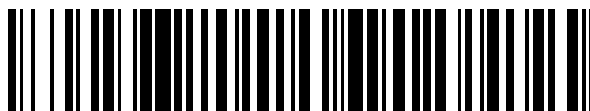


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 591**

51 Int. Cl.:

D01F 9/22 (2006.01)

D01F 9/32 (2006.01)

D02J 1/22 (2006.01)

F27B 9/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2007** **E 07864019 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014** **EP 2084314**

54 Título: **Fibras de carbono que tienen resistencia y módulo incrementados**

30 Prioridad:

22.11.2006 US 562867

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.02.2015

73 Titular/es:

**HEXCEL CORPORATION (100.0%)
11711 DUBLIN BOULEVARD
DUBLIN, CALIFORNIA 94568, US**

72 Inventor/es:

LEON Y LEON, CARLOS A.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 529 591 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fibras de carbono que tienen resistencia y módulo incrementados

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere, en general, a fibras de carbono y, más particularmente, a fibras de carbono que tienen resistencia y un módulo incrementados.

10 **Antecedentes de la invención**

Las fibras de carbono se han usado en una gran diversidad de aplicaciones estructurales e industrias debido a sus propiedades deseables. Por ejemplo, se pueden formar fibras de carbón en un componente estructural que combina elevada resistencia y elevada rigidez, mientras que tiene un peso que es significativamente más ligero que un componente de metal de propiedades equivalentes. Las fibras de carbono se pueden fabricar mediante la conversión de una fibra precursora, tal como una fibra de poliacrilonitrilo hilado (PAN), en un proceso de múltiples etapas en el que la fibra precursora se calienta, se oxida, y se carboniza para producir una fibra que tiene un 90 % o más de carbono. Las fibras de carbono resultantes se pueden moldear en materiales compuestos de resistencia elevada para aplicaciones estructurales, que se usan en su forma pura para aplicaciones eléctricas y de fricción, o se pueden procesar adicionalmente para su uso en adsorbentes, filtros, u otras aplicaciones. En particular, se han desarrollado materiales compuestos en los que las fibras de carbono sirven como un material de refuerzo en una matriz de resina, cerámica, o de metal.

Cada vez más, las fibras de carbono se están usando como componentes estructurales en aplicaciones aeroespaciales. Con el fin de satisfacer las demandas exigentes de la industria aeroespacial, es necesario desarrollar continuamente nuevas fibras de carbono que tengan tanto resistencia a la tracción elevada como módulo de elasticidad elevado. En particular, existe un deseo de desarrollar fibras de carbono que tengan una resistencia a la tracción de 6,895 GPa (1.000 ksi) o superior y un módulo de elasticidad de 345 GPa (50 Msi) o superior. Las fibras de carbono que tienen individualmente resistencia a la tracción y módulo más elevado se pueden usar en cantidades menores que las fibras de carbono de menor resistencia y aún conseguir la misma resistencia total para un componente compuesto de fibra de carbono dado. Como resultado, el componente compuesto pesa menos. Una disminución en el peso de los componentes es importante en la industria aeroespacial y aumenta la eficacia del combustible de la aeronave que incorpora un componente de este tipo.

En la técnica anterior se han explorado varios métodos para aumentar la resistencia a la tracción y el módulo, y por lo general han tenido resultados mixtos. Por ejemplo, por lo general se sabe que el módulo puede aumentar con el aumento de las temperaturas de carbonización. Sin embargo, el aumento de las temperaturas de carbonización da como resultado una disminución de una resistencia a la tracción. Como resultado, este método generalmente no ha proporcionado un medio eficaz para la preparación de fibras de carbono que tienen un aumento de una resistencia a la tracción y módulo de elasticidad.

Otros métodos se han centrado en el estiramiento de las fibras precursoras antes o durante el proceso para convertir la fibra precursora en una fibra de carbono. Previamente se ha reconocido en la técnica anterior que el módulo de las fibras de carbono se puede mejorar mediante el estiramiento de las fibras en una etapa de hilado posterior, etapa de oxidación, etapa de carbonización, o una combinación de las mismas. Sin embargo, la sabiduría convencional cree que la cantidad de estiramiento en la etapa de oxidación estaba limitada por los niveles de tensión en las fibras que se desarrollaron como respuesta a la aparición de reacciones químicas, tales como la ciclación inducida térmicamente y/o reticulación oxidativa de las fibras precursoras de PAN. La acumulación de tensión hizo que las fibras se rompieran con estiramientos relativamente bajos en condiciones de oxidación estándar, por ejemplo, por encima de 180 °C. Como resultado, los intentos anteriores para estirar fibras de PAN durante la oxidación por lo general se han limitado a una cantidad máxima de estiramiento o a un solo estiramiento continuo.

Varios estudios y referencias de la técnica anterior han indicado adicionalmente que las mejoras más allá de este estiramiento inicial o máximo proporcionan poco o ningún aumento de las propiedades, y de hecho puede conducir realmente a la rotura o daño en las fibras. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N° 4.609.540 describe un método para determinar el estiramiento óptimo a aplicar a una fibra precursora en una atmósfera oxidante. De acuerdo con la patente '540, la cantidad óptima de estiramiento corresponde a un punto de inflexión que se puede determinar a partir de una representación de un % de elongación frente a la tensión, y que este alargamiento óptimo también se corresponde aproximadamente con el grado máximo de orientación cristalina dentro de las fibras. Más allá de este punto de inflexión, la patente '540 enseña que cualquier aumento a partir de un estiramiento adicional es mínimo y puede da como resultado el desarrollo de vuelcos y posiblemente rotura.

Por lo tanto, existe una necesidad de fibras de carbono que tengan tanto resistencia a la tracción elevada como módulo de elasticidad elevado, y de un método y aparato que se pueda usar para preparar tales fibras de carbono.

Breve resumen de la invención

La presente invención proporciona fibras de carbono que tienen mayor resistencia y módulo y desvela un método y aparato que se puede usar para preparar las fibras de carbono. El método comprende el avance de una fibra precursora a través de un horno de oxidación en el que la fibra se somete a estiramiento controlado en una atmósfera oxidante en la que las cargas de tensión se distribuyen a través de la pluralidad de pases a través del horno de oxidación. Como resultado, el estiramiento acumulativo global de la fibra puede aumentar seleccionando condiciones de estiramiento que permitan la distribución de las cargas de tensión sobre múltiples pases. La distribución de las cargas de tensión entre una pluralidad de pases permite que la fibra se despidе hasta un punto mayor que el esperado anteriormente. Este estiramiento controlado de las fibras durante la oxidación puede ayudar a proporcionar, por ejemplo, mejoras en la orientación, uniformidad de oxidación, y reducción del crecimiento de cristallitos que inducen defectos, que a su vez pueden proporcionar mejoras en el módulo de elasticidad y en una resistencia a la tracción de las fibras de carbono resultantes.

El método comprende pasar un polímero precursor de fibra de carbono a través de un horno de oxidación en el que la fibra se somete a una pluralidad de estiramientos controlados de modo que la fibra se somete a un % de estiramiento en al menos un pase que está entre un 5 y un 30 % y un % de estiramiento en pases posteriores que está entre un 5 y un 20 %, y de un 2 a un 15 % de estiramiento. La fibra se puede someter a un % de estiramiento en un primer pase que está entre un 5 y un 30%, un % de estiramiento en un segundo pase que está entre un 5 y un 20 %, y un % de estiramiento en un tercer y cuarto pases que está entre un 2 y un 15 %. El método puede comprender el estiramiento de una fibra precursora de fibra de carbono a una pluralidad de estiramientos controlados en el horno de oxidación en el que: a) en un primer pase la fibra se somete a un % de estiramiento que está entre un 10 y un 40 %; b) en un segundo pase la fibra se somete a un % de estiramiento que está entre aproximadamente un 2 y un 20 %; c) en un tercer pase el % de estiramiento está entre aproximadamente un 2 y un 16 %; y d) en un cuarto pase la fibra se somete a un % de estiramiento que está entre aproximadamente un 2 y un 12 %. Después de completar la etapa de oxidación, la fibra oxidada de este modo se puede pasar a continuación a través de un horno a una temperatura entre aproximadamente 400 y 800 °C seguido de carbonización de la fibra mediante el paso de la fibra a través de un horno que tiene una temperatura que está entre 1300 y 1500 °C.

En un aspecto más de la invención, también se ha descubierto que se pueden conseguir mejoras en una resistencia a la tracción y módulo de elasticidad mediante estiramiento controlado de la fibra en una atmósfera de oxidación en la que la fibra se somete a una cantidad de estiramiento que hace que las fibras experimenten una o más transiciones. En una realización a modo de ejemplo, las fibras de carbono se preparan avanzando una fibra precursora a través de un horno de oxidación en una pluralidad de pases en la que la fibra precursora se somete a una cantidad controlada de estiramiento en dos o más de los pases de modo que la fibra precursora experimenta al menos dos transiciones en cada uno de los dos o más pases. Las transiciones comprenden una región de inflexión que se puede determinar a partir de una representación de la tensión frente al % de estiramiento para un pase dado. En algunas realizaciones, las fibras precursora se puede someter a una cantidad controlada de estiramiento en el que la fibra se adelanta a través de una pluralidad de pases a través de un horno de oxidación, por ejemplo de 2 a 20 pases.

En el presente documento también se desvela un horno de oxidación que es capaz de someter una fibra precursora a una pluralidad de pases de estiramiento controlado en una atmósfera de oxidación. El horno de oxidación puede incluir una pluralidad de rodillos impulsores y una pluralidad de rodillos de guía, en el que un rodillo impulsor y un rodillo de guía cooperan para definir un pase de fibra a través del horno de oxidación. Los rodillos impulsores se pueden accionar independientemente los unos de los otros de modo que la velocidad, y como alternativa la tensión, en al menos dos o más de los pases a través del horno de oxidación se pueden controlar independientemente. Los rodillos de guía pueden incluir un dispositivo para medir la tensión, tal como celda de carga, que permite el control continuo de la tensión de la fibra a medida que la fibra se hace avanzar a través del horno de oxidación.

Después de la etapa de oxidación, el resto del proceso para convertir las fibras en fibras de carbono se puede realizar usando métodos convencionales. Las fibras se pueden convertir adelantando las fibras oxidadas a través de un horno a temperatura baja y un horno a temperatura elevada. El estiramiento controlado de las fibras durante la oxidación permite el estiramiento adicional de las fibras a medida que avanzan a través del horno a temperatura baja en una cantidad, por ejemplo, entre un 5 y un 40 por ciento.

Las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención pueden tener un módulo de elasticidad que se aproxima y supera 345 GPa (50 Msi) y una resistencia a la tracción que se aproxima y supera 6,895 GPa (1.000 ksi). En una realización, la invención proporciona una fibra de carbono que tiene una resistencia a la tracción de al menos 6,550 GPa (950 ksi) y módulo de elasticidad de al menos 310 GPa (45 Msi), y en la que la imagen superficial por microscopía de fuerza atómica (AFM) de la fibra de carbono se caracteriza por la presencia de una pluralidad de estrías de dominios de ángulo de fase baja y una pluralidad de estrías de dominios de ángulo de fase alta que se extienden a través de la superficie de la fibra de carbono. Además, las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención pueden tener un valor de Rugosidad Media Aritmética (Ra) que es superior a aproximadamente 2,0, y en particular superior a 2,5, y más particularmente superior aproximadamente 3,0, y un valor de Raíz Cuadrada Media de Rugosidad (Rq) que es superiora aproximadamente 2,0, y en particular superiora 3,0, y más

particularmente superior a aproximadamente 4,0. Además, las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención pueden tener una profundidad media del ángulo de fase de 5 nanómetros o superior. En algunas realizaciones, las fibras de carbono pueden tener una profundidad media del ángulo de fase de 8 nanómetros o superior y en particular, 10 nanómetros o superior.

En una realización, las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención tienen valores de L_a que son de aproximadamente 4 nm o superior, y en particular superiores a aproximadamente 4,5 nm, y en algunas realizaciones superior a 5,0 nm. Las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención también se pueden caracterizar por la combinación de valores de módulo y resistividad incrementados. Por ejemplo, en una realización, las fibras de carbono pueden tener un módulo de elasticidad de al menos 345 GPa (50 Msi), una resistividad de al menos 13 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ o superior.

Por lo tanto, la invención proporciona fibras de carbono que tienen mayor resistencia a la tracción y módulo de elasticidad. También se desvela un método y aparato para preparar tales fibras de carbono.

Breve descripción de varias visualizaciones de la figura o figuras

Por lo tanto, habiendo descrito la invención en términos generales, ahora se hará referencia a las figuras adjuntas, que no se dibujan necesariamente a escala, y en las que:

La Figura 1 es una ilustración gráfica de un proceso de reacción en el que una fibra precursora de PAN experimenta ciclación y oxidación para formar una estructura de piridona;

La Figura 2 es una ilustración gráfica de un horno de oxidación a modo de ejemplo que se puede usar de acuerdo con la invención;

La Figura 3 es una ilustración esquemática de un sistema que se puede usar para convertir una fibra precursora en una fibra de carbono;

La Figura 4 es una representación gráfica de la tensión frente al % de estiramiento que representa una fibra que experimenta múltiples transiciones ya que se está estirando;

La Figura 5 es una representación gráfica de la primera derivada de la tensión frente al % de estiramiento que resalta los puntos de transición;

La Figura 6 es una representación gráfica de la segunda derivada de la tensión frente al % de estiramiento que resalta los puntos de transición;

Las Figuras 7A y 7B son Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de fibras de carbono que se preparan de acuerdo con un método de la técnica anterior de estiramiento de fibras de carbono en un horno de oxidación; y

Las Figuras 7C a 7F son Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de fibras de carbono que se preparan de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá a continuación de forma más completa en lo sucesivo en el presente documento con referencia a las figuras adjuntas, en las que se muestran algunas, pero no todas las realizaciones de la invención. De hecho, estas invenciones se pueden incluir en muchas formas diferentes y no se deberían interpretar como limitadas a las realizaciones que se exponen en el presente documento; en su lugar, estas realizaciones se proporcionan de modo que la presente divulgación satisfará los requisitos legales aplicables. Los mismos números se refieren a elementos iguales en su totalidad.

En un aspecto, la presente invención se refiere a fibras de carbono que tienen un aumento de una resistencia a la tracción y módulo de elasticidad. En el presente documento también se desvela un aparato y método para preparar las fibras de carbono. Las fibras de carbono preparadas de acuerdo con el método de la invención pueden presentar una resistencia a la tracción que se aproxima y que supera 6,895 GPa (1000 ksi) y un módulo de elasticidad que se aproxima y que supera 345 GPa (50 Msi).

Tal como se analiza con más detalle a continuación, las fibras de carbono de acuerdo con la invención se pueden preparar sometiendo una fibra precursora, tal como una fibra que comprende poliacrilonitrilo (PAN), a una pluralidad de pases a través de una atmósfera de oxidación en la que la fibra se estira en forma controlable en dos o más de los pases a través de la atmósfera de oxidación. Después de la finalización de la etapa de oxidación, las fibras se pueden adelantar a través de uno o más hornos adicionales, tal como un horno a temperatura baja y un horno a temperatura elevada, para completar la conversión de las fibras precursoras en fibras de carbono. En el contexto de la invención el término "fibra" incluye un solo filamento o una pluralidad de filamentos que se entrarían en conjunto, también denominado un haz de hilos. Un haz de hilos o haz puede incluir de aproximadamente 1.000 a 100.000 filamentos individuales.

En el contexto de la invención, la expresión "fibra precursora" se refiere a una fibra que comprende un material polimérico que, después de la aplicación de suficiente calor, se puede convertir en una fibra de carbono que tiene un contenido de carbono que es de aproximadamente un 90 % o superior, y en particular de aproximadamente un 95 %

o superior, en peso. La fibra precursora puede comprender tanto homopolímeros como copolímeros de acrilonitrilo (AN), y puede incluir copolímeros tales como acrilato de metilo (MA), ácido metacrílico (MAA), metalilsulfonato sódico, ácido itacónico (IA), bromuro de vinilo (VB), metacrilato de isobutilo (IBMA), y combinaciones de los mismos. En una realización, la fibra precursora comprende un polímero de poli(acrilonitrilo) (PAN) formado principalmente a partir de monómeros de acrilonitrilo.

Las fibras precursoras se pueden preparar hilado en estado fundido o por solvatación de los polímeros precursores en disolventes orgánicos y/o inorgánicos tales como soluciones de dimetilsulfóxido, dimetil formamida, cloruro de cinc o tiocianato sódico para formar una solución de hilado. En una realización en particular, la solución de hilado se forma a partir de agua, polímero de acrilonitrilo y tiocianato sódico a relaciones de pesos respectivas a modo de ejemplo de aproximadamente 60:10:30. Esta solución se prevé concentrar a continuación a través de evaporación y filtrar para proporcionar la solución de hilado. En una realización, la solución de hilado comprende aproximadamente un 15 % en peso del polímero de acrilonitrilo. La solución de hilado se pasa a través de hileras usando procesos de hilado convencionales, tales como hilado en seco, seco/húmedo o húmedo, para formar el precursor de poli(acrilonitrilo). En una realización en particular, las fibras precursoras de PAN se preparan usando un hilado en seco/húmedo en el que se forma una multitud de filamentos a partir de la solución de hilado y se pasan de la hilera a través de un vuelco de aire u otro hueco entre la hilera y un coagulante, tal como tiocianato sódico acuoso. Después de salir del baño de coagulante, los filamentos hilados se lavan. En algunas realizaciones, los filamentos hilados se pueden estirar hasta varias veces su longitud original en agua caliente y vapor (véase por ejemplo, la Pat. de Estados Unidos N° 4.452.860). Además, la fibra precursora de poli(acrilonitrilo) se puede tratar con agentes de encolado, tales como compuestos de silano, para mejorar su manipulación durante la preparación de la fibra de carbono. Los métodos a modo de ejemplo para preparar fibras precursoras de PAN se analizan con mayor detalle en la Patente de Estados Unidos N° 5.066.433.

Las fibras precursoras pueden comprender fibras a base de poli(acrilonitrilo) que se preparan a partir de entre aproximadamente un 85 y un 99 % en peso de acrilonitrilo y entre aproximadamente un 15 y un 1 % de otros monómeros tales como ácido metacrílico, ácido acrílico, acrilato de metilo, y metacrilato de metilo, y combinaciones de los mismos. Las fibras precursoras de poli(acrilonitrilo) fibra precursoras se presentan en forma de haces que cada uno comprende entre aproximadamente 3000 y 50.000 filamentos por haz, y en particular entre aproximadamente 3000 y 24.000 filamentos por haz. Los filamentos pueden tener un denier medio promedio entre aproximadamente 0,56 y 1,67 dtex (0,50 y 1,50 denier), y en particular entre aproximadamente 0,67 y 0,94 dtex (0,60 y 0,85 denier), con un 95 % de los filamentos siendo +/- 0,056 dtex (+/- 0,05 denier) en cada haz. En una realización, el material de partida de poli(acrilonitrilo) tiene una superficie lisa, una sección transversal redonda, y una viscosidad intrínseca entre aproximadamente 1,5-2,5 decilitros por gramo. Los diámetros de filamento antes de la conversión pueden variar de aproximadamente 7,5 a 13,5 μm , y más generalmente de aproximadamente 8,5 a 10,5 μm .

Durante la oxidación, que también se denomina estabilización oxidativa, las fibras precursoras de PAN se calientan en una atmósfera de oxidación a una temperatura entre aproximadamente 150° y 600 °C para causar la ciclación y oxidación de las moléculas precursoras de PAN. A este respecto, la Figura 1 ilustra de una forma en etapas el proceso de ciclación y oxidación las fibras precursoras de PAN. En la etapa (A), los grupos nitrilo del PAN se llegan a alinear. En las etapas (B) y (C), los grupos nitrilo se politizan para formar una estructura de "escalera" de anillo de polinaftiridina, que experimenta tautomería en la etapa (D) para formar una dihidropiridina policíclica. En la etapa (E), la dihidropiridina policíclica experimenta oxidación/deshidrogenación para formar estructuras de piridona estabilizadas.

