havde været opvarmet. Der anvendtes eksponeringstider på mellem 5 og 16 timer.

Mikrofotografierne blev optaget på fibre, som var indkapslet i et epoxyformstof på en sådan måde, at tværsnit eller længdesnit kunne

undersøges. Prøverne blev først finslebet på siliciumkarbidslibesliver og derefter poleret på slibesliver med similidiamant og til slut poleret med et mikrokilde, som var mættet med en 0,3% suspension af aluminiumoxid i vand. Prøverne blev undersøgt med en Bausch og Lomb metallograf under anvendelse af polariseret lys og krydspolarisatorer.

Fig. 1 viser et røntgendiffraktionsmønster af en grafitisk fiber ifølge opfindelsen fremstillet ud fra mesofaseholdig jordoliebeg på følgende måde:

Jordoliebeg blev opvarmet til en temperatur på 400°C i 10 timer til frembringelse af et mesofaseindhold på ca. 50% og derpå spundet til en begfiber ved en temperatur på 350°C . Den spundne fiber blev i oxygen opvarmet til 350°C med en hastighed på $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ og derpå carboniseret ved opvarmning ⁽⁵⁾ til en temperatur på 1000°C . Røntgendiffraktionsmønsteret er optaget efter yderligere opvarmning (grafitisering) ⁽⁶⁾ af fiberen til en temperatur på 3000°C .

På fig. 1 er Miller-indices anført for de forskellige røntgenreflektioner. De korte buer, der danner (002)-båndet i diffraktionsmønsteret, viser, at der forefindes en høj grad af fortrinsvis orientering parallelt med fiberaksen. Ved mikrodensitometerscanning af (002)-båndet på den eksponerede røntgenfilm bestemtes denne fortrinsvise orientering [FWHM] til ca. 8° . Lagtykkelsen L_a og stabelhøjden L_c var over 1000 Å og derfor for store til at kunne måles ved røntgenteknik.

Det fremgår af tilstedeværelsen af (112)-korsgitterlinien og opløsningen af (10)-båndet i to tydelige linier (100) og (101), at den grafitiske fiber ifølge opfindelsen er karakteriseret ved en høj grad af tredimensional orden, som den forekommer ved polykrystallinsk grafit. Fiberens grafitiske struktur fremgår endvidere af, at afstanden (d) mellem lagene og desorienteringsparameteren (p) er lille, og at krystalstørrelsen er forholdsvis stor. Afstanden (d) mellem lagene blev beregnet ud fra afstanden mellem de tilsvarende (002)-linier og fandtes at være 3,37 Å. Desorienteringsparameteren (p) svarende til denne værdi blev beregnet ud fra den af R.E. Franklin ¹⁾ angivne sammenhæng til ca. 0,4.

Fig. 2 viser til sammenligning et røntgendiffraktionsmønster af en grafitiseret fiber (ikke ifølge opfindelsen) fremstillet ud fra ikke-mesofaseholdig jordoliebeg på følgende måde:

Jordoliebeg blev uden forudgående varmebehandling opvarmet til en temperatur på 158°C og spundet til en begfiber. Den spundne fiber blev opvarmet i oxygen til 350°C med en hastighed på $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ og

derpå carboniseret⁽⁵⁾ ved opvarmning til 1000°C. Røntgendiffraktionsmønsteret er optaget efter yderligere opvarmning (grafitisering)⁽⁶⁾ af fiberen til 3000°C.

Der forekommer i den således fremstillede fiber ingen fortrinsvis orientering parallelt med fiberaksen, hvilket fremgår af den brede diffuse ring, der i diffraktionsmønsteret udgør (002)-båndet. Korsgitterlinien (112) forekommer ikke, og en opløsning af (10)-båndet i to adskilte linier (100) og (101) ses heller ikke. Røntgendiffraktionsmønsteret har således ingen af de for polykrystallinsk grafit karakteristiske reflektioner.

Fig. 3 viser et røntgendiffraktionsmønster af en grafitisk fiber ifølge opfindelsen fremstillet ud fra mesofaseholdig acenaphthylenbeg på følgende måde:

Acenaphthylenbeg blev opvarmet ved en temperatur på 438°C, indtil der var dannet et mesofaseindhold på ca. 88%, hvorpå den mesofaseholdige beg ved denne temperatur blev spundet til en begfiber. Den spundne begfiber blev i oxygen opvarmet til 350°C med en hastighed på 10°C/min. og derpå carboniseret ved opvarmning⁽⁵⁾ til en temperatur på 1000°C. Røntgendiffraktionsmønsteret er optaget efter yderligere opvarmning (grafitisering)⁽⁶⁾ af fiberen til en temperatur på 3000°C.

