

第一章 沥青基碳纤维的发展

1.1 国外沥青基碳纤维的发展

沥青基碳纤维的研究始于 1963 年，由日本群馬大学教授大谷杉郎研制成功。

1.1.1 日本吴羽化学公司（www.kureha.co.jp）

1963 年，由日本群馬大学大谷杉郎教授提出的专利叙述了对有机物进行热处理再以其熔融状态作为原料，进行纺丝，不融化，碳化生产碳纤维的工艺。

1969 年，大谷教授又提出高弹性沥青基碳纤维的制法。

1979 年，日本吴羽化学公司实现工业化生产，生产规模为 120t/a，强度为 $1 \times 10^4 \text{kg/cm}^2$ ，模量为 $0.7 \times 10^6 \text{kg/cm}^2$ 的通用类碳纤维。

1.1.2 Amoco（www.bp.com）

1970 年，美国 UCC（现为 Amoco 特性纤维）公司成功开发出以石油沥青为原料的沥青基纤维。

1975 年通过中试，实现中间相沥青基高模量（HM）型碳纤维的商品化，1982 年投入工业化生产。

1.1.3 大阪煤气公司（www.osakagas.co.jp）

1972 年，大阪煤气公司研究开发出改质沥青制造的新工业，在此基础上，开始以煤焦油为原料的沥青基碳纤维的研究开发。

1.1.4 日本三菱化学公司（www.mpi.co.jp）

1974 年，成功研制以“Dialead”命名的煤沥青碳纤维。

1998 年，日本三菱化学公司又投入一条 200t/a 的沥青基碳纤维生产线。

1.1.5 日本石墨纤维公司（www31.ocn.ne.jp）

1996 年，日本石墨纤维公司继承了新日本制铁公司和日本石油公司高度技术实力，专门从事以“Granoc”为命名的沥青基碳纤维研制和生产。

1.2 国内沥青基碳纤维的发展

1.2.1 上海焦化厂

20 世纪 70 年代初,上海焦化厂使用煤焦油作为原料开发成功沥青基碳纤维,但由于产品质量和研究结果不稳定,最终没有实现工业化生产。

1.2.2 中国科学院山西煤炭化学研究

70 年代末期,中国科学院山西煤炭化学研究承担国家委任的沥青基碳纤维研制任务。所协助河北省大城开始研究沥青基碳纤维,并于 1985 年通过小试、年产 300kg 的扩大试验,考察了一定数量的通用级沥青基碳纤维技术,获得了一定数量的通用级沥青碳纤维。随后,在山东烟台筹建的新材料研究所生产通用级沥青基碳纤维,规模为 70-100t/a,主要做飞机刹车片,90 年代扩大为 150t/a,但是由于关键设备未过关和缺乏改造资金等问题,迄今仍处于停产状态。

1.2.3 上海煤气公司

1994 年,大阪煤气公司与签约,在上海浦东合资建设“上海东岛碳素化学公司”,采用大阪煤气公司开发的专用技术,生产各相同性可纺沥青,专供生产沥青基碳纤维的原料。合资工厂从 1995 年开始立项设计,当年开始建设,于 1996 年建成并投入试生产。

该合资厂使用浦东煤气制气公司所产煤焦油为原料。原料焦油经加热脱水去渣预处理后,加热蒸馏获得中温沥青,用特殊的过滤器去除喹啉,不溶物等杂质后,经三级氧化,再过滤去除沥青中的各相异性组份后,最后调制成符合质量要求的各相同性可纺的沥青产品。

1.2.4 辽宁省鞍山市东亚碳纤维有限公司(塞诺达公司)

20 世纪 90 年代初,投资 1.2 亿人民币从美国阿兰西德公司引进一条 200t/a 的熔喷法沥青基碳纤维生产线,并于 1995 年建成投产。中间由于资金和技术问题曾一度停产整顿技改,经过一段时间的技术改造后,该公司于 2005 年成功改制并改名为塞诺达公司,开发了一系列拥有自主知识产权的深加工产品。2006 年通过 ISO9001 质量管理体系认证,开发出复合碳纤维导电母粒。成为目前国内唯一的一家专业从事于增强、耐磨、导电等领域的沥青基碳纤维生产的公司。