Durante la oxidación, la extensión a la que se producen que las reacciones ilustradas en la Fig. 1 para un precursor dado por lo general son una función de la temperatura y del diámetro del filamento. Se cree que esto se debe en parte a la influencia de la difusión del oxígeno los filamentos. A temperaturas relativamente bajas (por ejemplo, aproximadamente 240 °C o inferior) y/o diámetros de filamento relativamente pequeños (por ejemplo, aproximadamente 10 micrómetros o inferior) la tasa de difusión de oxígeno a los núcleos del filamento se fomenta con respecto a la tasa de reacción del oxígeno con las superficies del filamento. A temperaturas más elevadas y/o diámetros del filamento más grandes, el oxígeno tiende a reaccionar más rápido de lo que es capaz de difundirse, y se forma una capa de cubierta de fibra oxidada alrededor de un núcleo en el que solamente se producen reacciones inducidas de forma térmica. Se cree que la capa de superficie oxidada actúa como una barrera de difusión del transporte de oxígeno en los núcleos de filamento. Su presencia se desea debido a que conduce a diferencias del núcleo de cubierta y no homogeneidades tanto estructurales como químicas en las fibras resultantes. Por ejemplo, las diferencias y no homogeneidades estructurales en las fibras oxidadas pueden dar como resultado que el módulo de la capa externa sea más elevado que el de la capa interna. Esta distribución del módulo esta causada por la diferencia en la progresión de la ciclación/oxidación entre las capas interna y externa de la fibra precursora. Se considera que la diferencia en la progresión de la ciclación/oxidación es el resultado de una reducción en la permeación de oxígeno en las porciones internas de la fibra debido en parte a la oxidación selectiva de las porciones externas de la fibra precursora, que conduce a la formación de una barrera para la difusión de oxígeno en la fibra.

Tal como se indicaba anteriormente, las fibras de carbono de la invención se pueden preparar pasando una fibra precursora a través de un horno de oxidación en una pluralidad de pases en los que la fibra precursora se somete a estiramiento controlado en dos o más de los pases a través del horno. En una realización, el estiramiento controlado

incluye independientemente el control de la cantidad de tensión que se aplica a la fibra en dos o más de los pases a través del horno. De forma independiente, el control del estiramiento en los pases controlados a través del horno de oxidación proporciona varias ventajas. Por ejemplo, en una realización, el estiramiento controlado permite que las cargas de tensión se distribuyan entre la pluralidad de pases a través del horno de oxidación, que da como resultado la reducción de la tasa de tensión máxima experimentada por la fibra durante el procesamiento. Como resultado, las fibras precursoras son capaces de estirarse hasta límites no enseñados previamente en la técnica anterior. Este estiramiento controlado de las fibras durante la oxidación puede ayudar a proporcionar, por ejemplo, mejoras en la orientación, uniformidad de oxidación, reducción del crecimiento de cristalitos que inducen defectos, homogeneidad radial, y el medio para minimizar o eliminar defectos estructurales. A su vez, estos beneficios pueden proporcionar mejoras en el módulo de elasticidad y resistencia a la tracción de las fibras de carbono resultantes.

Con referencia a la Figura 2, se ilustra un horno de oxidación a modo de ejemplo que se puede usar para estirar de forma controlable una fibra precursora y se denomina ampliamente número de referencia 20. El horno de oxidación incluye un interior 22 que tiene una atmósfera de oxidación, tal como aire, que se mantiene a una temperatura elevada que por lo general está entre aproximadamente 150 y 600 °C, particularmente entre aproximadamente 175 y 400 °C, y más particularmente entre aproximadamente 175 y 300 °C. En una realización, la fibra precursora 24 se adelanta a través del interior del horno en una pluralidad de pases en los que la tensión aplicada a la fibra de carbono en cada uno de estos pases se puede controlar de forma independiente. En el contexto de la invención, la expresión "temperatura elevada" se refiere a una temperatura que es lo suficientemente elevada para provocar la oxidación de las fibras precursoras de PAN, pero no es tan alta como para provocar efectos indeseables en las fibras, tales como la creación de defectos estructurales, quemaduras, fusión, o rotura de las fibras, y similares.

El horno de oxidación 20 incluye una pluralidad de rodillos de guía, denominados de forma colectiva número de referencia 28, y una pluralidad de rodillos impulsores, denominados de forma colectiva número de referencia 30. La fibra precursora 24 se proporciona a partir de la fuente, tal como un bastidor (no se muestra), y se empujan mediante el rodillo de alimentación accionado 26. Cada rodillo de guía 28 colabora con uno o más rodillos impulsores correspondientes 30 para definir un pase de fibra a través del horno de oxidación. Para los fines de la presente invención, un "pase" se define como la trayectoria recorrida por la fibra desde un rodillo impulsor corriente arriba hasta un rodillo impulsor corriente abajo, con al menos alguna parte de la fibra desplazándose a través del horno de oxidación. Un pase definido de este modo puede incluir puntos de desviación en forma de rodillos de guía, barras, u otros dispositivos similares. En la realización ilustrada, un pase de fibra se refiere a la trayectoria de la fibra a medida que se desplaza entre un rodillo impulsor y un rodillo impulsor correspondiente. Por ejemplo, la trayectoria de la fibra entre el rodillo 26 y el rodillo impulsor 30a define un solo pase de fibra a través del horno de oxidación.

En algunas realizaciones, el horno de oxidación puede incluir padres de rodillos impulsores que colaboran que definen un pase de fibra a través del horno de oxidación. En esta realización, un solo pase de fibra se refiere a la ruta de la fibra a medida que se desplaza a través del horno entre un primer rodillo impulsor y un segundo rodillo impulsor correspondiente.

En algunas realizaciones, la fibra precursora 24 puede salir del horno de oxidación entre pases sucesivos. A este respecto, la Figura 2 ilustra una realización en la que los rodillos de guía 28 y los rodillos impulsores 30 se colocan en el exterior del horno de oxidación. Permitir que la fibra salga del horno de oxidación entre pases sucesivos puede ayudar a disipar una parte del calor exotérmico liberado a la vez que se estabilizan las cadenas de PAN, y por lo tanto las fibras ya que se están estirando de forma controlable. Los rodillos exteriores también pueden ayudar a reducir la tendencia de las fibras a adherirse en las superficies calientes.

En otras realizaciones, los rodillos impulsores, rodillos de guía o ambos se pueden colocar en el interior del horno de oxidación. Además, no es necesario que se proporcionen rodillos de guía 28 entre rodillos impulsores sucesivos 30, ni es necesario que los pases se opongan entre sí. Por ejemplo, suponiendo suficiente tiempo de permanencia en el horno 20, la fibra precursora 24 se puede dirigir en una línea recta a través del horno 20 mediante una sucesión de rodillos impulsores 30 sujetos con rodillos de guía.

Cada uno de los rodillos impulsores 30 se puede accionar a velocidades independientes de los otros rodillos impulsores de modo que la cantidad de estiramiento o tensión aplicada entre pases se puede controlar de forma independiente. Por ejemplo, el rodillo impulsor 30a se puede accionar a una velocidad V_1 que puede ser diferente a la misma que la velocidad V_2 a la que se acciona el rodillo impulsor 30b. Como resultado, la tensión aplicada a la fibra 24 en el pase entre los rodillos 28a y 30a, así como el % de estiramiento, puede ser diferente de la tensión y al % de estiramiento aplicado a la fibra 24 en el pase entre los rodillos 30a y 28b. De forma independiente, el control de la velocidad en cada rodillo 30 permite que el % de estiramiento en cada pase se controle de forma independiente. Como resultado, los rodillos impulsores sucesivos se pueden usar para distribuir tensiones o tasas de tensión a través de una pluralidad de pases de fibras a través del horno de oxidación. En una realización, la fibra se expone a una tasa de tensión que no es superior al aproximadamente un 10 % por minuto por pase.

En una realización, cada uno de los rodillos impulsores 30 están de forma separada en comunicación mecánica con un motor para accionar los rodillos. Por lo general, cada uno de los rodillos impulsores se acciona por engranaje de forma separada con un motor independiente para proporcionar mayor control sobre la velocidad a la que se accionan

los rodillos, y como resultado pueden proporcionar mayor control sobre la cantidad de tensión que se aplica a la fibra. Aunque en algunas realizaciones se pueden usar transmisiones de cadena, por lo general esto es menos deseable debido a que se pueden producir variaciones de velocidad entre los rodillos impulsores.

5 La cantidad de rodillos impulsores y rodillos de guía se puede seleccionar basándose en las propiedades deseadas de las fibras de carbono resultantes. En una realización, el horno de oxidación puede incluir de 2 a 20 pares de rodillos de guía e impulsores que colaboran. En otras realizaciones, el horno de oxidación puede incluir de 2 a 12 pares de rodillos de guía e impulsores que colaboran. En algunas realizaciones, se pueden usar ensamblajes que tienen más de un rodillo por puerto de entrada, o configuraciones con rodillos de diferentes dimensiones para
10 aumentar el ángulo de contacto entre la fibra y los rodillos y de este modo ayudar a reducir o eliminar el deslizamiento de la fibra durante el estiramiento. Por ejemplo, un par de rodillos en proximidad cercana entre sí pueden definir una forma en S en la trayectoria de la fibra, que puede eliminar el deslizamiento de la fibra.

15 En algunas realizaciones, los rodillos de guía **28** pueden incluir un dispositivo para medir la tensión, tal como una celda de carga, que permite que la tensión en cada pase se controle de forma continua. A continuación, la tensión medida se puede usar para controlar de forma separada la tensión aplicada a la fibra precursora en un pase dado ajustando la velocidad de los rodillos impulsores con respecto los unos de los otros.

20 La tensión para un pase dado se calcula a partir de la diferencia entre la velocidad de entrada (V_1) y la velocidad de salida (V_2) de sucesivos rodillos impulsores usando la Ecuación 1:

$$\% \text{ de Estiramiento} = 100 (V_2/V_1 - 1) \quad (1)$$

25 Por ejemplo, se puede conseguir un estiramiento de un 50 % si la relación de las velocidades relativas (entrada/salida) = 1,50. El estiramiento se puede ajustar aumentando V_2 con respecto a V_1 , disminuyendo V_1 con respecto a V_2 , o variando ambas velocidades simultáneamente, hasta que la relación $V_2/V_1 = 1,50$. Observar que un estiramiento de un 50 % corresponde una relación de estiramiento de 1,50. En el contexto de la presente invención, un estiramiento de un 50 % se denomina "1,5X", y el estiramiento "2X" implica un estiramiento de un 100 % en comparación con la longitud original (1X) de la fibra. Un estiramiento "3X" representa un estiramiento de un 200 %
30 sobre la longitud original (es decir, tres veces más largo que el original).

Después de salir del horno de oxidación, la fibra **24** se puede adelantar corriente debajo de uno o más hornos de oxidación adicionales, un horno intermedio, o el horno de carbonización. A este respecto, la Figura 3 es una ilustración esquemática de un sistema y proceso que se pueden usar en la conversión de las fibras precursoras en
35 fibras de carbono. Tal como se muestra, la fibra precursora **24** se proporciona a través de un de alimentación **40**. Como alternativa, la fibra precursora se puede proporcionar a partir de una pluralidad de haces precursores que se combinan en un solo haz con un bastidor. La fibra precursora se pasa a continuación a través de uno o más hornos de oxidación **20** en los que se somete a estiramiento controlado.

40 En algunas realizaciones, el sistema puede incluir una pluralidad de hornos de oxidación en el que hornos sucesivos se mantienen a una temperatura que por lo general es al menos tan elevada como la de un horno de oxidación precedente. Cuando el sistema incluye una pluralidad de hornos de oxidación que tienen una escala de temperaturas ascendente, la temperatura de los hornos sucesivos por lo general está entre aproximadamente 1° a 50 °C por encima de la temperatura de un horno precedente, y más por lo general de 5° a 20 °C superior. En algunas
45 realizaciones, se puede establecer un gradiente de temperatura en un solo horno de oxidación por medio de diferentes zonas de calentamiento dentro del horno. En otras realizaciones, el proceso de oxidación se puede realizar en entornos en los que la concentración de oxígeno es más rica o austera que la del aire atmosférico. En otras realizaciones más, las etapas del procesamiento de oxidación pueden ir precedidas o interrumpidas por tratamientos de gas no oxidante, o se pueden aumentar mediante la adición de diversos promotores de
50 estabilización, colocaciones de patrón de flujo, y otros métodos conocidos en la técnica.

Después de pasar a través del horno de oxidación u hornos, la fibra estirada, estabilizada, se pasa a continuación a través de un horno a temperatura baja **42** u hornos, también denominado el horno de separación de alquitrán, seguido de paso a través de un horno de temperatura más elevada **44** u hornos, también denominado un horno de
55 carbonización. Los hornos a temperatura baja y elevada contienen un gas inerte tal como nitrógeno. La temperatura de la fibra estabilizada en el horno u hornos a temperatura baja varía entre aproximadamente 300 °C y 900 °C, y más por lo general entre 400 °C y 800 °C.

60 El horno a temperatura baja se purga de productos volátiles que salen de la fibra estabilizada que pasa que experimenta carbonización. Después de abandonar el horno u hornos a temperatura baja, la fibra se expone a continuación a temperaturas todavía más elevadas por ejemplo entre aproximadamente 1200 °C y 2000 °C, y en particular entre 1250 °C y 1600 °C en el horno u hornos a temperatura elevada. En una realización preferente, el horno a temperatura elevada está entre aproximadamente 1300 y 1500 °C.

Durante el desplazamiento a través de los hornos a temperatura baja y elevada la fibra se puede someter a estiramiento adicional de modo que su longitud está entre aproximadamente un 1 y un 40 %, tal como entre un 1 y un 30 %, y en particular entre aproximadamente un 1 y un 24 %, más larga después de su salida en comparación con la que tenía en de la entrada. Después de la finalización de la carbonización, la fibra carbonizada se puede someter a continuación a uno o más tratamientos adicionales que incluyen grafitación, tratamientos de superficie y/o encolado. La grafitación se refiere a tratamientos térmicos en uno o más hornos de gas inerte a temperaturas que superan los 2000 °C. Los tratamientos de superficie incluyen oxidación anódica en la fibra pasa a través de uno o más baños electroquímicos. Los atletas de superficie pueden ayudar a mejorar la adherencia de la fibra a resinas de matriz y por lo tanto propiedades compuestas, tal como se refleja con ensayos tales como evaluación de resistencia a la cizalla de interlaminar de fibra-matriz o de haz corto. Por lo general, el encolado implica pasar las fibras a través de un baño que contiene un material dispersable en agua que forma un revestimiento o película superficial para proteger la fibra del daño durante su uso. En aplicaciones compuestas, el material dispersable en agua por lo general es compatible con resina de matriz dirigida para la fabricación de compuestos.

Tal como se ha analizado anteriormente, por lo general se ha aceptado que la cantidad de un % de estiramiento que se puede aplicar a la fibra durante la oxidación está limitado por la acumulación de cargas de tensión en las fibras. Sin embargo, el Solicitante ha descubierto que el % de estiramiento acumulativo global puede aumentar mediante la distribución de las cargas de tensión o estiramientos en una pluralidad de pases a través del horno de oxidación. Como resultado, el estiramiento acumulativo global de la fibra pueda aumentar mediante la selección de condiciones de estiramiento que permitan la distribución de las cargas de tensión sobre múltiples pases. En otras palabras, mediante la reducción de la tasa de tensión en un pase dado, el estiramiento acumulativo global puede aumentar sin un aumento correspondiente en el % de estiramiento máximo en el pase. Esto permite que se produzca un grado más elevado de estiramiento durante el transcurso de múltiples pases, que pueden ayudar adicionalmente a mejorar una resistencia a la tracción y el módulo de las fibras de carbono resultantes. En el contexto de la invención la expresión "estiramiento acumulativo" se refiere al % de estiramiento global de la fibra en comparación con la fibra antes de entrar en el horno de oxidación. La tensión acumulativa se puede calcular a partir del producto de los estiramientos en cada etapa individual o a partir de la relación de las velocidades inicial y final dentro de la sección de interés.

Aunque no se desea quedar ligado por la teoría, se cree que estos estiramientos progresivos controlados en el horno de oxidación proporcionan varias ventajas significativas. Por ejemplo, cantidades mayores de estiramiento acumulativo pueden ayudar a aumentar adicionalmente la orientación dentro de las filas de PAN, y también puede ayudar a reducir la formación de cristallitos que inducen defectos en las fibras. Cuando los estiramientos se realizan en un entorno reactivo, tal como el horno de oxidación, estos aumentos se pueden bloquear en las fibras a través de reacciones químicas que se producen en las cadenas poliméricas de PAN. El estiramiento en condiciones no oxidantes puede dar como resultado la pérdida de algunos de los aumentos de tipo a la relajación por calor y/o recuperación entrópica. Además, la distribución de la tasa de tensión a través del estiramiento controlado de la fibra también se puede aplicar en los hornos a temperatura baja y/o elevada.

También sea encontrado adicionalmente que la distribución de la tensión sobre una pluralidad de pases en el horno de oxidación también ayuda a mejorar la uniformidad de la oxidación y la tasa a la que se produce la oxidación. Una ventaja del estiramiento controlado es que la carga de tensión se aplica en etapas acumulativas relativamente más pequeñas, en oposición a una sola etapa grande. Como resultado, esto permite que las moléculas se relajen entre estiramientos posteriores. Las moléculas que se obtuvieron inicialmente en conformaciones u orientaciones no deseables después pueden tener una nueva oportunidad de reorientación de una forma más deseable, que a su vez de ayudar a mejorar una resistencia a la tracción y el módulo de las fibras de carbono resultantes. Además, la aplicación de estiramiento controlado al comienzo de la estabilización permite el adelgazamiento de las fibras, que a su vez, ayuda a facilitar una oxidación más uniforme a una tasa más rápida que las fibras sin estirar. Como resultado, se pueden reducir las fuentes de no homogeneidad tales como la formación de una estructura de cubierta-núcleo en las fibras. Esto puede ayudar a reducir adicionalmente los gradientes de carga de tensión en las fibras y también mejorar el módulo y una resistencia a la tracción de las fibras de carbono resultantes.

Además, se ha encontrado que el estiramiento controlado durante la etapa de oxidación puede dar como resultado una tensión de reducida corriente abajo del horno u hornos de oxidación. En una realización, el aumento gradual del estiramiento en la etapa de oxidación se puede usar en conjunto con estiramiento adicional en el horno a temperatura baja. Se cree que las fibras oxidadas de forma más uniformes se ven menos afectadas por la acumulación de tensión de cizalla diferencial y por lo tanto pueden tolerar más tensión y además, pueden controlar el estiramiento adicional durante la etapa a temperatura baja, que puede proporcionar aumentos estructurales adicionales, por ejemplo, en la orientación molecular, a conseguir en el horno a temperatura baja. En una realización, la fibra oxidada se puede someter a un % de estiramiento en el horno a temperatura baja que está entre aproximadamente un 1 y un 40 %, por ejemplo, entre aproximadamente un 1 y un 30 %, y un 1 y un 24 %.

En una realización, se pueden usar múltiples pases a través del horno de oxidación **20** para distribuir las cargas de tensión sobre una pluralidad de pases de oxidación. Por ejemplo, la velocidad con la que cada rodillo impulsor **30** se acciona con respecto a los otros rodillos impulsores se puede usar para aplicar diversas cargas de tensión a través de una pluralidad de pases. En algunas realizaciones, la velocidad de un rodillo impulsor posterior se puede reducir

con respecto a un rodillo impulsor precedente, que da como resultado una caída de la tensión en ese pase. En algunos casos, una caída en la tensión se puede usar para permitir la contracción de la fibra durante la oxidación. Tal como se ha indicado anteriormente, el estiramiento en un entorno reactivo puede ayudar a aumentos estructurales mecánicos cerrados que se obtienen como resultado del estiramiento controlado. Como resultado, en algunas organizaciones, las propiedades de las fibras se pueden aumentar primero por estiramiento controlado y a continuación se permite que las fibras se contraigan sin perder los aumentos proporcionados por el proceso de estiramiento. Esto puede permitir la recaptura del denier del filamento o un aumento del peso por unidad de longitud que se perdió en los estiramientos anteriores.

La cantidad deseada de estiramiento en un pase dado, la longitud de cada pase, el número de pases en un horno de oxidación, y el tiempo de permanencia de la fibra dentro del horno de oxidación dependen de la composición de las fibras precursoras y las propiedades deseadas de las fibras de carbono. En una realización, las fibras precursoras pueden realizar entre aproximadamente 2 y 20 pases a través del horno de oxidación, y en particular entre aproximadamente 2 y 10, tal como entre 4 y 8 pases a través del horno de oxidación. En algunas realizaciones, la longitud de cada pase puede variar entre 1 y 12 metros. Por lo general, el tiempo de permanencia en el horno de oxidación para cada pase está entre aproximadamente 0,1 y 20 minutos, tal como entre aproximadamente 1 y 12 minutos o de 2 a 10 minutos.