På fig. 3 er Miller-indices anført for de forskellige røntgenreflektioner. De korte buer, der danner (002)-båndet i diffraktionsmønsteret, viser, at der forefindes en høj grad af fortrinsvis orientering parallelt med fiberaksen. Ved mikrodensitometerscaning af (002)-båndet på den eksponerede røntgenfilm bestemtes denne fortrinsvise orientering [FWHM] til ca. 8°. Lagtykkelse L_a og stabelhøjde L_c var over 1000 Å og derfor for stor til at kunne måles ved røntgenteknik.

Tilstedeværelse af (112)-korsgitterlinien og opløsningen af (10)-båndet i to tydelige linier, (100) og (101), indicerer en høj grad af tredimensional orden, som den forekommer ved polykrystallinsk grafit. Ud fra afstanden mellem de tilsvarende (002)-linier blev afstanden mellem lagene beregnet og fandtes at være 3,36 Å. Desorienteringsparameteren (p) svarende til denne værdi blev bestemt ud fra den af R.E. Franklin⁽¹⁾ opstillede sammenhæng til ca. 0,3. Værdierne af disse parametre viser tydeligt den grafitiske struktur af den grafitiske fiber ifølge opfindelsen.

Fig. 4 viser til sammenligning (med fig. 3) et røntgendiffraktionsmønster af en grafitiseret fiber (ikke ifølge opfindelsen) fremstillet ud fra ikke-mesofaseholdig acenaphthylenbeg på følgende måde:

Acenaphthylenbeg blev uden forudgående varmebehandling straks opvarmet til en spindetemperatur på $256-258^{\circ}\text{C}$ og spundet til en begfiber. Den spundne fiber blev opvarmet i oxygen til 350°C med en opvarmningshastighed på $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ og derpå carboniseret⁽⁵⁾ ved opvarmning til en temperatur på 1000°C . Røntgendiffraktionsmønsteret af fiberen er optaget efter yderligere opvarmning (grafitisering)⁽⁶⁾ af fiberen til 3000°C .

I den således fremstillede fiber forekommer der ingen fortrinsvis orientering parallelt med fiberaksen, hvilket fremgår af den brede diffuse ring, der danner (002)-båndet i diffraktionsmønsteret. Korsgitterlinien (112) forekommer ikke, og der ses heller ikke nogen opløsning af (10)-båndet i to adskilte linier (100) og (101). Røntgendiffraktionsmønsteret udviser således ingen af de for polykrystallinsk grafit karakteristiske reflektioner.

Fig. 5 og 6 er mikrofotografier taget med polariseret lys af et tværsnit henholdsvis længdesnit af en grafitisk fiber ifølge opfindelsen fremstillet ud fra mesofaseholdig jordoliebeg på følgende måde:

Kommerciel jordoliebeg blev opvarmet til en temperatur på 400°C i 10 timer til frembringelse af et mesofaseindhold på ca. 50% og derpå spundet til en begfiber ved en temperatur på 350°C . Den spundne fiber blev i oxygen opvarmet til 350°C med en hastighed på $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ og derpå carboniseret ved opvarmning⁽⁵⁾ til en temperatur på 1675°C . Mikrofotografierne er optaget efter yderligere opvarmning (grafitisering)⁽⁶⁾ af fiberen til en temperatur på 3000°C . Mikrofotografierne har en forstørrelse på 1000X. De viste snit udviser en fortrinsvis orientering og et fibrillært udseende. Bredden af de fibrillære områder er ved forstørrelsen ca. 1-4 mm, hvilket indikerer, at de har en aktuel bredde på fra ca. 1-4 mikron.

Fig. 7 og 8 er mikrofotografier taget med polariseret lys af et tværsnit henholdsvis længdesnit af en grafitisk fiber ifølge opfindelsen fremstillet ud fra mesofaseholdig acenaphthylenbeg på følgende måde:

Acenaphthylenbeg blev opvarmet ved en temperatur på 438°C , indtil der var dannet et mesofaseindhold på ca. 88%, hvorpå den mesofaseholdige beg ved denne temperatur blev spundet til en begfiber. Den spundne begfiber blev i oxygen opvarmet til 350°C med en hastighed på $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ og derpå carboniseret og grafiteret ved opvarmning⁽⁷⁾ af fiberen til en temperatur på 3000°C .

Mikrofotografierne har en forstørrelse på 1000X. De viste fibersnit har en struktur som et mini-kompositmateriale. Store orienterede områ-

der ses fordelt overalt i fiberen. Disse områder har ved forstørrelsen en bredde på ca. 1-4 mm, hvilket svarer til en faktisk bredde på 1-4 mikron. Oxidationen af fiberen hæmmer udviklingen af meget store områder.