第二章 沥青基碳纤维的制造

2.1 碳纤维综述

2.1.1 碳和碳素材料

碳是一种非金属元素，位于元素周期表的第二 IVA 族。化学符号是 C，原子序数为 6，电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。碳元素的详细情况如表 2.1.1。

表 2.1.1 碳元素资料

碳元素资料			
元素原子量	12.01	质子数	6
原子序数	6	周期	2
原子体积	$4.58\text{cm}^3/\text{mol}$	原子半径	70 (67) pm
共价半径	77pm	范德华半径	170pm
氧化价	4, 3, 2	比热	710J/ (kg · K)
物质状态	固态	物理属性	反磁性
熔点	约 3727℃	沸点	约 4827℃
颜色和外表	(石墨) 黑色	单质密度	(石墨) $2.260\text{g}/\text{cm}^3$
	(金刚石) 无色		(金刚石) $3.513\text{g}/\text{cm}^3$

单质碳的物理和化学性质取决于它的晶体结构，外观、密度、熔点等各自不同。同素异形体包括石墨、金刚石等。

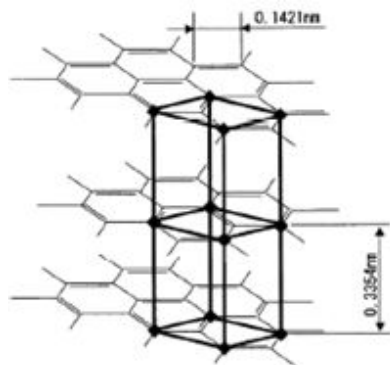


图 2.1.1 石墨晶体结构

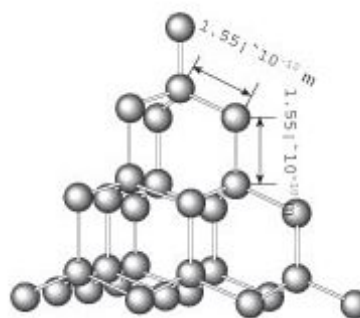


图 2.1.2 金刚石晶体结构

碳素材料是炭和石墨材料的统称。其中炭材料基本上是由非石墨质碳组成的材料，而石墨材料则基本上由石墨质碳组成的材料。其主要特征是轻量、多孔性、导电性、导热性、耐腐蚀性、润滑性、高温强度、耐热性、耐热冲击性、低热膨胀、低弹性、高纯度、可加工性等。按产品用途又可分为石墨电极类、炭块类、电炭类、石墨热交换器类、碳素纤维类等。

其中用于制成碳素纤维的碳素具有四种结构：

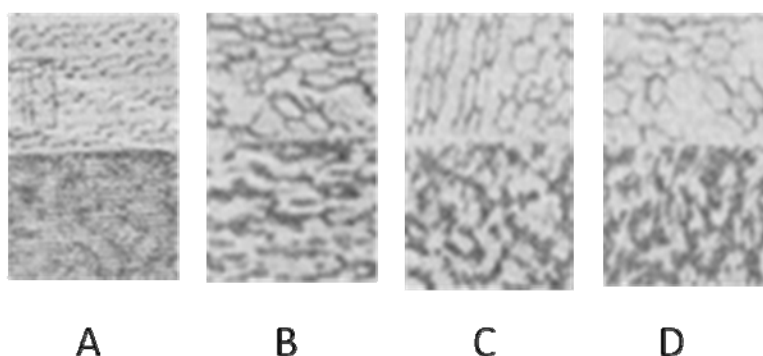


图 2.1.3 碳素的四种结构

其中，A 和 B 属于定向性结构，A 层状结构，沿纤维方向平行排列可制成高模量碳纤维；B 沿纤维轴方向平行排列可制成高强度碳纤维。

C 和 D 属于无定向性结构，C 称为低模量石墨制品，D 称为低模量碳制品。

定向性取决于原料的特征和碳化初期的条件，而平面的大小和三维结构的密度及规整性取决于最终处理温度。

2.1.2 碳纤维的分类

从力学性能来看，形成了高模量，高强度和低模量三种类型的碳纤维。主要又可分为两大类，即低性能的（通用性）与高性能碳纤维，各项参数如表 2.1.2。所采用的是日本碳素纤维公司的产品。