En una realización, las fibras de carbono que tienen mayor resistencia y módulo se pueden preparar adelantando el precursor a través del horno de oxidación en múltiples pases en los que la tensión de la fibra precursora es al menos dos o más de los pases está entre aproximadamente 90 la 900 mg/dtex (de 100 a 1.000 mg/den). Por lo general, la cantidad máxima del % de estiramiento al que se somete la fibra en un pase dado se selecciona de modo que la tasa de tensión es de aproximadamente un 10 %/minuto o inferior, y en particular inferior a aproximadamente un 5 %/minuto por pase. Los métodos para determinar la cantidad del % de estiramiento a aplicar en un pase dado para una fibra dada se analizan con más detalle a continuación. Los aumentos de las propiedades mecánicas obtenidas a través de estiramiento controlado no se restringen por el diámetro inicial, denier, o composición química de la fibra precursora.

En una realización, las fibras de carbono que tienen aumento de una resistencia a la tracción y módulo de elasticidad se pueden preparar sometiendo una fibra precursora que tiene un denier de filamento de aproximadamente 1,67 dtex por filamento (1,5 dpf) o inferior, y en particular inferior a 0,89 dtex por filamento (0,8 dpf) hasta un % de tensión acumulativa que está entre un 5 y un 100 % y en particular entre un 15 y un 60 %. En otra realización más, la fibra precursora está sometida a un % pretensión acumulativa que está entre un 5 y un 70 %, y lo más habitualmente entre un 15 y un 60 %. En otras realizaciones, la fibra precursora se somete a una pluralidad de estiramientos controlados que dan como resultado una reducción de un 20 a un 70 % en el diámetro de la fibra en comparación con el diámetro original de la fibra antes de la etapa de oxidación. En otras realizaciones más, la fibra precursora tiene una reducción del diámetro que está entre un 25 y un 50 %, y en particular, entre un 30 y un 45 %. En una realización particularmente útil, el método de estiramiento de las fibras precursoras comprende someter la fibra precursora a una pluralidad de estiramientos controlados en un horno de oxidación en el que: a) el % de estiramiento en un primer pase está entre un 10 y un 40 % de estiramiento; b) el % de estiramiento en un segundo pase está entre un 2 y un 20 % de estiramiento; c) el % de estiramiento en un tercer pase está entre un 2 y un 16 % de estiramiento; y d) el % de estiramiento en un cuarto pase está entre un 2 y un 12 % de estiramiento. En una realización más, la fibra oxidada se puede someter a un % de estiramiento en un horno a temperatura baja que está entre un 1 y un 30 % de estiramiento. En una realización, las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención pueden tener una resistencia a la tracción de más de 6,550 GPa (950 ksi), y en particular de más de 6,895 GPa (1000 ksi), y un módulo de elasticidad de más de 303 GPa (44 Msi), y en particular de más de 345 GPa (50 Msi).

En una realización, las fibras oxidadas se pueden carbonizar, tratar en la superficie de forma electroquímica, y en cola con un revestimiento protector para uso en la preparación de compuestos estructurales, tales como materiales impregnados previamente. En una realización, se pueden preparar materiales impregnados previamente que comprenden las fibras de carbono de la invención que tienen una resistencia a la cizalla interlaminar o de haz corto que está en un exceso de 0,13 GPa (19 ksi).

En un aspecto adicional, la presente invención se basa en el reconocimiento de que se pueden conseguir mejoras en el módulo de elasticidad y resistencia a la tracción de fibras de carbono mediante estiramiento controlado de las fibras precursoras más allá de los límites enseñados previamente en la técnica anterior. En particular, se ha descubierto que estas mejoras se pueden obtener sometiendo las fibras precursoras a una cantidad suficiente de estiramiento durante la oxidación que hace que las fibras experimenten una o más transiciones en dos o más pases.

En una realización, las fibras de carbono se preparan adelantando una fibra precursora a través de una atmósfera de oxidación, tal como un horno de oxidación, en una pluralidad de pases en los que la fibra precursora se somete a una cantidad controlada de estiramiento en dos o más de los pases de modo que la fibra precursora experimental menos dos transiciones en cada uno de los dos o más pases. Las transiciones comprenden una región de inflexión que se puede determinar a partir de una representación de la tensión frente al % de estiramiento para un pase dado. La Figura 4 es una representación gráfica a modo de ejemplo de la tensión dinámica de arrastre frente al % de estiramiento en el que una fibra precursora ha experimentado al menos tres transiciones distintas en un solo pase a

través de un horno de oxidación. En el contexto de la invención, la expresión "tensión dinámica de arrastre" se refiere a la tensión media medida en línea a la vez que se realiza un arrastre a través de una etapa de procesamiento. De forma específica, en la Figura 4, la tensión dinámica de arrastre se refiere a la tensión en el estado estacionario en un pase en particular experimentado por arrastres de fibras de PAN que se están pasando continuamente a través del horno de oxidación. La expresión "% de estiramiento" es la misma que se define con la Ecuación 1 mencionada anteriormente.

A partir de esta representación, se puede observar que la fibra puede experimentar múltiples transiciones a medida que se somete a estiramiento controlado en el horno de oxidación. En la representación ilustrada, se representa la fibra precursora como que ha experimentado tres transiciones. A medida que el estiramiento aumenta de un 0 % a algún valor inicial, la tensión aumenta principalmente debido a que las moléculas constitutivas estiradas en etapas anteriores tienden a relajarse y a contraerse. Esta relajación (también conocida como recuperación entrópica) es una función del estiramiento aplicado porque las moléculas son más capaces de desenredarse por sí mismas a partir de sus vecinas en estiramientos mayores. Las moléculas desenredadas son a su vez capaces de llevar más cargas, pero a % de estiramientos cada vez mayores su desenredado y reorientación se hace más difícil. Dependiendo de parámetros tales como temperatura, tiempo de permanencia, diámetro del filamento, y extensión de la reacción, la tensión continúa aumentando hasta que el desenredado y la reorientación se hacen desfavorables. En este punto, el punto A en la FIG. 4, la tensión comienza a equilibrarse y se produce una región de inflexión a medida que las fibras precursoras son capaces de experimentar más estiramientos y un aumento de la tensión a la tasa experimentada anteriormente.

Si se aplican estiramientos mayores, las moléculas dentro de los dominios más débiles entre los más ordenados (o pseudocristalinos) comienzan a separarse y se ven obligadas a deslizarse unas sobre otras. Esto requiere la superación de las fuertes interacciones de unión de dipolo de nitrilo y/o hidrógeno que mantienen esas regiones juntas. Las reacciones de estabilización oxidativa pueden ayudar a este respecto. Durante la estabilización oxidativa, los grupos nitrilo se polimerizan para formar estructuras de escalera (véase en resumen, la Figura 1). Estas estructuras de escalera se oxidan muy rápidamente, siempre y cuando el oxígeno se pueda difundir lo suficientemente rápido como para alcanzarlas. De lo contrario, estas estructuras de escalera permanecen en el núcleo de los filamentos. Sin embargo, la polimerización del grupo nitrilo (ciclación) consumen los dipolos fuertes, y por lo tanto promueve el deslizamiento de las últimas moléculas entre sí. Esto promueve el desenfrenado y la orientación adicionales, junto con un aumento de la tensión de arrastre eficaz.

A medida que la tensión sigue aumentando, la ciclación libera más moléculas de deslizamiento y reorientación. La oxidación del polímero de escalera, junto con la reticulación del grupo nitrilo entre cadenas vecinas (que da como resultado el crecimiento de moléculas de escalera de orientación errónea o en ángulo), comienzan a contribuir significativamente al aumento de la tensión. La tensión comienza a estabilizarse gradualmente a medida que se desarrolla el proceso de estabilización y aumenta el grado de reticulación entre cadenas. Como resultado, las fibras precursoras son menos capaces de mantener la misma tasa de estiramiento. En consecuencia, se produce un área de inflexión en el punto B en la Figura 4. Dependiendo de la extensión de la polimerización del grupo nitrilo, la formación de polímero de escalera, y reacciones de oxidación, las fibras estiradas a tasas relativamente bajas de tensión puede mantener un potencial de estiramiento significativo. Si la reacción de estabilización está limitada por la velocidad de difusión del oxígeno, se desarrolla una estructura una cubierta-núcleo, y la acumulación de tensión en la cubierta es mayor que en el núcleo. Esto hace que los gradientes de tensión que en el pasado pueden haber limitado el grado en el que se han elaborado las fibras de PAN durante la estabilización. Sin embargo, tal como se ha indicado anteriormente, el aumento de estiramiento permite la aplicación de la tensión en pequeñas etapas acumulativas de modo que las moléculas se pueden relajar entre tramos posteriores. Como resultado, las moléculas que se obtuvieron inicialmente en conformaciones u orientaciones indeseables después pueden tener una nueva oportunidad de reorientación de una forma más deseable.

Además, los % de estiramientos más elevados en esta etapa pueden dar como resultado filamentos más delgados. El estiramiento de las fibras durante la estabilización estimula la difusión de oxígeno en el núcleo al aumentar el área eficaz de superficie del filamento y la reducción de la distancia de difusión. A su vez, esto puede dar lugar a fibras más homogéneas. Sin embargo, la acumulación de tensión en las fibras más oxidadas es mayor que en las fibras menos oxidadas. Por lo tanto, a estiramientos eficientemente incrementados la tensión comienza a aumentar de nuevo.

Por último, a medida que la tensión continúa aumentando más allá del punto B, las moléculas pueden comenzar a romperse debido a la fractura de las cadenas o moléculas de atadura que unen las microfibrillas restantes. En este punto, la más corta y/o la más estirada (por ejemplo, tensa) entre las moléculas de unión que unen los dominios ordenados restantes pueden comenzar a romperse, lo que puede dar como resultado que sus acumulaciones de carga se transfieran a moléculas unidas más largas y/o menos estiradas (por ejemplo, holgadas). En consecuencia, en este punto la tensión comienza a estabilizarse de nuevo y se produce una tercera región de inflexión en el punto C en la Figura 4. Otras transiciones se pueden atribuir a interrupciones estructurales, tales como desarrollo de porosidad. El desarrollo de porosidad significativa puede ir acompañado de una disminución de la densidad de fibra estabilizada (densidad de ox) medida por picnometría de helio.

En una realización, la aparición de las transiciones puede servir como una guía para el % de estiramiento que se puede aplicar en cada pase. El uso de las transiciones como una guía puede ayudar a determinar la cantidad máxima de estiramiento que se puede aplicar en un pase dado de modo que el estiramiento acumulativo global puede aumentar. Las posiciones y las magnitudes exactas de las transiciones pueden variar dependiendo de los parámetros de procesamiento, tales como temperatura, tiempos de permanencia, tasas de calentamiento, y similares, así como las propiedades de la fibra, tales como composición, diámetro del filamento, morfología estructural, y similares. Además, las posiciones de las transiciones también pueden variar entre pases posteriores en el horno de oxidación. Sin embargo, en la práctica, las transiciones se pueden trazar durante la etapa de oxidación a partir de lecturas directas de "tensión dinámica de arrastre" frente a "estiramiento de equilibrio dinámico". El número de transiciones para un precursor dado por lo general depende de las propiedades diana de los productos de fibra de carbono resultantes. En el caso de estabilización de fibra de PAN, es ventajosa al menos una transición por pase, y se pueden desear dos o más transiciones por pase en al menos dos pases. Por ejemplo, cuando la fibra experimenta más de dos transiciones en un pase dado, cualquier impacto negativo en las propiedades mecánicas de la fibra de carbono debido a la rotura de la molécula unida con tensión (y las reacciones de radicales posteriores) o la generación de porosidad local, aún se puede compensar con los aumentos en la orientación molecular y homogeneidad global debido a un aumento de la penetración de oxígeno y la eliminación de defectos. Un ejemplo sobre cómo identificar las transiciones durante la estabilización oxidativa se ilustra en la Tabla 1 que sigue a continuación.

La Tabla 1 enumera datos de la curva de tensión dinámica de arrastre frente a estiramiento para un 0,67 dtex por filamento (0,6 dpf) de fibra precursora de PAN para un solo pase a través del horno de oxidación. En el ejemplo de la Tabla 1, se determinaron tensiones dinámicas de arrastre a incrementos de estiramiento de aproximadamente un 3 % por entrada de datos. En otras realizaciones, los incrementos de estiramiento pueden variar de aproximadamente un 0,1 a un 10 %, o de un 2 a un 6 %. La segunda columna enumera las tensiones dinámicas medidas después de alcanzar una lectura de tensión estable. La Columna 3 enumera las diferencias (Dif) entre tensiones medidas en dos incrementos de tensión secuenciales. Por ejemplo, entre un 0 y un 3 % de estiramiento, Dif = 1092 - 795 = 297 g. La Columna 4 enumera las diferencias (Der) entre diferencias secuenciales calculadas a partir de la Columna 3, Por ejemplo, entre un 0 y un 6 % de estiramiento, Der = 219 - 297 = -78 g. Observar que el valor de Der es inicialmente negativos debido a que la aportación inicial de la curva representa una pendiente descendente (es decir, es una curva "cóncava hacia abajo"). Los términos "Dif" y "Der" se relacionan con la primera y la segunda derivadas de la curva, respectivamente. Por lo tanto, el término segunda derivada "Der" sería negativo aunque la curva presente concavidad hacia abajo (o una pendiente descendente). Este término "Der" también cambiaría a positivo siga pendiente de la curva comenzará a aumentar (o la curva adoptara una concavidad "hacia arriba"). Los puntos de inversión de concavidad simplemente se identificarían registrando las tensiones dinámicas como una función de los incrementos de tensión y anotando los estiramientos en los que la función "Der" se convierte en positiva.

Tabla 1. Determinación de los Puntos de Transición en Curvas de Tensión Dinámica frente al Estiramiento.

% de Estiramiento	Tensión (g)	Dif (g)	Der (g)	Tensión mg/dtex (mg/den)	Dif mg/dtex (mg/den)	Der mg/dtex (mg/den)
0	795	--	--	99 (110)	--	--
3	1092	297	--	137 (152)	37,13 (41,25)	--
6	1311	219	-78	164 (182)	27,38 (30,42)	-9,75 (-10,83)
9	1499	188	-31	187(208)	23,50 (26,11)	-3,88 (-4,31)
12	1571	72	-116	196 (218)	18 (20,00)	-14,50 (-16,11)
15	1715	144	72	214 (238)	9 (10,00)	9 (10,00)
18	1790	75	-69	224 (249)	9,38 (10,42)	-8,62 (-9,58)
21	1855	65	-10	232 (258)	8,13(9,03)	-1,25 (-1,39)
24	1909	54	-11	239 (265)	6,75(7,50)	-1,38 (-1,53)
27	1957	48	-6	245 (272)	6,00 (6,67)	-0,75 (-0,83)
30	1961	4	-44	245 (272)	0,50 (0,56)	-5,50 (-6,11)
33	2018	57	53	252 (280)	7,13 (7,92)	6,62 (7,36)
36	2068	50	-7	258 (287)	6,25 (6,94)	-0,87 (-0,97)
39	2094	26	-24	262 (291)	3,25(3,61)	-3,00 (-3,33)
42	2110	16	-10	264 (293)	2,00(2,22)	-1,25 (-1,39)
45	2120	10	-6	265 (294)	1,25 (1,39)	-0,75 (-0,83)

48	2205	85	75	275 (306)	10,63 (11,81)	9,38 (10,42)
51	2218	13	-72	277 (308)	1,63 (1,81)	-9 (-10,00)
54	2245	27	14	281 (312)	3,38 (3,75)	1,75 (1,94)
57	2245	0	-27	281 (312)	0,00 (0,00)	-3,38 (-3,75)
60	2256	11	11	282 (313)	1,38 (1,53)	1,38 (1,53)

En el ejemplo proporcionado en la Tabla 1, se producen tres transiciones distintas, que se pueden indicar a un 15 %, un 33 %, y un 48 % de estiramiento, respectivamente. Las transiciones de estiramiento más elevado se hacen difíciles de distinguir debido a las diferencias de tensión más pequeñas implicadas. Las Columnas 5-7 en la Tabla 1 presentan la misma información que en las Columnas 2-4, pero en unidades de mg/dtex (mg/den) (es decir, tensión normalizada por la densidad lineal del haz, para facilitar la comparación con haces de diferentes deniers). Con respecto a las Figuras 5 y 6, la aparición de transiciones también se puede determinar a partir de una representación de la primera y segunda derivadas, respectivamente.

Tal como anteriormente se ha indicado brevemente, el proceso que se ha descrito anteriormente en conexión con la Tabla 1 se puede usar para determinar el % de estiramiento a aplicar en un pase dado. Una vez que se determina un límite máximo deseado para el primer % de estiramiento, el proceso anterior se repite para el segundo pase. Este proceso se puede repetir a continuación x número de veces para x número de pases de fibra a través del horno de oxidación. Generalmente, el proceso necesita repetición una vez que se determina el % de estiramiento deseado para cada pase para una fibra precursora data en un conjunto de condiciones dado.

A partir del análisis anterior, debería ser evidente que la presente invención proporciona un método para aumentar una resistencia a la tracción y el módulo de fibras de carbono mediante estiramiento controlable de las fibras en una pluralidad de pases a través de un horno de oxidación. Las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención se caracterizan porque tienen tanto resistencia a la tracción elevada como módulo de elasticidad elevado. Tal como se ha analizado anteriormente, las propiedades ventajosas de las fibras de carbono se pueden obtener sometiendo las fibras precursoras a estiramiento controlado durante la estabilización oxidativa. Además de mejoras en una resistencia a la tracción y módulo de elasticidad, las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención tienen propiedades y características estructurales únicas que hasta ahora nos habían encontrado en fibras de carbono de la técnica anterior. Por ejemplo, las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención pueden presentar una proporción elevada de ángulos de fase inferiores a la media, aumento de rugosidad de la superficie, aumento de los espesores medios del ángulo de fase, valores de de resistividad más elevados, y distribución de las cristalinas más uniforme.

Las Figuras 7A a 7F son imágenes de fase de superficie de diversas fibras de carbono que se obtuvieron usando un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) en Modo de Repiqueteo. Las imágenes de fase de superficie se obtuvieron con un Microscopio de Sonda de Barrido NanoScope Ila fabricado por Digital Instruments Co. (Santa Barbara, CA). El AFM en Modo de Repiqueteo funciona explorando una punta unida al extremo de un soporte oscilante a través de la superficie de la muestra. El soporte oscila a o a aproximadamente su frecuencia de resonancia con una amplitud que varía entre 20-100 nm. La punta golpea ligeramente la superficie de la muestra a medida que se balancea durante la exploración de x-y-z. Las interacciones de punta-superficie hacen que el soporte oscile con un patrón de fase característico. Se pueden usar patrones de fase (en forma de imágenes de contraste de fase) para diferenciar entre regiones de interacciones de superficie-punta fuertes y débiles. Estas regiones a su vez se pueden relacionar con características del material tales como, por ejemplo, dominios cristalinos. En las Figuras 7A a 7F, se montaron filamentos individuales de cada muestra de fibra de carbono (sin encolado cuando fuera necesario) en soportes especiales para AFM. Se exploraron tres regiones de la superficie (1 μm x 1 μm) de cada filamento con una amplitud de 20 nm para generar las imágenes del ángulo de fase para las muestras. El espesor del ángulo de fase se refiere a las distancias medias entre los picos y los valles en las imágenes de AFM.

La Figura 7A es una imagen de fase de superficie de una fibra de carbono que se preparó sometiendo a una fibra precursora de PAN a una tensión acumulativa de un 15 % en un solo pase en un horno de oxidación. La Figura 7A corresponde al Ejemplo Comparativo 1 que se puede encontrar en la Tabla 3 que sigue a continuación. La Figura 7B es una imagen de fase de superficie de una fibra de carbono que se preparó en acuerdo General con el Ejemplo Comparativo 1, excepto en que se carbonizó a una temperatura de más de 1500 °C con el fin de aumentar el módulo de acuerdo con métodos de la técnica anterior. Las Figuras 7C a 7F son imágenes de fase de superficie de fibras de carbono que se prepararon de acuerdo con la invención. Las Figuras 7C, 7D, 7E, y 7F corresponden a los Ejemplos 23, 35, 29, y 34, respectivamente, cuyos detalles de procesamiento se pueden encontrar en la Tabla 6 que sigue a continuación.