5 En sammenligning af figurerne 7 og 8 med figurerne 5 og 6 viser, at de orienterede områder i fibre generelt er større og grovere end de orienterede områder i fibre, som er fremstillet på lignende måde ud fra jordoliebeg med et mesofaseindhold på ca. 50%. Den større, grovere struktur antages at skyldes mindre oxidation af disse fibre under
10 varmebehandling i oxygen sammenlignet med jordoliebegfibre, hvilket ved efterfølgende varmebehandling ved høje temperaturer muliggør udvikling af generelt større områder, end der findes i de mere oxide-rede fibre. Koncentrationen af de større, grovere områder nær fibrenes centre, hvortil oxygen ikke kan trænge effektivt ind, viser, at væksten
15 af disse områder er størst, hvor oxidationen er mindst. Almindeligvis vil den grad, hvortil fibre er oxideret, afhænge af sådanne faktorer som fibrenes diameter, den specielle oxiderende atmosfære, oxidations-tiden og -temperaturen, den specielle beg, hvoraf fibre er fremstillet, og begens mesofaseindhold.

20 Fig. 9 og 10 viser til sammenligning (med fig. 5 og 6) mikrofotografier taget med polariseret lys af tværsnit af grafitiserede fibre (ikke ifølge opfindelsen) henholdsvis længdesnit af en sådan fiber, som er fremstillet ud fra ikke-mesofaseholdig jordoliebeg på følgende måde:

Jordoliebeg fra samme parti som den, der blev anvendt til frem-
25 stilling af de i fig. 5 og 6 viste fibre blev uden forudgående varme-behandling opvarmet til en temperatur på 158°C og spundet til en beg-fiber. Den spundne fiber blev opvarmet i oxygen til 340°C med en hastighed på 10°C/min. og derpå carboniseret⁽⁸⁾ ved opvarmning til 1600°C. Mikrofotografierne er optaget efter yderligere opvarmning
30 (grafitisering)⁽⁶⁾ af fiberen til 3000°C. Mikrofotografierne har hver en forstørrelse på 1000X. Fibrene synes at være i alt væsentligt homogene og ikke at udvise de strukturelle variationer eller have det fibrillære udseende, som er karakteristisk for de fibre, hvis mikrofotografier er vist i figurerne 5, 6 og 7, 8. De hvide pletter, der optræder i mikro-
35 fotografierne, er forårsaget af indtrængen af poleringsmiddel i hulrum og sprækker i prøven under forberedelsen af denne. Det ses klart, at fibre ikke opnår nogen fortrinsvis orientering ved opvarmning til højere temperatur. På den anden side synes en af de fibre, hvis tvær-snit er vist i fig. 9, at have udviklet en vis tilfældigt orienteret kryss-

tallinsk kornstruktur nær fiberens kerne (de andre fibre, der er vist i figurerne 9 og 10 er i alt væsentligt homogene) på trods af den kendsgerning, at den blev fremstillet ud fra jordoliebeg, som ikke var blevet varmebehandlet til dannelse af mesofase. Dette usædvanlige fænomen er knyttet til ufuldstændig oxidation i fiberkernen under varmebehandlingen af fiberen i oxygen, hvilket tillader en vis udvikling af tilfældigt orienterede, granulære krystallinske områder i den uoxiderede, centrale del af fiberen under den efterfølgende varmebehandling ved højere temperaturer. Under sådanne betingelser kan en del af den ikke-mesofasebeg, som er til stede i den uoxiderede centrale del af fiberen, omdannes til mesofase ved carbonisering mellem 400 og 500°C, således at den resulterende fiber indeholder små krystallinske områder (mindre end ca 1 mikron) nær kernen men er uomdannet over resten af fiberen. Imidlertid er områderne tilfældigt orienteret og snarere granulære end langstrakte, og der optræder ikke nogen fortrinsvis retning parallel med fiberaksen af de orienterede områder i disse fibre. Som følge heraf besidder fibre ikke den høje grad af krystallitorientering langs fiberaksen, som almindeligvis er forbundet med høj fibermodulus.