表 2.1.2 碳纤维的分类

分类	特性	抗拉强度 (kgf/mm ²)	弹性模量 (kgf/mm ²)	直径 μm	密度 (g/cm ³)
高性能 碳纤维 (HP)	中模纤维（碳质）	300	20000	6	1.74
	高模纤维（碳质）	280	23000	7	1.75
	高模纤维（石墨质）	200	38000	5	1.78
低性能 碳纤维 (GP)	耐火纤维	27	400	11	1.5
	碳质纤维	120	4800	9	1.7
	石墨纤维	100	10000	8	1.8

从原材料而言，碳纤维可以分为三类，即人造丝、聚丙烯腈（PAN）纤维和沥青纤维。人造丝碳纤维有一特点：碱金属含量低，只有几十 ppm，可作为耐烧蚀材料。人造丝系碳纤维是最早实现工业化生产，最早商品化的碳纤维“Thornel-25”就是美国联合碳化公司用人造丝生产的，属于低性能产品。之后，该公司又研究高强度和高模量的产品。但是，由于碳化吸收率低，工艺条件苛刻，

产品综合性能指标欠缺，无竞争力，属于逐步收缩状态。目前碳纤维的生产主要集中在聚丙烯腈（PAN）基纤维和沥青基纤维。



图 2.1.4 东邦公司 PAN 基碳纤维制品



图 2.1.5 吴羽公司沥青基碳纤维制品

2.1.3 沥青基碳纤维的优势

目前，无论是产量还是产品性能，PAN 基碳纤维在世界范围都占据一定的优势。但是沥青的成本低，含碳量高，含杂原子少和碳化吸收率高。沥青的碳化吸收率约为 80%，而 PAN 仅为 40~50%，沥青纤维的石墨化程度也高于 PAN 纤维，转化为石墨化结构所需要的能量也比 PAN 基的少。沥青基碳纤维的主要优点总结如下：

（1）原料来源丰富，资源利用合理。用来生产碳纤维的沥青可以是煤焦油沥青和石油沥青。它们是煤炭，冶金和石油工业的副产品，而不是衣料用的 PAN 纤维；

（2）碳化吸收率高。人造丝、PAN 纤维和沥青纤维都是有机纤维，它们经过氧化、碳化和石墨化处理转化为无机碳纤维或者石墨纤维。除去一切非碳原子，使碳含量高达 95~99%。沥青的含碳量高，碳化吸收率高，适宜制造碳纤维；

（3）成本低。用沥青制得碳纤维的成本可能是 PAN 系的三分之一；

（4）不牵伸。PAN 纤维在预氧化、碳化和石墨化过程中需要施加张力牵伸，中间相沥青纤维则不需要，这可使设备简化，操作方便，有利于稳定生产；

（5）易石墨化。在 2200~2300℃处理的沥青纤维结构相当于在 3000℃处理的 PAN 纤维结构；

（6）产品模量高。经石墨化处理的沥青纤维的择优取向参数（FWHM）可达 5 度。

日本石墨纤维公司的成本核算，两种碳纤维的生产成本如表 2.1.3。

表 2.1.3 PAN 基与沥青基碳纤维生产成本

项目	PAN 石墨纤维的成本	沥青基石墨纤维成本
产量 (公斤)	500	5,000
劳力	11,250	27,500
原料	4,250	5,000
能源	750	1,750
蒸汽和水	250	250
消耗品	2,250	1,750
总生产能力的操作变动费	18,750	36,250
行政管理和工资	750	2,500
折旧费 (十年)	4,075	10,250
建设费	500	1,750
研发和发展费	2,000	2,000
所有项目杂费	1,875	2,000
利润	6,250	15,375
总计	34,200	70,125
成本(马克/公斤)	68	14

我国是世界上最大的焦炭生产国，年产煤焦油近 500 万吨，每年可得可纺沥青上百万吨。随着我们石油工业的发展，每年的乙烯焦油产量也不少于几十万吨。由于这些沥青价格比较低，再加上乙烯焦油又具有低硫（0.5%~0.7%）、低灰分（<0.01%）等特点，既为低硫碳纤维的生产创造了条件，又可减轻设备的腐蚀。自 1993 年鞍山东亚碳纤维有限公司从美国引进的 200t/a 通用级碳纤维装置和 20t/a 活性炭纤维装置以来，已生产沥青碳纤维近百吨，全部销往美国五大公司，主要用于航天、汽车和其他工业的密封和摩擦材料。甚至有一部分学者认为，未来的五至十年间，PAN 基碳纤维将逐渐被沥青基碳纤维取代。因此，对于沥青基碳纤维制造的每个工艺流程的研究是十分可行，并具有实际经济效益的。