Las regiones de color más claro en las imágenes de AFM corresponden a las regiones de ángulos de fase más elevados en las fibras de carbono y las regiones de color más oscuro corresponden a regiones de las fibras de carbono con ángulos de fase menores. Todas las imágenes de AFM se presentan en las mismas escalas para facilitar su comparación directa. En las Figuras 7A y 7B la imagen superficial por AFM de las fibras de carbono

preparadas con métodos de estiramiento convencionales se caracteriza por regiones oscuras y/o regiones claras. Tal como se muestra en las Figuras 7C a 7F, las imágenes de AFM de las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención se caracterizan por la presencia de una pluralidad de estrías que se extienden a través de la superficie de las fibras. En una realización, las imágenes de AFM de las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención se caracterizan por la presencia de una pluralidad de estrías de regiones de color oscuro y una pluralidad de estrías de regiones de color claro. Por ejemplo, en las Figuras 7C y 7D la imagen de AFM muestra estrías tanto de dominios de ángulo de fase alta como de dominios de ángulo de fase baja que se extienden a través de la superficie de las fibras de carbono. Estas estrías son incluso más evidentes en las Figuras 7E y 7F, que presentan imágenes de fibras de carbono dentro del mismo intervalo de propiedades mecánicas pero se analizan después de haberlas sometido a etapas de tratamiento de superficie en línea y de encolado tal como se describe en la Sección de Ejemplos. De forma específica, las imágenes de las Figuras 7E y 7F también muestran una pluralidad de estrías de dominios de ángulo de fase baja y estrías de dominios de ángulo de fase alta que se extienden a través de la superficie de las fibras de carbono. Haciendo referencia de nuevo a las Figuras 7A y 7B y las imágenes de AFM de las fibras de carbono preparadas de acuerdo con métodos de estiramiento convencionales, las estrías en la superficie son menos pronunciadas y coherentes que en las imágenes de la presente invención. Se debería observar adicionalmente que, a pesar de las imágenes de topografía de superficie dimensional, las imágenes de profundidad de ángulo de fase son insensibles a efectos de curvatura de superficie (o diámetro del filamento). Por lo tanto, si las estrías representan dominios de diferentes grados de orden estructural, las imágenes de AFM indican que el proceso de la invención está alterando básicamente la morfología superficial de las fibras de carbono. La generación de dominios ordenados en forma de largas estrías es coherente con los aumentos del parámetro L_a (asociado con el ancho cristalino medio o longitud de la banda) determinados mediante análisis de difracción de rayos X, tal como se analiza con mayor detalle a continuación. En la Tabla 2 que sigue a continuación, se puede observar que los cambios en las estructuras de la superficie de las fibras van acompañados de aumentos tanto en una resistencia a la tracción como en el módulo de elasticidad en las fibras de carbono de la invención. En comparación, la fibra de carbono de la Figura 7A presenta una resistencia a la tracción y un módulo de elasticidad que son significativamente inferiores a los de las fibras de carbono representadas en las Figuras 7C a 7F. De forma análoga, la fibra de carbono de la Figura 7B presenta un módulo elevado pero su resistencia a la tracción cae por debajo de la de las fibras de la invención.

Además, las imágenes tridimensionales de AFM permiten caracterizar la superficie de las fibras de carbono basándose en características de superficie tales como rugosidad topográfica y distribución de profundidad del ángulo de fase. En la Tabla 2 que sigue a continuación, en las imágenes de AFM se han caracterizado diversos parámetros que representan la profundidad del ángulo de fase y la rugosidad de las fibras de carbono.

Tabla 2: Resumen del Análisis de AFM para Fibras de Carbono Representadas en las Figuras 7A - 7F

Figura N°	Ejemplo N° ⁿ	Profundidad [nm]		Sección [L = 300 nm]		Rugosidad		Resistencia a la Tracción GPa (ksi)	Módulo GPa (Msi)
		Promedio	Máximo	Rq [°]	Ra [°]	Rq [°]	Ra [°]		
Figura 7A	Comp. 1	4,7	11	1,180	0,830	1,581	1,246	6,43 (932)	294 (42,7)
Figura 7B	Comp. AFM 1 ^b	8,9	23	3,702	2,649	3,198	2,509	5,05 (732)	380 (55,1)
Figura 7C	23	15,1	32	4,499	3,363	3,956	3,038	6,98 (1012)	317 (46)
Figura 7D	35	14,0	50	7,474	5,391	8,198	5,925	7,63 (1107)	360 (52,2)
Figura 7E	29 ^c	13,1	40	5,413	3,772	5,261	4,013	7,67 (1113)	355 (51,5)
Figura 7F	34 ^c	11,1	40	4,078	2,707	4,868	3,512	7,29 (1058)	326 (47,3)

^a A partir de la Tabla 6 en la Sección de Ejemplos que sigue a continuación.

^b Preparado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1, pero carbonizado a > 1.500 °C (véase la Tabla 4).

^c Incluye tratamiento de superficie y encolado (véase la Sección de Ejemplos que sigue a continuación); las muestras se desencolaron antes de la exploración.

Un análisis de los perfiles de espesor para las fibras de carbono en las Figuras 7A a 7F revela que las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención presentan funciones de distribución de espesor más amplias (picos más anchos) y una profundidad máxima más elevada (colas de pico desplazadas hacia espesores crecientes). Generalmente, las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención presentan una profundidad media del ángulo de fase superior a aproximadamente 5 nm, y en particular superior a aproximadamente 8 nm, y más particularmente, superior a aproximadamente 10 nm.

La rugosidad de la superficie de las fibras de carbono en las imágenes de AFM también se caracterizó con valores de Rugosidad Media Aritmética (Ra) y Raíz Cuadrada Media de Rugosidad (Rq).

La Rugosidad Media Aritmética (Ra) se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Ra = \frac{\sum_{i=1}^n |Z_i|}{n} \quad (2)$$

La Raíz Cuadrada Media de Rugosidad (Rq) se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Rq = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i)^2}{n}} \quad (3)$$

En las ecuaciones (1) y (2), los valores de Z_i representan todas las "n" desviaciones en la altura superficial medida a partir del plano medio de datos de la imagen de AFM. Se debería indicar que dos superficies con diferentes frecuencias de picos pueden tener los mismos valores medios de Ra y/o Rq. Sin embargo, los valores de rugosidad de superficie proporcionan información cuantitativa que complementa la información proporcionada por el análisis de profundidad de imagen de fase solo. Las imágenes de AFM en las Figuras 7A a 7F se exploraron sobre toda la región de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ y a continuación los valores de Ra y Rq se calcularon usando las ecuaciones anteriores. También se analizó una sección de rugosidad de las imágenes de AFM en las Figuras 7A a 7F dibujando una tira imaginaria de 300 nm de longitud y perpendicular a la orientación de las fases ordenadas.

Los datos en la Tabla 2 muestran de qué modo las propiedades mecánicas de las fibras de carbono representativas preparadas de acuerdo con la invención varían como una función del parámetro Ra. Cuanto mayor es la rugosidad en el contraste del ángulo de fase, mayores son las propiedades mecánicas de las correspondientes fibras de carbono. Por ejemplo, el Ejemplo Comparativo 1 tiene un valor de Ra de aproximadamente 1,2, una resistencia a la tracción de 6,43 GPa (932 ksi), y un módulo de elasticidad de 294 GPa (42,7 Msi). De forma análoga, la muestra carbonizada a una temperatura superior a 1500 °C (AFM Comparativo 1) tiene un valor de Ra global de aproximadamente 2,5, con un módulo superior a 345 GPa (50 Msi), pero una resistencia a la tracción de solamente 5,05 GPa (732 ksi). Las fibras de carbono de la invención que tienen valores de Ra superiores a aproximadamente 2 tienen una resistencia a la tracción y módulo de elasticidad que aumentan de forma significativa con respecto a las fibras de carbono del ejemplo comparativo. Por ejemplo, el Ejemplo 23 tiene un valor de Ra superior a 3 con una resistencia a la tracción de 6,98 GPa (1012 ksi) y un módulo de elasticidad de 317 GPa (46 Msi). El Ejemplo 29 que tiene un valor de Ra superior a 4 tiene una resistencia a la tracción de 7,67 GPa (1113 ksi) y un módulo de elasticidad de 355 GPa (51,5 Msi). Generalmente, las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención pueden tener un valor de Ra que es superior a aproximadamente 2,0, y en particular superior a 2,5, y más particularmente superior a aproximadamente 3,0.

Los datos en la Tabla 2 también muestran de qué modo las propiedades mecánicas de las fibras de carbono representativas preparadas de acuerdo con la invención varían como una función del parámetro Rq. Del mismo modo que con el parámetro Ra, cuanto mayor es la rugosidad en el contraste del ángulo de fase, mayores son las propiedades mecánicas de las fibras de carbono correspondientes. Generalmente, las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención pueden tener un valor de Rq que es superior a aproximadamente 2,0, y en particular superior a 3,0, y más particularmente superior a aproximadamente 4,0.

A partir de los datos de la Tabla 2 y las imágenes de AFM en las FIGS 7C a 7F, se puede observar que el proceso de la invención para preparar las fibras da como resultado una fibra que tiene resistencia a la tracción y módulo de elasticidad más elevados, y que este aumento de la resistencia y del módulo va acompañado con cambios estructurales que se producen en las fibras, por ejemplo, la aparición de estrías continuas en la superficie de las fibras, aumentos en las profundidades del ángulo de fase, y aumentos en la rugosidad de la superficie de las fibras.

Además de las características de superficie que se han analizado anteriormente, las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención también presentan dimensiones únicas del cristalito (L_a y L_c). La Tabla 3 que sigue a continuación contiene datos de cristalito para las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención. Los datos de la Tabla 3 se obtuvieron sometiendo diversas fibras de carbono a análisis de difracción de rayos X. Las medidas se realizaron en modo de reflexión con las hebras de fibra alineadas en perpendicular al plano de difracción en un difractómetro de polvo gran angular usando radiación CuK α con un monocromador de haz difractado. La

determinación de L_a y L_c usó la relación de $L_a = 1,84 \times \lambda / (B \times \cos(\theta))$ y de $L_c = 0,89 \times \lambda / (B \times \cos(\theta))$, respectivamente, en las que λ , es 1,54 Å, B es el ancho de pico en ($^\circ 2\theta$), y θ es el ángulo de difracción.

Tabla 3: Datos de Difracción de rayos X de Fibra de Carbono

Ejemplo N°	Temperatura de Carbonización (°C)	Resistencia GPa (ksi)	Módulo GPa (Msi)	Diámetro (μm)	Densidad (g/cm ³)	L_c (Å)	L_a (Å)
Ejemplo Comparativo 3	1,315	6,77 (982)	310 (44,9)	4,3	1,809	16,8	43,8
60	1,315	6,73 (977)	325 (47,1)	3,5	1,815	16,4	48,7
29	1,315	7,67 (1113)	355 (51,5)	3,6	1,809	16,4	56,5

Generalmente, el parámetro L_a está asociado con el "ancho del cristalito" o "longitud de la banda", y el parámetro L_c está asociado con la "altura del cristalito". En una realización, las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención tienen valores de L_a que son de aproximadamente 4 nm o superiores, y en particular superiores aproximadamente 4,5 nm, y en algunas realizaciones superiores a 5,0 nm. Los datos en la Tabla 4 sugieren que las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención tienden a tener valores de L_a más elevados que las fibras de carbono convencionales basadas en PAN preparadas a temperaturas comparables. Las fibras de carbono usadas a modo de ejemplo en la Tabla 3 se prepararon a temperaturas de carbonización de aproximadamente 1.315 °C y tienen valores de L_a que son superiores a lo que normalmente se esperaría a estas temperaturas de carbonización relativamente bajas. Las fibras convencionales a base de PAN que tienen valores comparables de L_a por lo general se preparan con técnicas convencionales que calientan las fibras por encima de 1.750 °C, e incluso por encima de 2.000 °C, por ejemplo, a temperaturas lo suficientemente elevadas como para inducir la grafitación en las fibras de carbono. Las fibras de carbono usadas a modo de ejemplo en la Tabla 3 se prepararon a temperaturas de carbonización de aproximadamente 1.315 °C y tienen valores de L_a que son superiores a lo que normalmente se esperaría de precursores basados en PAN procesados a estas temperaturas de carbonización relativamente bajas. Por otro lado, se sabe que los precursores de mesofase a base de alquitrán presentan valores de L_a incrementados a temperaturas de carbonización bajas. Sin embargo, los valores de L_a más elevados presentados por las fibras de mesofase a base de alquitrán van acompañados por valores menores de resistencia a la tracción. Tal como se ha indicado anteriormente, los valores de L_a incrementados son coherentes con las estrías diferentes observadas en las imágenes de fase de AFM relevantes, y de nuevo apuntan a la naturaleza única de las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención. Las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la presente invención pueden proporcionar un equilibrio favorable entre la necesidad de bandas extendidas muy orientadas (para aumentar el módulo) junto con dominios cristalinos de dimensiones relativamente pequeñas (para aumentar la resistencia).

En otra realización, las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención también se pueden caracterizar por su resistividad. Las resistividades eléctricas de arrastre de fibra se determinaron usando un polímetro digital disponible en el mercado (Modelo GDM-8055 de GW Instek). El medidor se conectó a un marco de soporte de fibra diseñado para alinear haces de hilos para medir la resistencia eléctrica (R) a través de múltiples segmentos de 0,20 m de una fibra continua. Los valores medios de R de 6-10 segmentos por muestra se usaron para calcular resistividades eléctricas (r) usando la siguiente ecuación:

$$r = 5RW/\rho \quad (4)$$

en la que R (en Ohmios) es la resistencia eléctrica media medida, W (en g/m) es el peso de la fibra por unidad de longitud, WPUL, tal como se indica en las Tablas 6-9, ρ (en g/cm³) es la densidad de la fibra (también enumerada en las Tablas 6-9); y r se calcula en unidades de $\mu\Omega\text{m}$.

Tal como se muestra en la Tabla 4, las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención tienen una resistividad relativamente más elevada de lo que normalmente se esperaría para fibras que tienen un módulo de elasticidad similar. Los métodos convencionales de la técnica para aumentar el módulo de la fibra de carbono (tal como carbonización de las fibras por encima de 1.500 °C) por lo general van acompañados por una disminución de la resistividad eléctrica. Aunque los métodos de procesamiento convencionales conducen a la disminución esperada de la resistividad con aumento del módulo, la resistividad de las fibras de carbono de la invención permaneció relativamente elevada (superior a 13 $\mu\Omega\text{m}$, y en algunas realizaciones superior a 14 $\mu\Omega\text{m}$) a un módulo de elasticidad superior a aproximadamente 345 GPa (50 Msi).

Tabla 4: Datos de Resistividad de Fibras de Carbono Representativas

Ejemplo N°	Temperatura de Carbonización (°C)	Resistencia GPa (ksi)	Módulo GPa (Msi)	Diámetro (mm)	Densidad (g/cm ³)	Resistividad (μΩm)
Comparativo 1	1.315	6,43 (932)	294 (42,7)	4,3	1,797	13,0
31	1.315	6,16 (893)	300 (43,5)	3,5	1,806	14,3
32	1.315	6,70 (972)	329 (47,8)	3,5	1,832	14,3
33	1.315	7,32 (1061)	329 (47,8)	3,5	1,815	14,0
35	1.315	7,63 (1107)	360 (52,2)	3,6	1,806	14,2
Ejemplo de Resistividad Comparativo 1	> 1500 °C	3,45 (500)	442 (64,1)	4,5	1,880	8,7
Ejemplo de Resistividad Comparativo 2	> 1500 °C	5,05 (732)	380 (55,1)	5,0	1,768	11,3

En los Ejemplos de la Tabla 4 anterior, el Ejemplo Comparativo 1, los Ejemplos 31 a 33, y el Ejemplo 35 se prepararon de acuerdo con el proceso que se describe en la Tabla 6 que sigue a continuación. Los Ejemplos de Resistividad Comparativos 1 y 2 representan fibras convencionales de módulo elevado preparadas en general de acuerdo con el proceso que se describe para el Ejemplo Comparativo 1 en la Tabla 6, excepto en que se carbonizaron a temperaturas superiores a 1.500 °C.

Además, las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención también presentan una distribución de cristalinidad más uniforme en un solo filamento. En una realización, las fibras de carbono de la presente invención se caracterizan porque tienen una diferencia de cristalinidad "RD" entre las capas interna y externa de cada filamento individual que es inferior a aproximadamente 0,05, y en particular inferior a aproximadamente 0,015. La RD se puede determinar usando análisis de RAMAN. Un método a modo de ejemplo para determinar la RD se describe en la Patente de Estados Unidos N° 6.428.892, cuyos contenidos se mencionan, en la medida en que son coherentes con las enseñanzas del presente documento.

Las fibras de carbono que tienen diferencias estructurales pequeñas o ninguna entre las capas interna y externa presentan diferencias pequeñas en la "RD" entre las capas interna y externa. En una realización, las fibras de carbono de la presente invención presentan una diferencia de "RD" entre las capas interna y externa de aproximadamente 0,01 a 0,05, y más particularmente entre 0,01 y 0,025.

La uniformidad cristalina de las fibras de carbono de la invención también se puede caracterizar en términos de uniformidad radial (RU) de la fibra de carbono. Tal como se define en la presente divulgación, el parámetro de Uniformidad Radial "RU" proporciona una medida relativa de las diferencias que distribución de tensión entre las capas externa e interna de los filamentos de fibra de carbono. La derivación y la significancia de los valores de RU se resumen a continuación.

La uniformidad radial se evaluó con un Espectrómetro de Raman "LabRAM" de Jobin-Yvon, equipado con una rejilla de 1.800 gr/mm y excitado con un haz láser de iones Ar⁺ (longitud de onda de 514,5 nm) enfocado con una lente de objetivo de x100. Los filamentos de muestra se montaron con sus secciones transversales orientadas perpendicularmente a la dirección del haz láser. Después de asegurar los soportes frente a las fuentes de vibración, el haz láser se enfocó independientemente en dos posiciones radiales dentro de las secciones transversales de filamento seleccionadas: (a) en el centro del filamento, y (b) cerca de la superficie externa del filamento. La intensidad de la radiación dispersa de forma inelástica I_c o I_s , respectivamente, se midió a resolución espectral elevada (a incrementos del número de onda de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) dentro de los límites del número de ondas superior e inferior determinados por la forma de los picos de dispersión de Raman atribuibles a estructuras de carbono ordenadas y desordenadas en la muestra. Los límites habituales inferior y superior para estos picos serán de aproximadamente 700 cm^{-1} o inferior y de 2.220 cm^{-1} o superior, respectivamente. Se debería indicar que la aplicación puntual del láser en la muestra tiene un diámetro de 1 micrómetro, se pueden necesitar refinamientos adicionales para extender esta técnica a diámetros de filamentos inferiores a 3 micrómetros.

Los valores de Uniformidad Radial (RU) se derivan indicando que los picos de Raman de los materiales de carbono en general, y fibras de carbono en particular, representan la respuesta combinada de una multitud de enlaces tensos hasta ciertos grados. Por lo tanto, las posiciones y las formas de los picos de Raman varían en relación a la cantidad de tensión experimentada por los enlaces contenidos dentro de la región sometida a ensayo. Los espectros de Raman de las fibras de carbono por lo general presentan dos picos amplios: uno con una intensidad máxima a aproximadamente $1.560\text{-}1.600 \text{ cm}^{-1}$, asociado con estructuras ordenadas parecidas a las del grafito (banda G), y

otra con una intensidad máxima a aproximadamente $1.330\text{-}1.370\text{ cm}^{-1}$, asociada con estructuras desordenadas (banda D). Estos dos picos amplios se solapan hasta un punto determinado por su distribución relativa de tensiones de enlaces. El parámetro de RU cuantifica este grado en la base de intensidades de Raman a frecuencias representativas de grado medio de tensión dentro de regiones ordenadas (Y_g) y desordenadas (Y_d) de una muestra dada. Observar que la diferencia entre las relaciones de intensidad de Raman Y_d/Y_g medidas en las capas externas (o cubierta) frente a las capas internas (o núcleo) es inversamente proporcional a la uniformidad radial, a lo que sigue que el parámetro de RU se puede calcular como:

$$RU = ((I_{s,g} - I_{s,g}^b)(I_{c,g} - I_{c,g}^b)) / ((I_{s,d} - I_{s,d}^b)(I_{c,g} - I_{c,g}^b) - (I_{s,g} - I_{s,g}^b)(I_{c,d} - I_{c,d}^b)) \quad (5)$$

En la Ecuación 5, las intensidades I de Raman se toman directamente a partir de datos sin procesar (para evitar desviaciones debidas a correcciones de medida inicial de ajuste de curva), los subíndices s y c se refieren a las regiones de cubierta y núcleo de una sección transversal del filamento, respectivamente, los subíndices g y d se refieren a las regiones ordenadas y desordenadas tal como se ha definido anteriormente, respectivamente, y el superíndice b se refiere valores de medida inicial derivados de las representaciones de datos sin procesar. Para los fines de la presente solicitud, las intensidades I_g e I_d se asocian con valores de intensidad por lo general dentro de $1.560\text{-}1.600\text{ cm}^{-1}$ y $1.460\text{-}1.500\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Los valores de RU calculados de acuerdo con la Ecuación 5 son directamente proporcionales a la uniformidad radial, y son muy sensibles a pequeñas diferencias en las distribuciones de tensión radial, tal como se proporciona con las fibras de la presente invención.