Fig. 11 og 12 viser til sammenligning (med fig. 7 og 8) mikrofotografier taget med polariseret lys af tværsnit af grafitiserede fibre (ikke ifølge opfindelsen) henholdsvis længdesnit af en sådan fiber, som er fremstillet ud fra ikke-mesofaseholdig acenaphthylenbeg på følgende måde:

Acenaphthylenbeg fra samme parti som den, der blev anvendt til fremstilling af de i fig. 7 og 8 viste fibre, blev uden forudgående varmebehandling straks opvarmet til en spindetemperatur på 256-258°C og spundet til en begfiber. Den spundne fiber blev opvarmet i oxygen til 350°C med en opvarmningshastighed på 10°C/min. og derpå carboniseret⁽⁹⁾ ved opvarmning til en temperatur på 1505°C. Mikrofotografierne er optaget efter yderligere opvarmning (grafitisering)⁽⁶⁾ af fiberen til 3000°C. Mikrofotografierne har hver en forstørrelse på 1000X. Fibrene synes at være i alt væsentligt homogene og ikke at udvise de strukturelle variationer eller at have et fibrillært udseende som de fibre, hvis mikrofotografier er vist i figurerne 5, 6 og 7, 8. De hvide pletter, der optræder på mikrofotografierne, er forårsaget af indtrængen af poleringsmiddel i hulrum og sprækker i prøven under forberedelse af denne. Det ses, at en sådan struktur som den for de i fig. 5, 6 og 7, 8 viste fibre ikke opnås ved opvarmning til højere temperatur.

Til yderligere belysning af opfindelsen meddeles nedenstående eksempler.

EKSEMPEL 1

5 En acenaphthylenbeg blev fremstillet ved opvarmning af acenaphthylen til dannelse af en polymer blanding, hvorefter blandingen ved opvarmning under tilbagesvaling i seks timer blev pyrolyseret. Efter afslutning af denne behandling blev luft boblet gennem begen i 7 timer, medens begen blev holdt ved en temperatur på ca. 250°C til fjernelse af
10 acenaphthen og andre flygtige bestanddele. Den fremkomne beg havde en vægtfylde på 1,29 g/cm³, en blødgørings temperatur på 234°C, og indeholdt 0,6 vægtprocent quinolin-uopløselige bestanddele (Q.I. bestemtes ved quinolinekstraktion ved 75°C)⁽³⁾. Kemisk analyse viste et carbonindhold på 94,91% og et hydrogenindhold på 4,49%.

15 En portion af den på denne måde fremstillede beg blev anbragt i en ekstruderingscylinder og opvarmet i ekstruderen til 400°C over to timer under nitrogenatmosfære. Begens temperatur blev derefter hævet fra 400°C til 436°C over ca. 3,5 timer. Da begen nåede sidstnævnte temperatur, blev et stempel taget i brug til at sætte begen under tryk,
20 og den smeltede beg blev ekstruderet gennem et lille hul (diameter 0,038 cm) i bunden af ekstruderen under dannelse af et filament, som blev vundet op på et hjul med en hastighed på ca. 6,1 m/min. Fra filamentet forlod ekstruderåbningen blev det ført gennem en nitrogenatmosfære, inden det blev vundet op på hjulet. En betydelig mængde
25 fiber med en diameter på 20-30 mikron blev fremstillet på denne måde ved en temperatur mellem 436°C og 440°C.

En begprøve, som var blevet opvarmet til 438°C fandtes at indeholde 88 vægtprocent pyridinuopløselige bestanddele, hvilket indikerer et mesofaseindhold på ca. 88% (P.I. bestemtes ved Soxhlet-ekstraktion i kogende pyridin)⁽³⁾. En fiber, der var spundet af denne beg, blev
30 undersøgt ved røntgendiffraktionsteknik og vist at være i høj grad orienteret (den fortrinsvise orientering for fiberen bestemt ved mikrodensitometerscanning af (002)-båndet på den eksponerede røntgenfilm fandtes at være 26° [FWHM]). Den tilsyneladende stabelhøjde (L_c) i
35 områderne med ensrettede begmolekyler i fiberen blev ved mikrodensitometerscanning af bredden af (002)-diffraktionsbuen bestemt til at være 4 Å.

Undersøgelse ved polarisationsmikroskopi af tilsvarende fibre indicerede tilstedeværelse af store, langstrakte, anisotrope områder med

et fibrillært udseende, fortrinsvis rettet parallelt med fiberaksen.

En del af fibre i deres netop spundne tilstand, som var fremstillet på denne måde, blev opvarmet til 343°C i oxygen over ca. 1 time og holdt ved denne temperatur i ca. 6 minutter. De fremkomne oxide-
 5 rede fibre var fuldstændigt ikke-smeltelige og kunne opvarmes til forhøjede temperaturer uden nedsynkning.

De ikke-smeltelige fibre blev opvarmet til en temperatur på 812°C over ca. 100 minutter i argonatmosfære og derefter til forskellige temperaturer på op til 2000°C i løbet af ca. ½ time. I hvert tilfælde blev
 10 fibre holdt ved sluttemperaturen i ca. 10 minutter.

Fibre med en diameter på mindre end 30 mikron, som var fremstillet på denne måde, havde trækstyrker over $7,03 \times 10^3$ kp/cm² og en Young's elasticitetsmodulus over ca. $1,41 \times 10^6$ kp/cm². Til illustration kan nævnes, at fibre opvarmet til 1200°C havde en trækstyrke på $9,07 \times 10^3$ kp/cm² og en Young's modulus på $1,62 \times 10^6$ kp/cm². Fibre op-
 15 varmet til 1400°C havde en trækstyrke på $9,42 \times 10^3$ kp/cm² og en Young's modulus på $1,85 \times 10^6$ kp/cm², medens fibre opvarmet til 1600°C havde en trækstyrke på $9,00 \times 10^3$ kp/cm² og en Young's modulus på $2,45 \times 10^6$ kp/cm².

Røntgendiffraktionsundersøgelser af fibre, der var fremstillet på tilsvarende måde (ved at opvarme fibre fremstillet af samme beg til 350° i oxygen med en hastighed på 10°C/min. og derefter carbonisere dem ved opvarmning til en temperatur på 1000°C i en argonatmosfære over 1 time) viste, at sådanne fibre havde en fortrinsvis orientering
 25 (FWHM) på 33° og en tilsyneladende stabelhøjde (L_c) på 19 Å. Fig. 3 viser røntgendiffraktionsmønsteret af en fiber ifølge opfindelsen efter opvarmning til 3000°C. De ved 3000°C varmebehandlede fibre havde en fortrinsvis orientering på ca. 8° og en tilsyneladende lagtykkelse (L_a) og stabelhøjde (L_c) over 1000 Å.

Undersøgelse ved polarisationsmikroskopi af fibre fremstillet på tilsvarende måde, men varmebehandlet til 1605°C, indicerede tilstedeværelse af store, orienterede, langstrakte, grafitiserbare områder, som lignede dem, der findes i fibre i deres netop spundne tilstand. Fibre ifølge opfindelsen, der var fremstillet på samme måde, men varmebehand-
 35 let ved 3000°C, var på lignende måde karakteriseret ved store, orienterede, langstrakte områder, som fortrinsvis var rettet parallelt med fiberaksen (skønt nu grafitiske i stedet for grafitiserbare).

EKSEMPEL 2

En kommerciel jordoliebeg blev benyttet til fremstilling af en beg med et mesofaseindhold på ca. 50 vægtprocent. Precursorbegen havde en vægtfylde på $1,233 \text{ g/cm}^3$, en blødgøringstemperatur på $120,5^\circ\text{C}$ og indeholdt 0,83 vægtprocent quinolinuopløselige bestanddele (Q.I. bestemtes ved quinolinekstraktion ved 75°C)⁽³⁾. Kemisk analyse viste et carbonindhold på 93,3%, et hydrogenindhold på 4,6%, et svovlindhold på 0,94% og 0,44% aske.

Mesofasebeg blev fremstillet ved at opvarme precursorjordoliebegen til en temperatur på ca. 400°C i ca. 32 timer under nitrogenatmosfære.

Efter opvarmning indeholdt begen 49,3 vægtprocent quinolinuopløselige bestanddele, hvilket indikerer, at begen havde et mesofaseindhold på nærved 50%. En portion af denne beg blev overført til den i eksempel 1 beskrevne ekstruderingscylinder og spundet til et filament ved en temperatur på 372°C under anvendelse af spindehastigheder på mellem 6,1 og 24,4 m/min. Som i eksempel 1 blev der anvendt en nitrogenatmosfære. Der fremstilledes et filament med en diameter på 12-23 mikron.

Røntgendiffraktionsundersøgelser af fibre, der var fremstillet på tilsvarende måde (spundet ud fra samme beg ved en temperatur på 350°C efter at begen var blevet opvarmet i 10 timer ved 400°C) viste, at en sådan fiber havde en fortrinsvis orientering (FWHM) på 29° (bestemt ved mikrodensitometerscanning af (002)-båndet på den eksponerede røntgenfilm). Den tilsyneladende stabelhøjde L_c i områder i fibrene med ensrettede begmolekyler bestemtes ved mikrodensitometerscanning af bredden af (002)-diffraktionsbuen til 47 Å.

Undersøgelse ved polarisationsmikroskopi af tilsvarende fibre indikerede tilstedeværelse af store, langstrakte, anisotrope områder, med fibrillært udseende, fortrinsvis rettet parallelt med fiberaksen.