Los ejemplos representativos de valores de RU para las fibras de carbono de la invención se detallan en la Tabla 5 que sigue a continuación. Los ejemplos de la Tabla 5 corresponden a los ejemplos en la Tabla 6 que sigue a continuación. Generalmente, las fibras de carbono de acuerdo con la invención presentan valores de RU relativamente elevados. En una realización, las fibras de carbono tienen un valor de RU de aproximadamente 50 o superior, y en particular de aproximadamente 75 o superior. En algunas realizaciones, las fibras de carbono pueden tener un valor de RU de aproximadamente 100 o superior. En una realización, la invención comprende fibras de carbono que tiene una resistencia a la tracción de al menos 6,72 GPa (975 ksi), un módulo de elasticidad de al menos 317 GPa (46 Msi) y un valor de RU de aproximadamente 50 o superior.

Tabla 5: Uniformidad Radial que Fibras de Carbono Representativas

Ejemplo N°	Resistencia GPa [ksi]	módulo GPa [Msi]	Diámetro (μm)	Densidad (g/cm³)	RU
Ejemplo Comparativo 1	6,43 (932)	294 (42,7)	4,3	1,797	22
Ejemplo Comparativo 3	6,77 (982)	310 (44,9)	4,3	1,809	29
23	6,98 (1012)	317 (46,0)	3,6	1,805	91
29	7,67 (1113)	355 (51,5)	3,6	1,809	1000
60	6,74 (977)	325 (47,1)	3,5	1,815	59

Por lo general se cree que la diferencia de cristalinidad entre las capas interna y externa de la fibra individual es una función de la capacidad del oxígeno para difundirse en las fibras durante la estabilización. Tal como se ha analizado anteriormente, la presente invención proporciona mejor control y oxidación más uniforme de las fibras de PAN durante la oxidación, y por lo tanto da como resultado una distribución más uniforme de la cristalinidad entre las porciones interna y externa de las fibras de carbono. Generalmente, la diferencia de cristalinidad entre las capas interna y externa aumenta a medida que aumenta el espesor de las fibras. En la presente invención, el estiramiento controlado ayuda a estrechar los filamentos individuales, que a su vez, la difusión del oxígeno más uniforme en las fibras. Como resultado, la distribución de la cristalinidad en las fibras también es más uniforme. De acuerdo con la invención, se pueden producir fibras de carbono que tienen áreas reducidas de concentración de tensión de tracción. La cristalinidad más elevada cerca de las capas externas de las fibras de carbono puede dar como resultado puntos de tensión de tracción elevada que puede dar como resultado la rotura o daño a las fibras de carbono, que da como resultado fibras de carbono de menor resistencia a la tracción.

Las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la invención también se pueden proporcionar en diversos valores de tensión cuando se cargan hasta el fallo. En particular, se han medido valores de tensión a fallo que se aproximan a un 2,5 % de fibras que presentarían aproximadamente un 2 % de tensión a fallo cuando se preparan siguiendo dos métodos de la técnica anterior.

Las fibras de carbono preparadas de acuerdo con la presente invención también proporcionan distintos beneficios para la fabricación de materiales compuestos. Dado que la invención proporciona un método para obtener fibras de carbono que tienen un módulo relativamente alto a temperaturas de carbonización relativamente bajas, las superficies de las fibras de carbono pueden permanecer reactivas. Este hecho permite tratamientos de superficie

más suaves y una interacción más eficaz con resinas compuestas para desplazamiento de propiedades mecánicas mejoradas. Las temperaturas de carbonización bajas también pueden ser beneficiosas hacia el aumento de la resistencia de compresión. Además, la presente invención se puede usar para preparar fibras de carbono que tienen diámetros relativamente pequeños, que pueden proporcionar beneficios en términos de (a) reducciones en la rigidez del filamento para aumentar la moldeabilidad del haz de hilos; y (b) el aumento del área de superficie específica para contacto de fibra-resina. Este aumento del área de superficie específica, acoplado con un aumento de la rugosidad del ángulo de fase tal como se revela mediante análisis de AFM, puede ayudar a mejorar el entretejido mecánico de unión química entre las fibras y la resina.

Los siguientes Ejemplos se proporcionan para aspectos de ilustración de la invención y no se deberían interpretar como limitantes de la invención. A menos que se indique de otro modo, todas las medidas del módulo de elasticidad mencionadas en los Ejemplos se realizaron de acuerdo con la norma ASTM D 4018, tal como se describe con más detalle en la Patente de Estados Unidos N° 5.004.590. Los valores del módulo de la fibra se refieren a módulos de cuerda de tracción de hebras de haz de hilo impregnadas con resinas determinadas entre límites de tensión menores y mayores de un 0,1 % y un 0,6 %, respectivamente. Además, las resistencias a la tracción se midieron de acuerdo con la norma ASTM D 4018, tal como se describe con más detalle en la Patente de Estados Unidos N° 5.004.590.

Ejemplos

En los ejemplos enumerados en las Tablas 6 - 8, se prepararon fibras precursoras de poliacrilonitrilo (PAN) a partir de un copolímero que consiste en un 98 % en moles de acrilonitrilo y un 2 % en moles de ácido metacrílico by mediante un proceso de hilado en húmedo con vuelco de aire. El copolímero de partida tenía una viscosidad intrínseca de aproximadamente 2,0 decilitros por gramo cuando se determinó usando tiocianato sódico concentrado como disolvente. En los ejemplos de la Tabla 9, se prepararon fibras precursoras de PAN a partir de un terpolímero que consiste en un 1,5 % en moles de ácido itacónico y un 5,5 % en moles de acrilato de metilo mediante un proceso de hilado en húmedo. En todos los ejemplos, las soluciones de hilado y de coagulante se basaron en tiocianato sódico acuoso. Las fibras se estiraron durante el hilado de modo que su longitud en forma de haz de hilo se hizo hasta aproximadamente seis veces mayor después del estiramiento con vapor en comparación con su longitud después la extrusión a partir de las hileras. Las fibras precursoras secas contenían aproximadamente un 1 % en peso de un aceite final a base de en silicona, y tenían deniers de filamento de 0,67 (0,60) (Tabla 6), 0,89 (0,8) (Tabla 7), 1,48 (1,33) (Tabla 8) y 1,7 (1,53) (Tabla 9) dtex por filamento (dpf). Las Tablas 6-9 enumeran los resultados de las fibras con recuentos de filamentos entre 6.000 y 24.000 filamentos por haz de hilo.

Las fibras precursoras se estabilizaron pasándolas a través de una serie de hornos de convección de aire forzado mantenidos por lo general a temperaturas de oxidación crecientes (las excepciones se indican en las notas a pie de las Tablas 6 - 9). El primer horno se configuró para permitir el estiramiento o contracción controlados en múltiples pases, tal como se ilustra en la Figura 2. En los siguientes ejemplos, se usaron cuatro pases con ensamblajes de rodillo externo. Cada ensamblaje de rodillo incluía su propio motor individual y múltiples rodillos acoplados mediante engranajes con el fin de aumentar el contacto entre la fibra y la superficie de los rodillos. El primer ensamblaje del rodillo dirigido adelantaba las fibras a través del horno y sobre un rodillo de guía conectado a una celda de carga. Las fibras hicieron un giro de 180 grados en el rodillo de guía de la celda de carga y volvieron al horno a través de un segundo ensamblaje del rodillo dirigido. El segundo ensamblaje del rodillo por lo general estaba controlado a una velocidad más elevada que la del primer ensamblaje, de modo que el % de estiramiento eficaz en el primer pase era proporcionalmente más elevado. Las velocidades en los ensamblajes de rodillos posteriores se ajustaron de modo que los % de estiramientos eficaces experimentados por las fibras en los pases posteriores también variaron.

La información proporcionada en las Tablas 6-9 se puede comprender mejor haciendo referencia al Ejemplo 35 en la Tabla 6 para ilustración. En el Ejemplo 35 el segundo ensamblaje del rodillo se controló a una velocidad de un 20 % mayor que la del primer ensamblaje, de modo que el % de estiramiento eficaz en el primer pase de la Tabla 6) era de un 20,0 %. Las velocidades en los ensamblajes de rodillos posteriores se ajustaron de modo que los % de estiramientos eficaces experimentados por las fibras en tres fases adicionales eran de un 13,3 % (N° 2), 10,3 % (N° 3) y 6,70 % (N° 4). Por lo tanto, el % de estiramiento acumulativo global (OX-Str) experimentado por esta fibra dentro del primer horno de oxidación era de un 60,0 %. Durante el estiramiento controlado el primer horno de oxidación se mantuvo a una temperatura (Temp Ox.) de 223 °C. Después del excremento controlado de las fibras, las fibras se adelantaron a un 0 % de estiramiento adicional a través de tres hornos de oxidación más mantenidos a temperaturas gradualmente más elevadas hasta 246 °C. El tiempo de permanencia global en los cuatro hornos de oxidación era inferior a 90 minutos. Otros Ejemplos cubren un amplio intervalo de parámetros experimentales, tal como se indica en las notas al pie de las Tablas y se analizan con más detalle a continuación.

Las filas estabilizadas del Ejemplo 35 se adelantaron a continuación a través de hornos a temperatura baja y elevada con temperaturas medias de 523 °C y 1.315 °C, respectivamente. En algunos de los siguientes ejemplos, el horno a temperatura elevada funcionaba a temperaturas más elevadas, por ejemplo, 1.500 °C o superiores. En el Ejemplo 35 las velocidades de entrada y salida de las fibras a través de estos hornos de carbonización se ajustaron para administrar % de estiramientos eficaces en los hornos a temperatura baja y elevada de un 21,1 % y un -3,5 % (contracción), respectivamente, por medio de rodillos de aislamiento. En otros Ejemplos, los grados de estiramiento

en el horno a temperatura baja y de contracción en el horno a temperatura elevada se modificaron tal como se indica en las Tablas 6-9. A menos que se indique de otro modo, el tiempo de permanencia total en las zonas de carbonización era de aproximadamente una décima parte del de las porciones de estabilización oxidada activa del proceso.

Después de la finalización de la etapa de carbonización en el Ejemplo 35, la superficie de la fibra se trató someténdola a oxidación anódica en un baño de bicarbonato de amonio con una carga de 90 Coulombs por metro cuadrado. La superficie de la fibra tratada se encoló con un agente de encolado compatible con epoxi, y se secó y se enrolló en bobinas antes del ensayo o procesamiento adicional para formar un material compuesto. En el caso del Ejemplo 35, se prepararon cantidades suficientes de fibra de carbono para producir una cinta impregnada previamente con resina de 15,24 cm (6 pulgadas) y sus propiedades se sometieron a ensayo. La determinación de la resistencia a la cizalla interlaminar o de haz corto mediante un ensayo de Laminado que se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.004.590, indicó que el material compuesto presentaba una resistencia a la cizalla de haz corto de 0,131 GPa (19,0 ksi).

Los efectos y las propiedades resultantes de la fibra de estiramiento controlado en el horno de oxidación se investigaron para cuatro tipos de fibras diferentes. Los siguientes ejemplos se prepararon en una línea piloto de investigación durante un período de tiempo prolongado. Durante ese periodo de tiempo, se hicieron cambios mecánicos para mejorar el rendimiento de la línea y en particular para reducir la variabilidad de la tensión que surge de diversas fuentes. La reducción de variabilidad de la tensión hasta niveles mínimos está de conseguir mediante métodos conocidos en el campo de la tecnología de fibras, incluyendo el uso de rodillos libres de deslizamiento y dispositivos de amortiguación de vibraciones. Se debe esperar una cierta variabilidad experimental en los resultados, con los coeficientes de variación habituales estando dentro de un 2-3%. Sin embargo, la variabilidad aparente en algunos de los ejemplos en las Tablas es más un reflejo de su enumeración en orden creciente de la intensidad del estiramiento de oxidación, en oposición al aumento del orden cronológico o conjunto de ensayo experimental. Las notas a pie de página relevantes en cada Tabla tienen en cuenta estas y otras desviaciones de la norma estándar.

Los resultados se resumen en las siguientes Tablas.

- 1) Tabla 6: Los Ejemplos de la Tabla 6 se prepararon usando fibras precursoras de PAN (AN:MAA) que tienen un denier de 0,67 dtex por filamento (0,60 dpf) y un diámetro de fibra de 8,5 µm.
- 2) Tabla 7: Los Ejemplos de la Tabla 7 se prepararon usando fibras precursoras de PAN (AN:MAA) que tienen un denier de 0,89 dtex por filamento (0,80 dpf) y un diámetro de fibra de 9,8 µm.
- 3) Tabla 8: Los Ejemplos de la Tabla 8 se prepararon usando fibras precursoras de PAN (AN: MAA) que tienen un denier de 1,48 dtex por filamento (1,33 dpf) y un diámetro de fibra de 12,6 µm.
- 4) Tabla 9: Los Ejemplos de la Tabla 9 se prepararon usando fibras precursoras de PAN (AN: IA:MA) que tienen un denier de 1,7 dtex por filamento (1,53 dpf) y un diámetro de fibra de 13,5 µm.

En las Tablas 6 a 9, los siguientes encabezados de la columna se definen como sigue a continuación:

- a) "% de Estiramiento en el Pase de OX N°" se refiere al % de estiramiento entre rodillos impulsores sucesivos;
- b) "OX-Str. (%)" se refiere al % de estiramiento acumulativo de la fibra en el horno de oxidación;
- c) "Temp. OX (°C)" se refiere a la temperatura del horno de oxidación;
- d) "TR-Str. (%)" se refiere un % de estiramiento en el horno a temperatura baja (también denominado el horno retirados de alquitrán);
- e) "Temp. TR (°C)" se refiere a la temperatura en el horno a temperatura baja;
- f) "C2-Str. (%)" se refiere al % de estiramiento en el horno a temperatura elevada (también denominado el horno de carbonización);
- g) "HTT (°C)" se refiere a la temperatura en el horno a temperatura elevada;
- h) "WPUL" se refiere al peso por unidad de longitud de la fibra de carbono;
- i) "Densidad" se refiere a la densidad de la fibra de carbono;
- j) "Diámetro" se refiere al diámetro medio de los filamentos de fibra de carbono, calculado a partir del WPUL de la fibra y densidad;
- y
- k) "Resistencia" y "Módulo" son tal como se han definido anteriormente.

Tabla 6: Condiciones de Procesamiento y Datos de Propiedades para Fibras de Carbono preparadas a partir de fibras precursoras de PAN que tienen un denier de 0,67 dtex por filamento (0,60 dptf)

Ejemplo Nº	% de Estiramiento en el pase de OX Nº				Temp. OX (°C)	TR-Str. (%)	Temp. TR (°C)	C2-Str. (%)	HTT (°C)	WPIUL (g/m)	Densidad (g/cm³)	Diámetro (µm)	Resistencia GPa (ksi)	Módulo GPa (Msi)
	1	2	3	4										
Comparativo 1	15	0	0	0	223	12	523	-3,5	1315	0,317	1,797	4,3	6,43 (932)	29,44 (42,7)
Comparativo 2 ^{ap}	15	0	0	0	223	12	523	-3,5	1315	0,319	1,829	4,3	6,65 (965)	28,34 (41,1)
Comparativo 3 ^e	15	0	0	0	223	12	523	-3,5	1315	0,319	1,809	4,3	6,77 (982)	30,96 (44,9)
Comparativo 4 ^e	15	0	0	0	223	12	523	-3,5	1315	0,319	1,829	4,3	7,22 (1047)	27,79 (40,3)
Comparativo 5 ^{o,c}	15	0	0	0	223	12	523	-3,5	1315	0,155	1,802	4,3	7,44 (1079)	28,61 (41,5)
Comparativo 6	15	0	0	0	223	12	523	-3,5	1315	0,320	1,806	4,3	6,72 (975)	28,41 (41,2)
Comparativo 7	20	0	0	0	223	12	523	-3,5	1315	0,304	1,800	4,2	6,83 (991)	28,20 (40,9)
Comparativo 8	48	0	0	0	223	12	523	-3,5	1315	0,244	1,808	3,8	6,75 (979)	30,82 (44,7)
Comparativo 9	48	0	0	0	223	24	523	-3,5	1315	0,230	1,808	3,7	6,41 (930)	29,23 (42,4)
Comparativo 10	60	0	0	0	223	24	523	-3,5	1315	0,225	1,812	3,6	6,08 (882)	32,68 (47,4)
1	0	0	0	15	223	12	523	-3,5	1315	0,323	1,799	4,4	7,07 (1026)	27,51 (39,9)
2	3,6	3,6	3,6	3,6	223	12	523	-3,5	1315	0,328	1,799	4,4	6,47 (939)	26,75 (38,8)
3	5	5	4,3	0	223	12	523	-3,5	1315	0,321	1,808	4,3	6,59 (956)	28,82 (41,8)
4	10	4,6	0	0	223	12	523	-3,5	1315	0,318	1,808	4,3	6,49 (941)	27,92 (40,5)
5	20	-4,2	0	0	223	12	523	-3,5	1315	0,319	1,803	4,3	6,86 (995)	28,27 (41,0)
6	5	5	4,3	4,3	223	12	523	-3,5	1315	0,308	1,807	4,3	6,30 (914)	29,10 (42,2)
7	5	5,5	6	6,5	223	12	523	-3,5	1315	0,297	1,806	4,2	6,23 (903)	28,06 (40,7)

Ejemplo Nº	% de Estramiento en el pase de OX Nº				OX-Str. (%)	Temp. OX (°C)	TR-Str. (%)	Temp. TR (°C)	C2-Str. (%)	HTT (°C)	W/PUL (g/m)	Densidad (g/cm ³)	Diámetro (µm)	Resistencia GPa (ksi)	Módulo GPa (Msi)
	1	2	3	4											
8	5	7	8	9	32,3	223	12	523	-3,5	1315	0,281	1,809	4,1	6,35 (921)	27,51 (39,9)
9	5	9	10	11,2	40	223	12	523	-3,5	1315	0,266	1,803	4,0	6,94 (1006)	29,85 (43,3)
10	5	9	10	11,2	40	223	16	523	-3,5	1315	0,245	1,815	3,8	6,66 (966)	30,89 (44,8)
11	5	9	10	11,2	40	223	16	523	-3,5	1425	0,255	1,777	3,9	6,57 (953)	31,51 (45,7)
12	5	9	10	11,2	40	223	16	523	-3,4	1425	0,245	1,810	3,8	6,76 (980)	30,68 (44,5)
13	5	9	10	11,2	40	223	16	523	-3,2	1425	0,221	1,819	3,6	7,43 (1078)	33,72 (48,9)
14	5	9	10	11,2	40	223	24	523	-3,5	1315	0,220	1,795	3,6	8,04 (1166)	33,30 (48,3)
15	10	9,2	8,2	7,7	40	223	12	523	-3,5	1315	0,262	1,803	3,9	6,85 (994)	29,92 (43,4)
16	15	8,7	6,4	5,3	40	223	12	523	-3,5	1315	0,261	1,806	3,9	6,95 (1008)	30,54 (44,3)
17	15	8,7	6,4	5,3	40	223	16	523	-3,5	1425	0,250	1,777	3,9	6,65 (965)	31,51 (45,7)
18	15	8,7	6,4	5,3	40	223	24	523	-3,4	1425	0,232	1,780	3,7	6,58 (955)	32,61 (47,3)
19	20	15	3	2	45	223	21	523	-3,5	1315	0,348	1,798	4,5	6,53 (947)	30,06 (43,6)
20	20	15	3	2	45	223	12	523	-3,5	1315	0,349	1,800	4,5	7,17 (1040)	33,03 (47,9)
21	12,5	11,1	10	9,1	50	223	12	523	-3,5	1315	0,244	1,798	3,8	6,64 (963)	30,27 (43,9)
22	15	11,3	9,4	7,1	50	223	12	523	-3,5	1315	0,246	1,803	3,8	6,87 (997)	30,75 (44,6)
23	15	11,3	9,4	7,1	50	223	24	523	-3,5	1315	0,220	1,805	3,6	6,98 (1012)	31,72 (46,0)
24	15	11,3	9,4	7,1	50	223	24	523	-3,5	1425	0,219	1,780	3,6	6,89 (999)	32,47 (47,1)
25	25	20	0	0	50	223	18	523	-3,5	1315	0,229	1,808	3,7	7,01 (1016)	31,16 (45,2)