En portion fibre, som var fremstillet på denne måde, blev i netop spundet tilstand, opvarmet til 300°C i oxygen i løbet af ca. $\frac{1}{2}$ time og holdt ved denne temperatur i ca. et kvarter. De resulterende oxiderede fibre var fuldstændigt ikke-smeltelige og kunne opvarmes til høje temperaturer uden nedsynkning. De ikke-smeltelige fibre blev opvarmet til en temperatur på 800°C over ca. 80 minutter i nitrogenatmosfære, holdt ved denne temperatur i ca. 10 minutter og derefter opvarmet til en sluttemperatur på mellem 1400°C og 1800°C i argon med en hastighed på $50\text{-}100^\circ\text{C/min}$. I hvert tilfælde blev fibrene holdt ved slutbehandlings-temperaturen i ca. 15 minutter.

Fibre med en trækstyrke over $7,03 \times 10^3$ kp/cm² og en Young's elasticitetsmodulus over ca. $1,41 \times 10^6$ kp/cm² blev fremstillet på denne måde. Til illustration havde en fiber opvarmet til 1600°C en trækstyrke på $14,1 \times 10^3$ kp/cm² og en Young's elasticitetsmodulus på $2,29 \times 10^6$ kp/cm². En fiber opvarmet til 1800°C havde en trækstyrke på $10,5 \times 10^3$ kp/cm² og en Young's modulus på $3,74 \times 10^6$ kp/cm².

Røntgendiffraktionsundersøgelser af fibre fremstillet på lignende måde (ved at opvarme fibre fremstillet af samme beg til 350°C i oxygen med en hastighed på 10°C/min. og derefter carbonisere dem ved opvarmning til en temperatur på 1000°C i argonatmosfære over en periode på ca. 1 time) viste, at sådanne fibre har en foretrukken orientering (FWHM) på 40° og en tilsyneladende stabelhøjde (L_c) på 21 Å. Fig. 1 viser røntgendiffraktionsmønsteret af en sådan fiber efter opvarmning til 3000°C. De ved 3000°C varmebehandlede fibre havde en fortrinsvis orientering på ca. 8° og en tilsyneladende lagtykkelse (L_a) og stabelhøjde (L_c) over 1000 Å.

Undersøgelse ved polarisationsmikroskopi af fibre fremstillet på lignende måde, men varmebehandlet ved 1675°C, indicerede tilstedeværelse af store, orienterede, langstrakte, grafitiserbare områder, som lignede dem, der forekom i fiberen i netop spundet tilstand. Fibre fremstillet på samme måde, men varmebehandlet ved 3000°C var på lignende måde karakteriseret ved store, orienterede, langstrakte områder, som fortrinsvis var rettet parallelt med fiberaksen (skønt nu grafitiske i stedet for grafitiserbare). Se fig. 5 og 6.

Fibre fremstillet på lignende måde og opvarmet til temperaturer over 3000°C har vist sig at have trækstyrker over $21,1 \times 10^3$ kp/cm² og Young's modulus over $7,03 \times 10^6$ kp/cm².

Den foreliggende opfindelse tilvejebringer således en bekvem fremgangsmåde til fremstilling af fibre med høj styrke og modulus i højt udbytte ud fra billige, lettilgængelige precursore med højt carbonindhold. Fibrene kan anvendes på de områder, hvor fibre med høj styrke og modulus tidligere er blevet anvendt, såsom ved fremstilling af kompositmaterialer. Fibrene er endvidere særligt nyttige indenfor anvendelsesområder, hvor høj elektrisk og termisk ledningsevne langs fiberaksen er vigtig, f.eks. kan de anvendes til fremstilling af varmeelementer af grafitisk tekstil. På grund af deres yderst lave elektriske modstand kan fibrene også anvendes som fyldmateriale ved fremstilling af grafitelektroder.