Ejemplo Nº	% de Estiramiento en el pase de OX Nº				OX-Str. (%)	Temp. OX (°C)	TR-Str. (%)	Temp. TR (°C)	C2-Str. (%)	HTT (°C)	WPUL (g/m)	Densidad (g/cm ³)	Diámetro (µm)	Resistencia GPa (ksi)	Módulo GPa (Msi)
	1	2	3	4											
26	25	20	0	0	50	223	24	523	-3,5	1315	0,218	1,809	3,6	6,70 (972)	31,72 (46,0)
27 ⁿ	20	13,3	10,3	6,7	60	223	12	523	-3,5	1315	0,228	1,801	3,7	6,69 (970)	30,75 (44,6)
28	20	13,3	10,3	6,7	60	223	18	523	-3,5	1315	0,218	1,804	3,6	6,75 (979)	31,37 (45,5)
29 ^g	20	13,3	10,3	6,7	60	223	21	523	-3,5	1315	0,218	1,809	3,6	7,67 (1113)	35,51 (51,5)
30 ⁿ	20	13,3	10,3	6,7	60	223	21	523	-3,5	1315	0,212	1,807	3,5	6,95 (1008)	32,27 (46,8)
31 ^g	20	13,3	10,3	6,7	60	223	21	523	-3,5	1315	0,211	1,806	3,5	6,16 (893)	29,99 (43,5)
32 ^e	20	13,3	10,3	6,7	60	223	21	523	-3,5	1315	0,210	1,832	3,5	7,32 (1061)	32,96 (47,8)
33 ¹	20	13,3	10,3	6,7	60	223	21	523	-3,5	1315	0,213	1,815	3,5	6,70 (972)	32,96 (47,8)
34 ^g	20	13,3	10,3	6,7	60	223	21	523	-3,5	1315	0,212	1,817	3,5	7,29 (1058)	32,61 (47,3)
35 ^{n,g}	20	13,3	10,3	6,7	60	223	21	523	-3,5	1315	0,218	1,806	3,6	7,63 (1107)	35,99 (52,2)
36 ⁿ	20	13,3	10,3	6,7	60	223	24	523	-3,5	1315	0,206	1,807	3,5	6,99 (1014)	31,65 (45,9)
37	20	13,3	10,3	6,7	60	223	24	523	-3,5	1315	0,191	1,809	3,4	7,40 (1073)	34,47 (50,0)
38 ^g	20	13,3	10,3	6,7	60	223	24	523	-3,5	1315	0,206	1,801	3,5	7,87 (1141)	36,75 (53,3)
39	25	20	4	2,6	60	223	24	523	-3,5	1315	0,204	1,808	3,5	6,78 (984)	32,20 (46,7)
40	25	20	4	2,6	60	223	24	523	-3,5	1425	0,204	1,782	3,5	6,64 (963)	32,34 (46,9)
41	25	24	2	1,2	60	223	24	523	-3,5	1315	0,205	1,810	3,5	6,76 (980)	32,06 (46,5)
42	25	24	2	1,2	60	223	21	523	-3,5	1315	0,211	1,807	3,5	6,62 (960)	31,16 (45,2)
43	25	24	2	1,2	60	223	21	523	-3,5	1425	0,209	1,784	3,5	6,60 (957)	32,13 (46,6)

Ejemplo Nº	% de Estiramiento en el pase de OX Nº				Temp. OX (°C)	TR-Str. (%)	Temp. TR (°C)	C2-Str. (%)	HTT (°C)	wPUL (g/m)	Densidad (g/cm³)	Diámetro (µm)	Resistencia GPa (ksi)	Módulo GPa (Msi)
	1	2	3	4										
44	25	24	2	1,2	223	21	523	-3,5	1525	0,206	1,765	3,5	6,38 (926)	33,03 (47,9)
45	25	24	2	1,2	223	21	523	-3,5	1695	0,203	1,749	3,5	5,81 (842)	34,47 (50,0)
46	25	20	4	2,6	223	21	523	-3,5	1315	0,209	1,811	3,5	6,57 (953)	31,03 (45,0)
47	25	20	4	2,6	223	21	523	-3,5	1420	0,206	1,782	3,5	6,31 (915)	31,37 (45,5)
48	25	20	4	2,6	223	21	523	-3,5	1520	0,203	1,765	3,5	6,27 (910)	32,20 (46,7)
49	25	20	4	2,6	223	21	523	-3,5	1610	0,202	1,757	3,5	6,05 (878)	33,78 (49,0)
50	25	20	4	2,6	223	21	523	-3,5	1690	0,202	1,761	3,5	5,96 (865)	34,68 (50,3)
51	25	20	4	2,6	223	21	523	-3,5	1790	0,201	1,746	3,5	5,76 (836)	35,78 (51,9)
52	25	20	4	2,6	223	21	523	-3,5	1890	0,199	1,759	3,5	5,94 (861)	37,85 (54,9)
53	25	20	4	2,6	223	21	523	-3,5	1980	0,199	1,764	3,5	5,90 (856)	39,99 (58,0)
54	25	20	4	2,6	223	12	523	-3,5	1315	0,227	1,805	3,7	6,72 (974)	30,54 (44,3)
55	25	20	4	2,6	223	24	523	-3,5	1315	0,206	1,817	3,5	6,74 (977)	33,30 (48,3)
56	25	20	4	2,6	223	24	523	-3,3	1420	0,201	1,786	3,5	6,56 (951)	33,30 (48,3)
57	25	20	4	2,6	223	24	523	-3,3	1690	0,196	1,748	3,5	5,67 (822)	35,65 (51,7)
58	25	25	4,3	1,2	223	24	523	-3,5	1315	0,199	1,809	3,4	6,72 (974)	31,65 (45,9)
59	25	20	9,3	6,7	223	18	523	-3,5	1315	0,193	1,806	3,4	6,96 (1010)	32,54 (47,2)
60	30	23	4	2	223	18	523	-3,5	1315	0,204	1,815	3,5	6,74 (977)	32,47 (47,1)
61	30	23	4	2	223	24	523	-3,5	1315	0,200	1,812	3,4	6,91 (1002)	33,78 (49,0)

^a componentes del equipo mejorados

- ^a Variabilidad de tensión reducida.
- ^c 6.000 (frente a 12.000) filamentos por haz de hilos.
- ^a Realizado a través de estaciones de tratamiento de superficies y de encolado vacías (ensayo en blanco).
- ^c Incluyendo tratamiento de superficie pero no encolado.
- ^a Incluyendo emulsion de encolado pero inestable.
- ^a Incluyendo tratamiento de superficie y encolado.
- ^a Variabilidad de tensión relativamente elevada durante la carbonización.

Tabla 7: Condiciones de Procesamiento y Datos de Propiedades para Fibras de Carbono preparadas a partir de fibras precursoras de PAN que tienen un denier de 0,89 dtex por filamento (0,80 dpr)

Ejemplo II ^o	% de Estiramiento en el pase de OX II ^o				OX-Str. (%)	Temp. OX (°C)	TR-Str. (%)	Temp. TR (°C)	C2-Str. (%)	HTT (°C)	WPUL (gm)	Densidad (g/cm ³)	Diámetro (µm)	Resistencia GPe (ksi)	Módulo GPE (Msi)
	1	2	3	4											
Comparativo 2.1	0	0	0	0	0	223	0	523	-4,1	1315	0,570	1,776	5,84	5,25 (762)	26,27 (38,1)
Comparativo 2.2	9,1	0	0	0	9,1	223	12	523	-3,5	1315	0,460	1,784	5,23	5,82 (844)	28,41 (41,2)
Comparativo 2.3	24	0	0	0	24	223	24	523	-3,5	1315	0,357	1,805	4,58	6,06 (879)	28,75 (41,7)
Comparativo 2.4	30	0	0	0	30	223	24	523	-3,5	1315	0,342	1,802	4,49	5,92 (859)	30,89 (44,8)
Comparativo 2.5	50	0	0	0	50	223	24	523	-3,5	1315	0,295	1,803	4,17	6,07 (880)	30,68 (44,5)
2.6	9,1	10	0	0	20	223	12	523	-3,5	1315	0,408	1,794	4,91	6,01 (872)	28,89 (41,9)
2.7	9,1	10	6,7	0	28	223	12	523	-3,5	1315	0,383	1,793	4,76	6,19 (898)	28,41 (41,2)
2.8	9,1	10	6,7	5,5	35	223	12	523	-3,5	1315	0,364	1,793	4,64	6,16 (894)	29,23 (42,4)
2.9	20	20	0	0	44	223	24	523	-3,5	1315	0,310	1,798	4,28	6,31 (915)	28,61 (41,5)
2.10 ^a	20	20	0	0	44	223	24	523	-3,5	1315	0,308	1,796	4,26	6,15 (892)	28,41 (41,2)
2.11 ^b	20	20	0	0	44	223	24	523	-3,5	1315	0,303	1,805	4,22	5,96 (864)	27,92 (40,5)
2.12 ^c	20	20	0	0	44	223	30	523	-3,5	1315	0,287	1,805	4,11	5,78 (839)	30,68 (44,5)
2.13 ^{b,c}	20	20	0	0	44	223	24	523	-3,5	1315	0,301	1,794	4,22	6,15 (892)	29,85 (43,3)
2.14 ^{b,c}	20	20	0	0	44	223	30	523	-3,5	1315	0,285	1,814	4,08	5,92 (858)	31,23 (45,3)
2.15 ^{b,c}	20	20	0	0	44	223	33	523	-3,5	1315	0,288	1,807	4,11	5,45 (791)	31,30 (45,4)
2.16	15	15	7	6	50	210	24	523	-3,5	1315	0,301	1,796	4,22	6,05 (877)	30,68 (44,5)
2.17	15	15	7	6	50	223	24	523	-3,5	1315	0,303	1,795	4,23	6,25 (906)	30,96 (44,9)

Ejemplo Nº	% de Estiramiento en el pase de OX N°				OX-Str. (%)	Temp. OX (°C)	TR-Str. (%)	Temp. TR (°C)	C2-Str. (%)	HTT (°C)	WPUL (g/m)	Densidad (g/cm³)	Diámetro (µm)	Resistencia GPe (ksi)	Módulo GPE (Msi)
	1	2	3	4											
2.18	15	15	7	6	50	236	24	523	-3,5	1315	0,303	1,792	4,24	6,16 (893)	31,03 (45,0)
2.19	15	15	7	6	50	249	24	523	-3,5	1315	0,310	1,788	4,29	4,75 (689)	30,47 (44,2)
2.20 ^a	15	15	7	6	50	236	24	523	-3,5	1315	0,306	1,797	4,25	6,12 (888)	30,82 (44,7)
2.21	20	20	10	-5,3	50	223	24	523	-3,5	1315	0,300	1,799	4,20	6,09 (884)	30,82 (44,7)
2.22	20	25	10	-9,1	50	223	24	523	-3,5	1315	0,299	1,797	4,20	6,00 (870)	31,37 (45,5)
2.23 ^c	20	20	10	-5,3	50	223	24	523	-3,5	1315	0,300	1,800	4,20	6,16 (894)	32,41 (47,0)
2.24 ^e	20	20	10	-5,3	50	223	24	523	-3,5	1315	0,402	1,818	5,14	1,37 (198)	5,79 (8,4)
2.25	24	24	0	0	54	223	24	523	-3,5	1315	0,290	1,805	4,13	6,09 (883)	29,79 (43,2)
2.26	24	24	0	0	54	223	28	523	-3,5	1315	0,283	1,794	4,09	6,01 (872)	29,99 (43,5)
2.27	25	28	0	0	60	223	24	523	-3,5	1315	0,271	1,802	3,99	6,21 (901)	30,68 (44,5)
2.28 ^b	25	28	0	0	60	223	24	523	-3,5	1315	0,270	1,807	3,98	5,65 (820)	30,89 (44,8)
2.29 ^{a,c}	25	28	0	0	60	223	24	523	-3,5	1315	0,273	1,807	4,00	5,48 (795)	32,27 (46,8)
2.30 ^{b,c}	24	24	2	2	60	223	24	523	-3,5	1315	0,270	1,804	3,98	6,06 (879)	31,03 (45,0)
2.31 ^{a,c}	24	24	2	2	60	223	29	523	-3,5	1315	0,259	1,822	3,88	5,76 (836)	30,06 (43,6)
2.32 ^{b,c}	24	24	2	2	60	223	34	523	-3,5	1315	0,251	1,817	3,83	5,58 (809)	32,54 (47,2)
2.33 ^{a,c}	24	24	2	2	60	223	33	523	-3,5	1315	0,251	1,817	3,83	5,67 (822)	31,92 (46,3)
2.34	24	24	4,1	0	60	223	24	523	-3,5	1315	0,279	1,803	4,05	6,12 (888)	29,72 (43,1)
2.35	24	24	4,1	0	60	223	28	523	-3,5	1315	0,253	1,812	3,92	6,12 (887)	29,65 (43,0)
2.36	25	28	0	0	60	223	24	523	-3,5	1315	0,273	1,813	4,00	6,23 (903)	30,82 (44,7)

Ejemplo Nº	% de Estiramiento en el pase de OX N°				OX-Str. (%)	Temp. OX (°C)	TR-Str. (%)	Temp. TR (°C)	C2-Str. (%)	HTT (°C)	WPUL (g/m)	Densidad (g/cm³)	Diámetro (µm)	Resistencia GPe (ksi)	Módulo GPe (Msi)
	1	2	3	4											
2.37	25	30	0	0	63	223	24	523	-3,5	1315	0,275	1,798	4,03	5,74 (833)	31,03 (45,0)
2.38	25	30	0	0	63	223	28	523	-3,5	1315	0,268	1,801	3,97	5,93 (860)	31,58 (45,8)
2.39 ^c	25	30	0	0	63	223	24	523	-3,5	1315	0,259	1,797	3,91	6,49 (942)	32,34 (46,9)
2.40	24	24	4,1	3,8	66	223	28	523	-3,5	1315	0,261	1,796	3,92	5,94 (861)	30,75 (44,6)
2.41	24	24	4,1	3,8	66	223	24	523	-3,5	1315	0,271	1,802	4,00	5,81 (843)	29,72 (43,1)
2.42	24	24	8	0	66	223	24	523	-3,5	1315	0,269	1,800	3,98	6,21 (901)	29,79 (43,2)
2.43	24	24	8	0	66	223	28	523	-3,5	1315	0,261	1,799	3,96	5,07 (735)	27,79 (40,3)
2.44	25	30	4,5	3,1	75	223	28	523	-3,5	1315	0,248	1,802	3,82	6,05 (877)	32,75 (47,5)
2.45	25	30	4,5	3,1	75	223	28	523	-3,5	1315	0,246	1,798	3,81	6,01 (872)	31,92 (46,3)
2.46	25	30	7,6	3	80	223	24	523	-3,5	1315	0,240	1,800	3,76	6,04 (876)	31,10 (45,1)
2.47	25	30	7,6	3	80	223	24	523	-3,5	1315	0,240	1,800	3,76	6,03 (874)	31,30 (45,4)
2.48	32	32	2,2	1,1	80	223	24	523	-3,5	1315	0,190	1,809	3,33	6,09 (884)	33,58 (48,7)

^a Media de temperatura del horno corriente abajo disminuida para reducir la densidad de oxidación de la muestra estabilizada en un 1 %.

^b Media de temperatura del horno corriente abajo disminuida para reducir la densidad de oxidación de la muestra estabilizada en un 2 %.

^c Variabilidad de la tensión reducida.

^d Media de temperatura del horno corriente abajo aumentada para reducir el tiempo de estabilización en un factor de 2.

^e Propiedades de la fibra que sale del horno de carbonización a temperatura baja (horno a temperatura elevada apagado).

Tabla 8: Condiciones de Procesamiento y Datos de Propiedades para Fibras de Carbono Preparadas a partir de fibras precursoras de PAN que tienen un denier de 1,48 dtex por filamento (1,33 dpt)

Ejemplo II°	% de Estiramiento en el pase de OX II°				OX-Str. (%)	Temp. OX (°C)	TR-Str. (%)	Temp. TR (°C)	C2-Str. (%)	HTT (°C)	WPUL (gm)	Densidad (g/cm³)	Diámetro (µm)	Resistencia GPe (ksi)	Módulo GPe (Msi)
	1	2	3	4											
Comparativo 3.1	8,3	0	0	0	8,3	235	2,7	490	-4,1	1250	0,858	1,790	7,1	4,27 (620)	22,82 (33,1)
Comparativo 3.2	8,3	0	0	0	8,3	223	2,7	523	-3,7	1250	0,849	1,801	7,1	4,99 (724)	24,96 (36,2)
Comparativo 3.3	8,3	0	0	0	8,3	223	2,7	523	-3,5	1250	0,848	1,799	7,1	4,84 (702)	25,58 (37,1)
Comparativo 3.4	13,7	0	0	0	13,7	223	5	523	-3,5	1250	0,799	1,802	6,9	4,97 (721)	26,41 (38,3)
Comparativo 3.5	13,7	0	0	0	13,7	223	5	523	-3,5	1315	0,793	1,780	6,9	5,21 (756)	24,82 (36,0)
3.6	50	20	0	0	80	223	5	523	-3,5	1315	0,499	1,779	5,5	5,45 (791)	29,03 (42,1)
3.7	50	20	5,5	5,3	100	223	18	523	-3,5	1250	0,400	1,806	4,9	5,28 (766)	28,68 (41,6)
3.8	50	20	5,5	5,3	100	223	18	523	-3,5	1315	0,394	1,788	4,8	5,33 (773)	29,10 (42,2)
3.9	50	20	5,5	5,3	100	223	24	523	-3,5	1315	0,374	1,792	4,7	5,38 (781)	29,72 (43,1)
3.10	50	20	5,5	5,3	100	223	28	523	-3,5	1315	0,328	1,790	4,4	5,34 (774)	32,54 (47,2)

Tabla 9: Condiciones de Procesamiento y Datos de Propiedades para Fibras de Carbono Preparadas a partir de fibras precursoras de PAN que tienen un denier de 1,7 dtex por filamento (1,53 dpf)

Ejemplo II°	% de Estiramiento en el pase de OX II°				OX-Str. (%)	Temp. OX (°C)	TR-Str. (%)	Temp. TR (°C)	C2-Str. (%)	HTT (°C)	WPUL (gm)	Densidad (g/cm³)	Diámetro (µm)	Resistencia GPe (ksi)	Módulo GPe (Msi)
	1	2	3	4											
Comparativo 4.1	8,3	0	0	0	8,3	223	2,7	523	-3,7	1250	1,781	1,798	7,2	3,75 (544)	21,51 (31,2)
Comparativo 4.2	8,3	0	0	0	8,3	235	2,7	490	-4,1	1280	3,283	1,785	7,1	3,56 (516)	20,75 (30,1)
Comparativo 4.3	8,3	0	0	0	8,3	223	12	523	-3,5	1315	1,618	1,810	6,9	3,85 (558)	23,44 (34,0)
4.4	50	16	4,6	2,2	86	223	12	523	-3,5	1315	0,961	1,785	5,3	3,58 (519)	25,17 (36,5)
4.5	60	13	3,6	2	91	223	12	523	-3,5	1315	0,937	1,786	5,3	3,61 (524)	25,37 (36,8)
4.6	60	13	3,6	2	91	223	24	523	-2,9	1315	0,826	1,786	5,0	3,64 (528)	28,20 (40,9)
4.7 ^a	60	13	3,6	2	91	223	24	523	-3,5	1315	0,882	1,780	5,1	4,19 (607)	31,23 (45,3)

^a Realizado al doble del tiempo de permanencia de carbonización estándar.