NOTER

- 5 (1) Andelen af desorienterede lag (p) blev beregnet ud fra (112)-linien under antagelse af tilfældig fordeling af orienteringer og desorienteringer. Denne måling blev derefter sat i relation til afstanden mellem lagene (d_{002}) under antagelse af, at der kun findes tre afstande mellem lagene 3,354 Å ved en orientering eller en desorientering, som er isoleret mellem to orienteringer, 3,399 Å ved første desorientering på hver side af en orienteret gruppe og 3,440 Å ved alle andre desorienteringer. R.E. Franklin, *Acta Cryst.*, 4, 253, 1951.
- 10 (2) Den maksimale opløsningsevne for et standard-lyspolarisationsmikroskop med en forstørrelsesfaktor på 1000 er kun nogle få tiendedel af en mikron (1 mikron = 10.000 Å). Krystallitter og anisotrope områder med dimensioner på 1000 Å eller mindre kan derfor ikke påvises ved denne teknik.
- 15 (3) Procentdelen af quinolinuopløselige bestanddele (Q.I.) i en given beg bestemmes ved quinolinekstraktion ved 75°C. Procent pyridinuopløselige bestanddele (P.I.) bestemmes ved Soxhlet-ekstraktion i kogende pyridin (115°C).
- 20 (4) Det uopløselige indhold af den ubehandlede beg er sædvanligvis mindre end 1% (med undtagelse af visse kultjærebegtyper) og består stort set af koks og carbon-black, som findes i den originale beg.
- 25 (5) Carboniseringen gennemførtes i en argonatmosfære over en periode på ca. 1 time.
- (6) Fibrene blev grafitiseret ved opvarmning til 3000°C i argonatmosfære over en periode på ca. 1 time og holdt ved 3000°C i 10 minutter.
- 30 (7) Fibrene blev opvarmet i argonatmosfære til en temperatur på 800°C over en periode på ca. 1 time og derpå opvarmet fra 800°C til 3000°C over en periode på ca. 1 time.
- (8) Carboniseringen blev udført i argonatmosfære over en periode på ca. 1 time og holdt ved 1600°C i 10 minutter.
- 35 (9) Carboniseringen blev gennemført i argonatmosfære over en periode på ca. 1 time og holdt ved 1505°C i 10 minutter.

P a t e n t k r a v .

1. Grafitisk fiber med en diameter på ikke over 30 μm , k e n d e -
t e g n e t ved, at den har en struktur, der har den for polykrystal-
5 linsk grafit karakteristiske tredimensionale orden, som den karakterise-
res ved et røntgendiffraktionsmønster med forekommende (112)-kors-
gitterlinie og opløste (100)- og (101)-linier, en fortrinsvis orientering
af carbonkrystalliter parallelt med fiberaksen, således at den fortrins-
vise orienteringsparameter [FWHM] for fiberen ikke er større end 10^0
10 (bestemt ved mikrodensitometerscanning af (002)-båndet på en ekspone-
ret røntgenfilm af fiberen og udtrykt ved den fulde bredde i halv højde
af den azimuthale intensitetsfordelings maximum) og en afstand (d)
mellem lagene på ikke over 3,37 Å, og at den indeholder orienterede
aflange områder, der udviser fortrinsvis orienteringsretning parallelt
15 med fiberaksen, og hvis diameter overvejende er større end 5.000 Å, og
som i polariseret lys er synlige ved en forstørrelse på 1000X.

2. Fiber ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den inde-
holder aflange områder med en diameter på fra 10.000 Å til 40.000 Å.

3. Fiber ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den inde-
20 holder aflange områder med en diameter på fra 10.000 Å til 100.000 Å.

4. Fremgangsmåde til fremstilling af en grafitisk fiber ifølge krav 1
ud fra en carbonholdig beg, hvorved der af begen spindes en fiber med
en diameter på ikke over 30 μm , og den spundne fiber eventuelt opvar-
mes i en oxygenholdig atmosfære ved en temperatur på fra 250 til 400°C
25 i et tidsrum, der er tilstrækkeligt til at gøre den usmeltelig, hvorefter
den således frembragte usmeltelige fiber opvarmes i en inert atmosfære,
først til en temperatur på mindst 1000°C og derpå til en højere tempera-
tur på mindst 2500°C, k e n d e t e g n e t ved, at der som carbon-
holdig beg benyttes en ikke-thixotrop beg, der har en viskositet på
30 10-200 poise ved spindetemperaturen og indeholder fra 40 til 90 vægt-
procent mesofase, som under rolige forhold danner en homogen bulk-
mesofase, der ved undersøgelse i polariseret lys udviser store sammen-
smeltede områder med en størrelse på mere end 200 μm , og at med et
mesofaseindhold på 40-85 vægtprocent i begen er opvarmningen i den
35 oxygenholdige atmosfære obligatorisk, men med et mesofaseindhold på
85-90 vægtprocent er denne opvarmning fakultativ.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at
den carbonholdige fiber spindes ved en temperatur, ved hvilken begen
har en viskositet på 30-60 poise.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at begen indeholder fra 45 til 65 vægtprocent mesofase.

7. Fremgangsmåde ifølge et af kravene 4-6, k e n d e t e g n e t ved, at fiberen opvarmes i en oxygenholdig atmosfære til en temperatur
5 på fra 300 til 390°C.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at den oxygenholdige atmosfære er atmosfærisk luft eller oxygen.

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 2015175
GB patenter nr. 1091890, 1310769
US patenter nr. 3702054, 3716607.

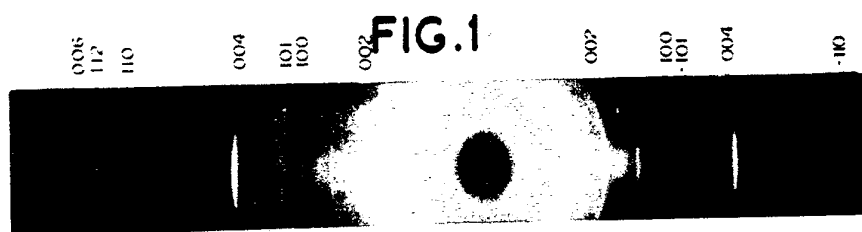
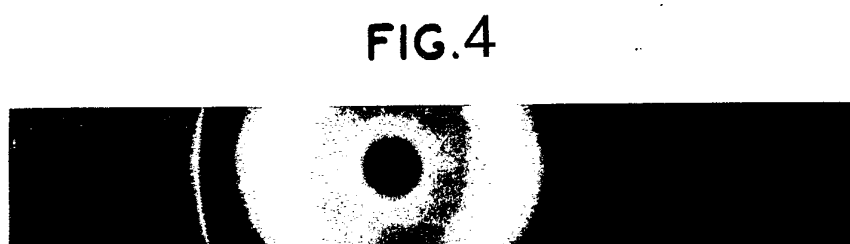
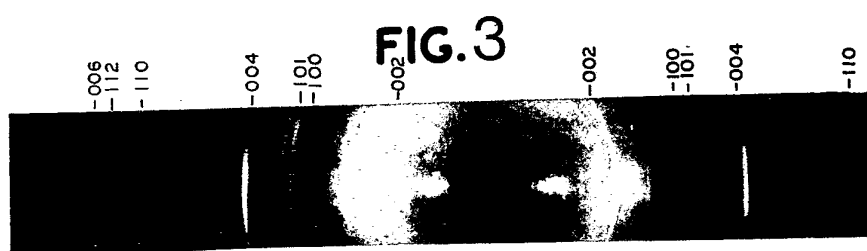


FIG.2





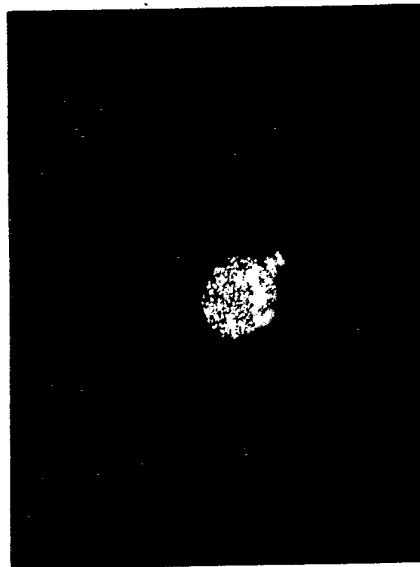


FIG.5

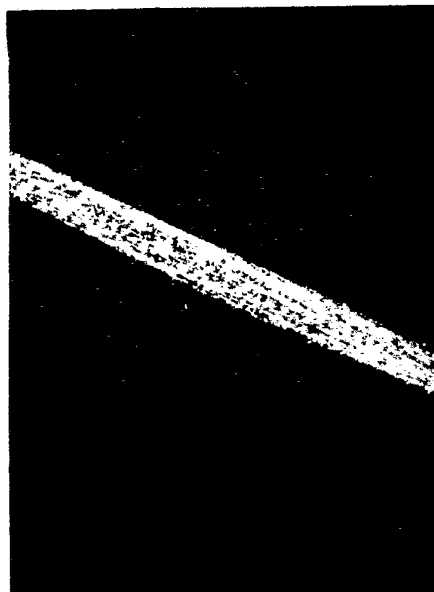


FIG.6

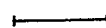
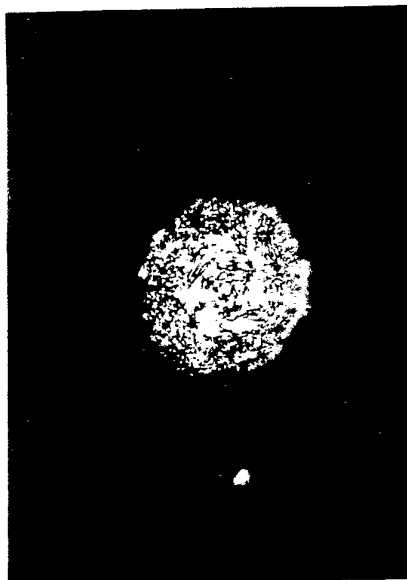


FIG. 7



FIG. 8



FIG.9



FIG.10

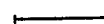


FIG.11

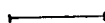


FIG.12