En los Ejemplos en las Tablas 6 a 9 se puede observar fácilmente que el estiramiento controlado de las fibras de carbono de acuerdo con la invención da como resultado fibras de carbono que tienen un aumento de una resistencia a la tracción y módulo de elasticidad en comparación con las fibras de carbono que se preparan de acuerdo con métodos convencionales. Por ejemplo, en la Tabla 6, el Ejemplo 35 muestra una mejora significativa de una resistencia a la tracción y módulo de elasticidad con respecto a una fibra de carbono preparada usando técnicas convencionales, tal como el Ejemplo Comparativo 1. De forma específica, se consiguieron aumentos en una resistencia a la tracción y en el módulo de hasta ~20 % sometiendo al precursor de 0,67 dtex por filamento (0,6 dpf) a estiramiento de oxidación controlada y posterior carbonización en las condiciones especificadas en el Ejemplo 35. Estas condiciones correspondían a entre 1:02 transiciones en cada uno de los cuatro pases usados. Otras condiciones condujeron a diferentes combinaciones de transiciones y, en consecuencia, diferentes propiedades mecánicas en las fibras de carbono resultantes, tal como se analiza a continuación.

Los Ejemplos Comparativos 1-4 muestran que se pueden conseguir aumentos en las propiedades mecánicas mejorando el rendimiento mecánico de la línea, específicamente haciendo etapas para reducir la variabilidad de la tensión. Para mejores resultados, la variabilidad de la tensión debería estar preferentemente dentro de < 5 %, y lo más preferentemente dentro de < 3 %. Por el contrario, los Ejemplos Comparativos 4 -9 muestran que no se pueden realizar aumentos en las propiedades mecánicas del orden conseguido con la invención con un enfoque de la técnica convencional de aplicación de un estiramiento de oxidación global elevado una tasa de tensión elevada al comienzo del proceso de oxidación.

Los Ejemplos 1-5 y el Ejemplo Comparativo 6 se realizaron como un conjunto para ilustrar el efecto de la distribución del estiramiento de oxidación sobre las propias mecánicas de fibras de carbono de estiramiento de oxidación y diámetro de filamento globales similares. Para un estiramiento de oxidación global de un 15 %, y un diámetro del filamento de ~4,35 μm , las muestras sometidas ensayo muestran aumentos significativos en una resistencia a la tracción y módulo (~10 % y ~7 %, respectivamente). Dado que estos aumentos se consiguen variando solamente la distribución de los estiramientos de oxidación por pase, sigue que el estiramiento de oxidación tiene un impacto directo sobre las propias mecánicas de las fibras de carbono, independientemente de su diámetro del filamento.

El Ejemplo 5 también ilustra el efecto de la aplicación de contracción como una etapa intermedia (en el pase N° 3-4) durante la oxidación. La comparación con los Ejemplos 1-4 muestra que permitir que la fibra se contraiga durante una etapa de oxidación intermedia no es perjudicial para las propiedades de la fibra, y se puede usar para aumentar el diámetro del filamento. Este resultado ilustra las ventajas de la aplicación de combinaciones a medida de protocolos de estiramiento y contracción para producir fibras de carbono con propiedades mecánicas, diámetro y peso por unidad de longitud deseadas.

Los Ejemplos 6 - 61 son ejemplos de una investigación sistemática de transiciones y su impacto en las propiedades mecánicas de fibras preparadas a partir del precursor de 0,67 dtex por filamento (0,6 dpf) a diversas condiciones experimentales. Los expertos en materia reconocerán los efectos beneficiosos de los parámetros tales como estiramientos en horno de carbonización a temperaturas baja y elevada y temperaturas sobre los resultados. Sin embargo, las magnitudes de los estiramientos implicados son relativamente grandes en comparación con la técnica anterior. Los expertos en la materia también reconocerán ejemplos adicionales de mejoras en las propiedades mecánicas de fibras de diámetro similar, conseguida solamente a través de cambios en los parámetros de distribución del estiramiento de oxidación (por ejemplo, comparar los Ejemplos 41 y 55).

Los Ejemplos 42-53 ilustran el efecto del aumento de la temperatura de carbonización por encima de 1.350 °C para aumentar el módulo. Tal como se esperaba, una resistencia a la tracción disminuye con el aumento de la temperatura de carbonización. Sin embargo, los valores de resistencia a la tracción permanecen por encima de 5,86 GPa (850 ksi), que no se espera para fibras de carbono con módulo de hasta 400 GPa (58 Msi) (véase el Ejemplo 53).

Las Tablas 7-9 confirman que el método de la invención también conduce aumentos en las partidas mecánicas cuando se aplica a precursores de PAN de denier (Tablas 7 - 9) y composición (Tabla 9) de filamentos más largos. Los expertos en la materia reconocerán que algunas de las combinaciones de las propiedades mecánicas que se enumeran en estas Tablas son inesperadamente elevadas para materiales preparados a partir de precursores de más elevado (más económicos).

Muchas modificaciones y otras realizaciones de la invención que se exponen en el presente documento vendrán a la mente de un experto en la materia a la que pertenecen estas invenciones que tengan el beneficio de las enseñanzas presentadas en las descripciones anteriores y las figuras asociadas. Por lo tanto, se debe entender que las invenciones no se van a limitar a las realizaciones específicas que se desvelan y se pretende incluir modificaciones y otras realizaciones dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Aunque en el presente documento se usan términos específicos, se usan solamente con un sentido genérico y descriptivo y no con fines de limitación.

REIVINDICACIONES

1. Una fibra de carbono que tiene una resistencia a la tracción de al menos 6,550 GPa (950 ksi) y un módulo de elasticidad de al menos 310 GPa (45 Msi), teniendo la fibra de carbono una imagen superficial por microscopía de fuerza atómica que se **caracteriza por** la presencia de una pluralidad de estrías de dominios de ángulo de fase baja y una pluralidad de estrías de dominios de ángulo de fase alta que se extienden a través de la superficie de la fibra de carbono, en donde la fibra de carbono tiene una profundidad media del ángulo de fase de 5 nanómetros o superior, en donde la profundidad media del ángulo de fase se mide tal como se ha definido en la descripción.
2. La fibra de carbono de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la fibra de carbono tiene una resistencia a la tracción de al menos 6,722 GPa (975 ksi) y un módulo de elasticidad de al menos 324 GPa (47 Msi), preferentemente una resistencia a la tracción de al menos 6,895 GPa (1000 ksi) y un módulo de elasticidad de al menos 345 GPa (50 Msi).
3. La fibra de carbono de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la fibra de carbono tiene una rugosidad que tiene un valor de Raíz Cuadrada Media de Rugosidad (Rq) de 2 o superior.
4. Una fibra de carbono de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene una resistencia a la tracción de al menos 6,895 GPa (1000 ksi) y un módulo de elasticidad de al menos 345 GPa (50 Msi), y en donde la fibra de carbono tiene un valor de ancho del cristalito L_a de 4 nm o superior y un valor de resistividad de $14 \mu\Omega m$ o superior.
5. La fibra de carbono de la reivindicación 4, en donde la fibra de carbono tiene un valor RU de uniformidad radial de 50 o superior.
6. La fibra de carbono de la reivindicación 4, en donde la fibra de carbono tiene un valor de RD de 0,05 o inferior.
7. Una fibra de carbono de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la fibra de carbono tiene un valor de ancho del cristalito L_a de 4 nm o superior.
8. La fibra de carbono de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la fibra tiene adicionalmente un valor de Raíz Cuadrada Media de Rugosidad (Rq) de 2, preferentemente 4, o superior.
9. La fibra de carbono de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la fibra tiene un módulo de elasticidad de al menos 345 GPa (50 Msi), una resistividad de al menos $13 \mu\Omega m$ o superior.
10. La fibra de carbono de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 o 9, en donde la fibra de carbono tiene una profundidad media del ángulo de fase de 8 nanómetros o superior.
11. Una fibra de carbono que se prepara:
estabilizando un polímero precursor de fibra de carbono por exposición de la fibra a una atmósfera de oxidación a una temperatura elevada en múltiples pases para producir una fibra oxidada;
sometiendo la fibra en al menos dos de los pases a un % de estiramiento que está entre un 10 y un 30 %;
haciendo pasar la fibra oxidada a través de un horno a una temperatura entre 400 y 800 °C; y
carbonizando la fibra haciendo pasar la fibra a través de un horno que tiene una temperatura que está entre 1300 y 1500 °C, en donde la fibra de carbono tiene una resistencia a la tracción de al menos 6,895 GPa (1000 ksi) y un módulo de elasticidad de al menos 345 GPa (50 Msi).
12. La fibra de carbono de la reivindicación 11 en donde la fibra tiene una imagen superficial por microscopía de fuerza atómica que se **caracteriza por** la presencia de una pluralidad de estrías de dominios de ángulo de fase baja y una pluralidad de estrías de dominios de ángulo de fase alta que se extienden a través de la superficie de la fibra de carbono.
13. La fibra de carbono de la reivindicación 11, en donde la fibra de carbono tiene un valor de ancho del cristalito L_a de 4 nm o superior y un valor de resistividad de $14 \mu\Omega m$ o superior.
14. La fibra de carbono de la reivindicación 11, en donde la fibra de carbono tiene una profundidad media del ángulo de fase de 5 nanómetros o superior.
15. La fibra de carbono de la reivindicación 11, en donde la fibra de carbono tiene una rugosidad que tiene un valor de Raíz Cuadrada Media de Rugosidad (Rq) de 2 o superior.

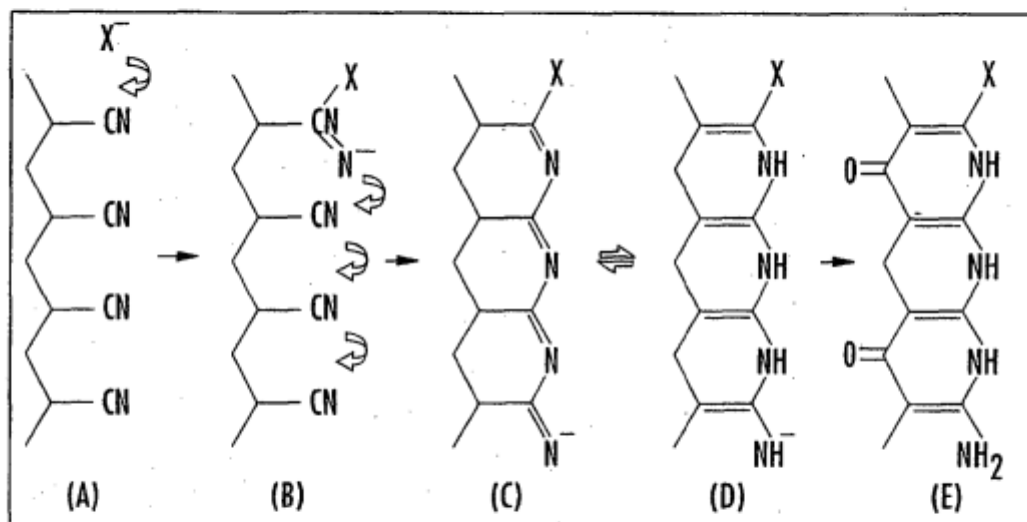


FIG. 1

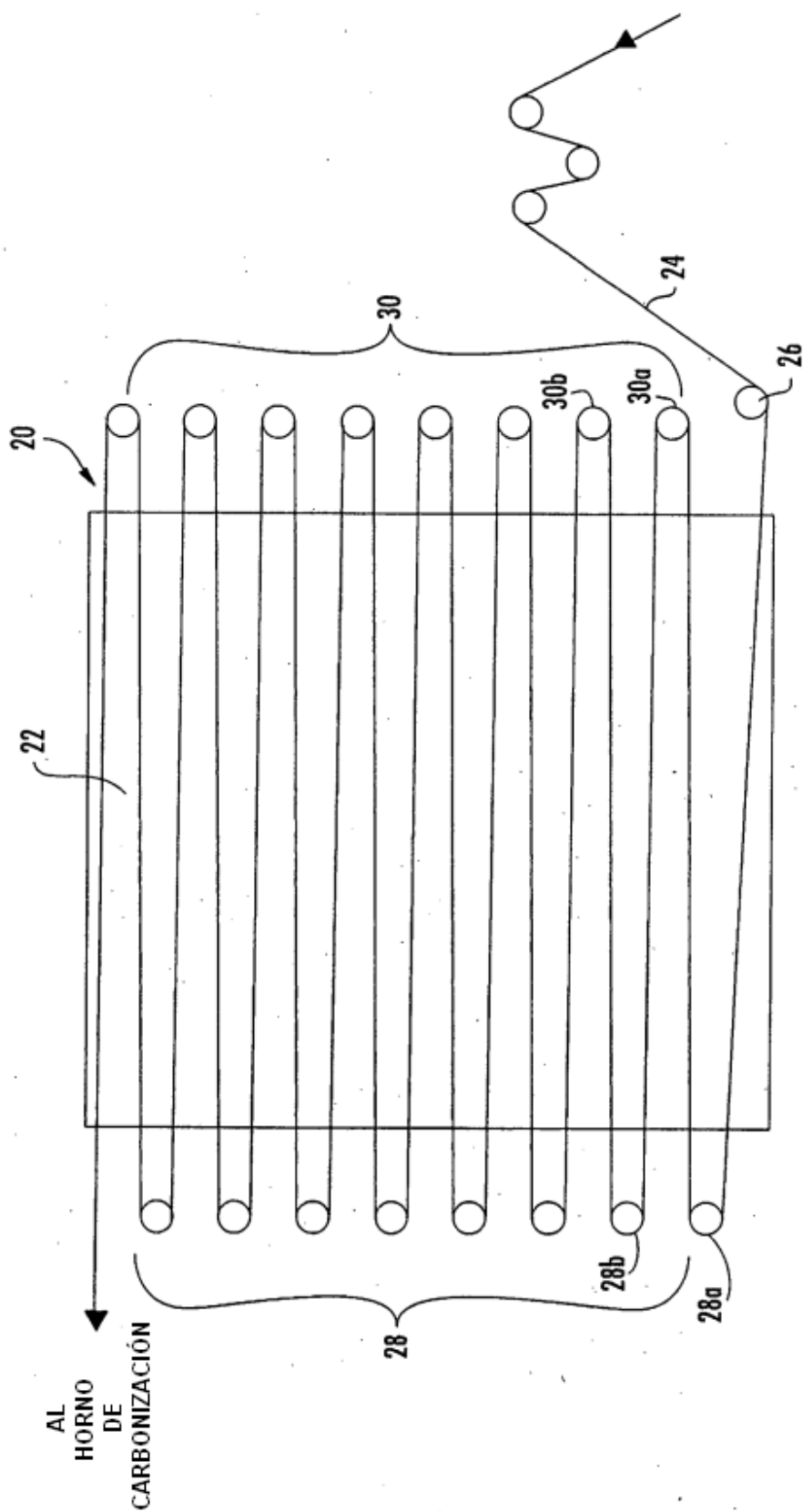


FIG. 2

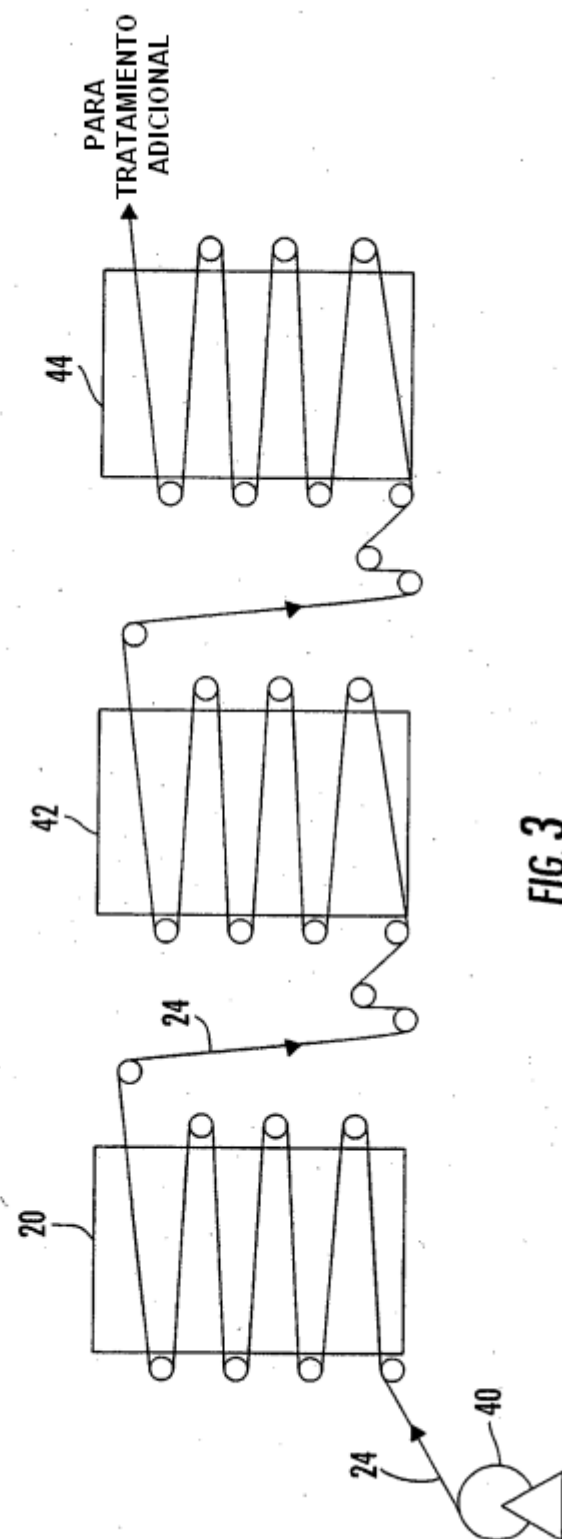
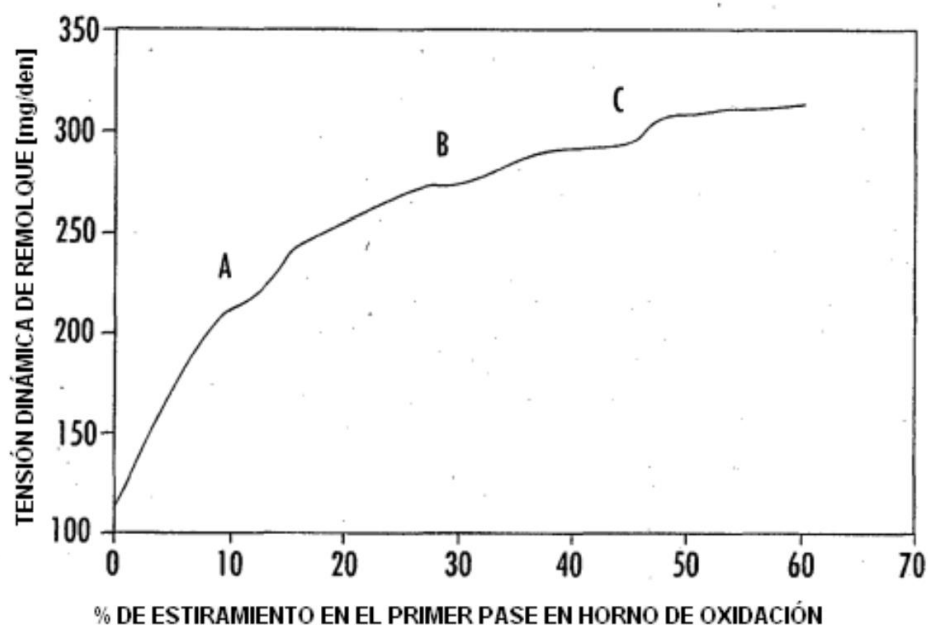
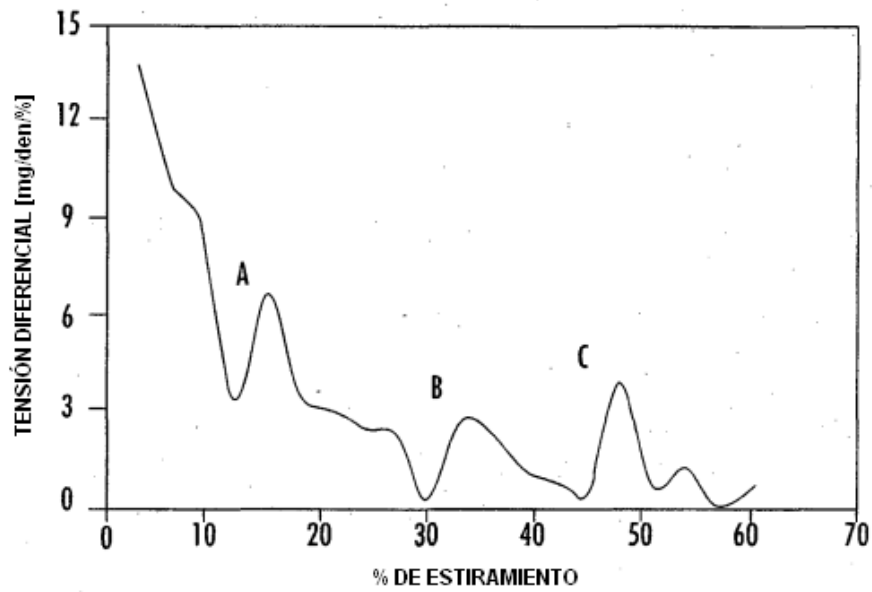


FIG. 3



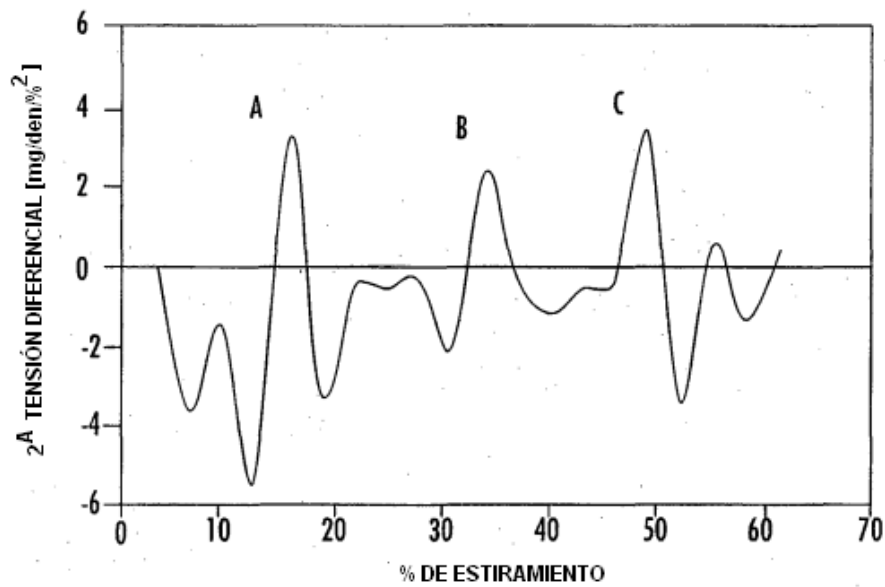
TENSIÓN DINÁMICA DE REMOLQUE FRENTE AL % DE ESTIRAMIENTO EN EL PRIMER PASE EN HORNO DE OXIDACIÓN
PARA UNA FIBRA PRECURSORA DE PAN DE 0,6 dpf

FIG. 4



PRIMERA DERIVADA DE CURVA DE TENSIÓN FRENTE A ESTIRAMIENTO PARA UN PRECURSOR DE PAN DE 0,6 pdf

FIG. 5



SEGUNDA DERIVADA DE CURVA DE TENSIÓN FRENTE A ESTIRAMIENTO PARA UN PRECURSOR DE PAN DE 0,6 pdf

FIG. 6

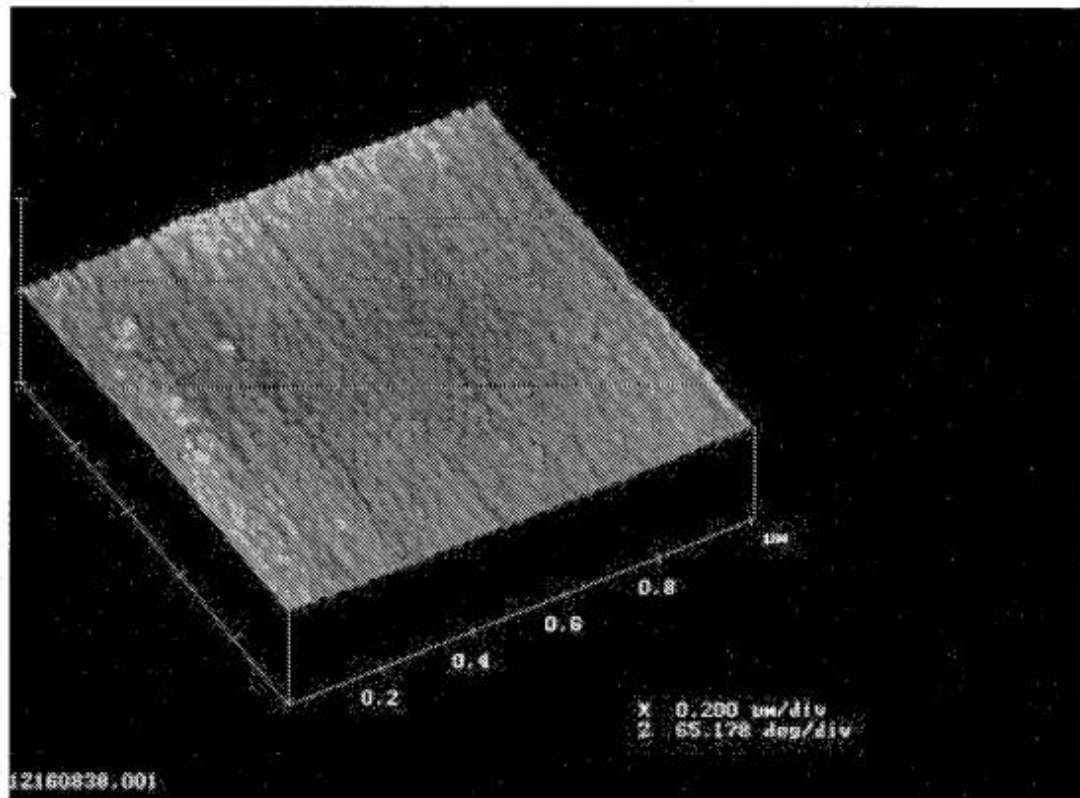


FIG. 7A

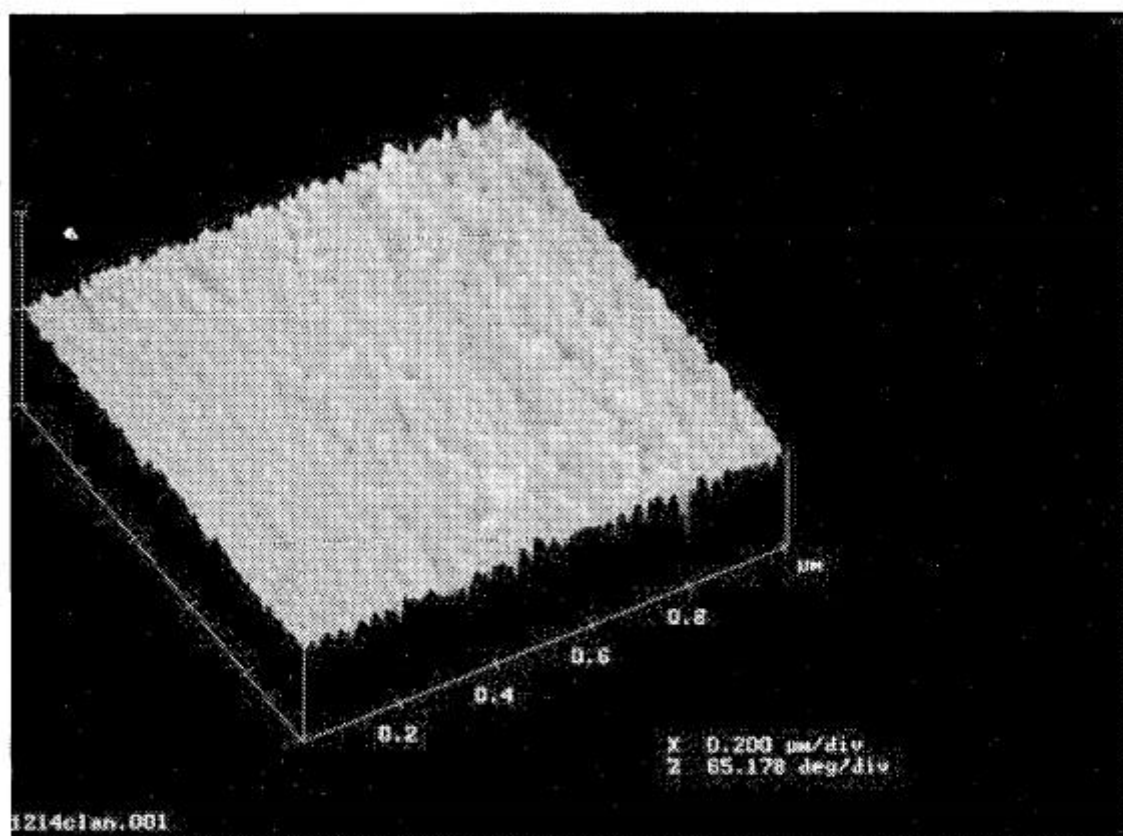


FIG. 7B

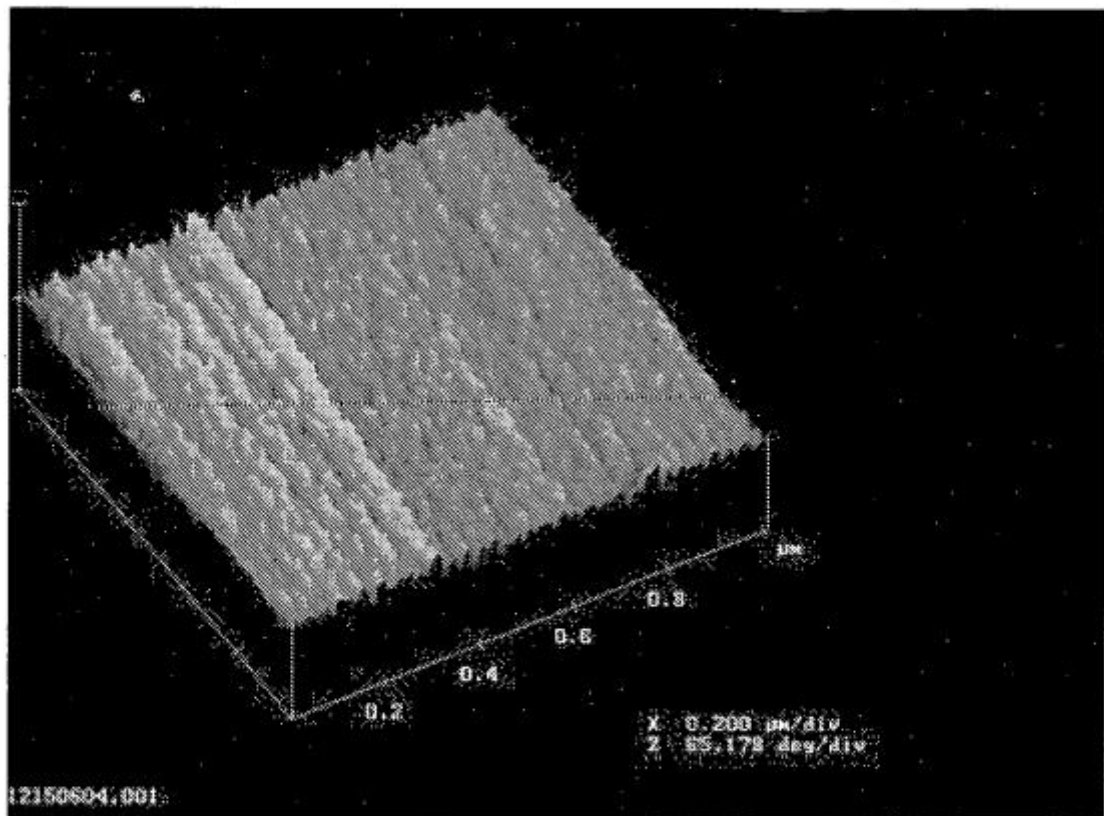


FIG. 7C

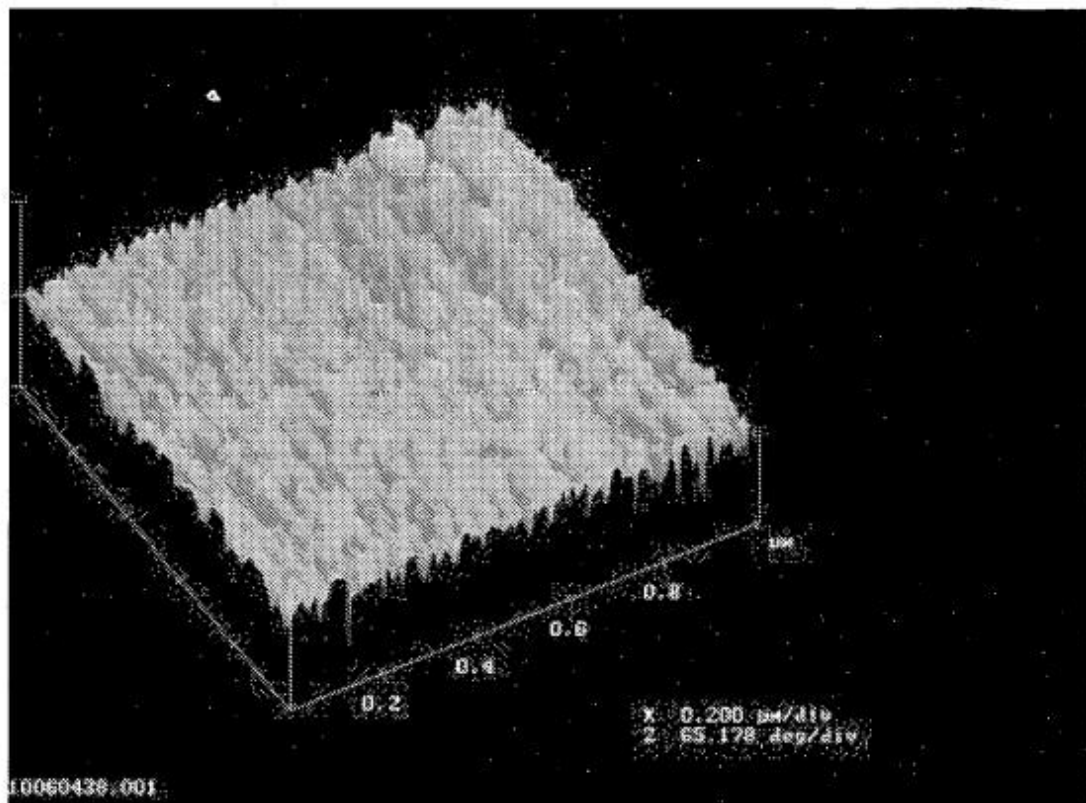


FIG. 7D

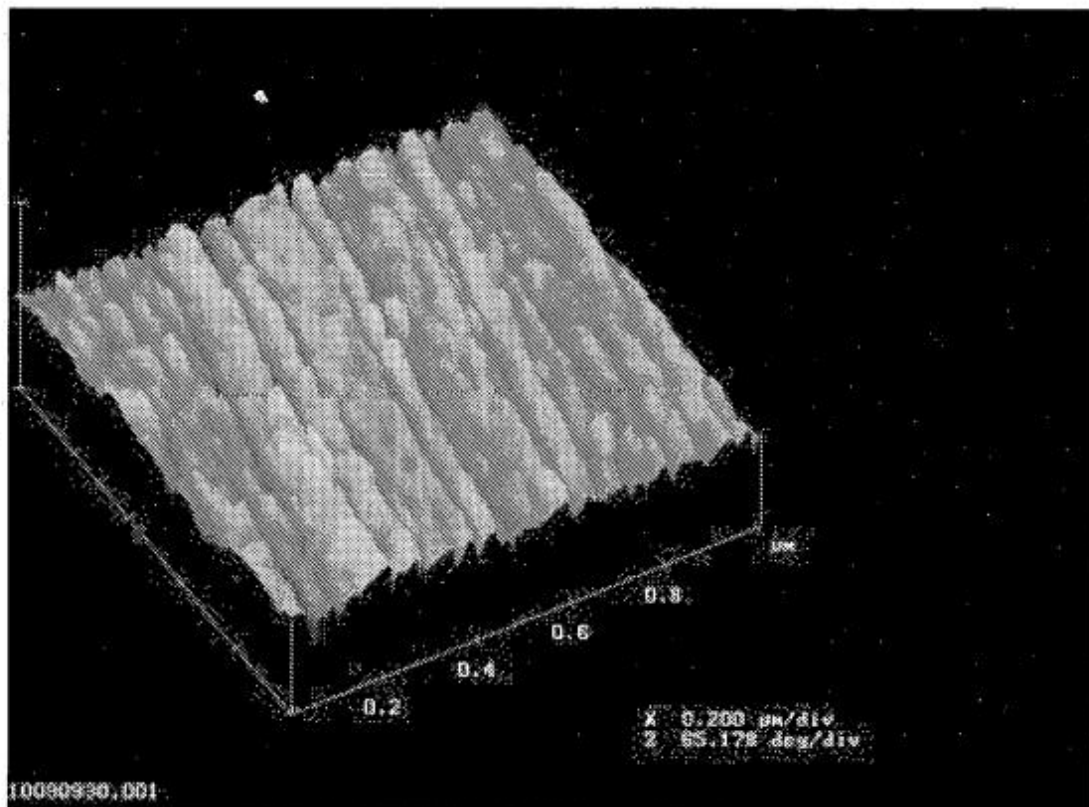


FIG. 7E

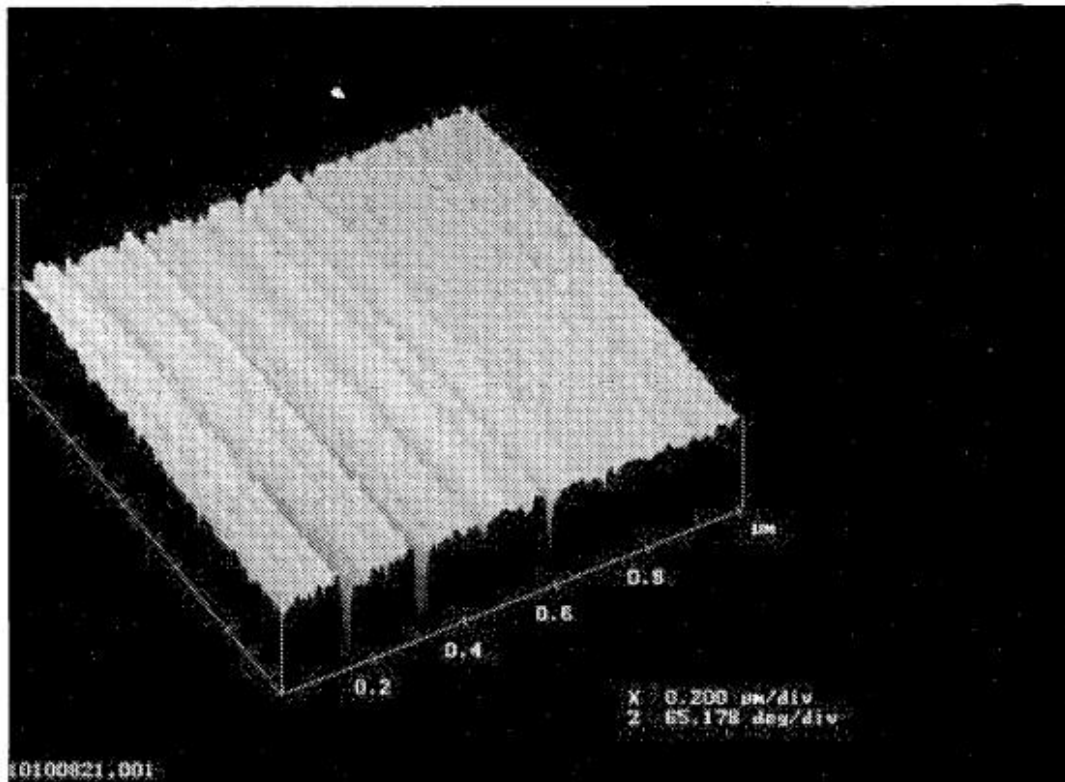


FIG. 7F