2.1.4 沥青基碳纤维制造的基本流程

主流的制造沥青的流程是通过对石油或煤渣油的提炼，得到沥青和喹啉等不溶物杂质。然后通过加热溶解以及过滤，去除不溶物，得到的滤液经过减压蒸馏从而获得提炼的沥青以及溶剂喹啉。溶剂喹啉可以回用，而提纯沥青进行搅拌，于 350~400℃氮气环境下，发生热聚合反应得到中间相沥青。对中间相沥青进行熔融纺丝获得沥青纤维。然后经过氧化稳定处理（不熔化处理）后，进一步获

得热稳定的沥青基纤维。此后，在惰性气体气氛下，于 1000~2000℃进行 0.5~30 分钟时间的碳化反应，可以得到通用性低模量的碳纤维。如果接着升温至 2500~3000℃进行石墨化反应几十秒，便可以得到高纯度的石墨碳纤维。大致流程如图 2.1.6 所示。

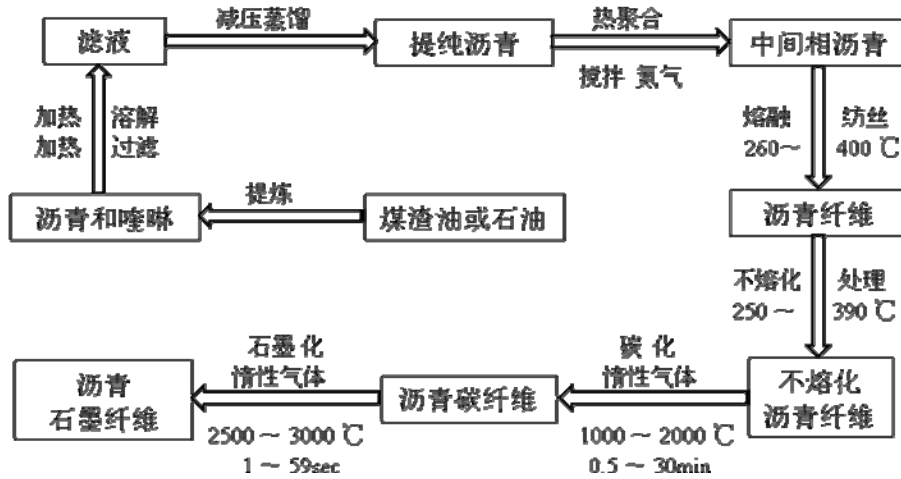


图 2.1.6 沥青基碳纤维制造流程图

2.2 原料沥青

1963 年，由日本群馬大学大谷杉郎教授提出的专利，叙述了对有机物进行热处理再以其熔融状态作为原料，进行纺丝，不融化以及碳化生产碳纤维的工艺。由此，沥青基碳纤维的研发与工业生产拉开了序幕。

2.2.1 原料渣油

渣油是指原油经过减压蒸馏所得的残余油，原料渣油的选择必须符合以下特点：

- (1) 密度：大于 1g/cm^3 ；
- (2) 粘度：尽可能低，便于输送和加工；
- (3) 沸程：必须适合特定的工艺，选择适合的沸点范围对中间相沥青尤为重要；
- (4) 含硫量：是影响产品质量的重要因素之一，同时对环境保护也有直接关系；
- (5) 杂质：如灰分、金属含量等，这些杂质必须极少，以保证产品的纯度；
- (6) 组成：作碳纤维产品原料的渣油芳烃含量要高，同时原生的非结晶物要少，甚至没有；
- (7) 原素组成：原料渣油含碳量要高，以保证碳纤维的产量。

表 2.2.1 几种渣油的性质

	热裂化渣油	高温裂解渣油	催化油浆	润滑油抽出油
密度 g/cm^3 20℃	0.9171	1.0840	1.0180	0.9855
粘度 mm^2/s 100℃	7.68	24.03	7.30	28.30
残炭	2.78	14.12	3.25	1.01
灰分	-	0.004	0.042	0.010
分子量	669	431	319	397

2.2.2 两种从渣油中提炼原料沥青的方案

方案 1：石油残渣，如减压渣油、低熔点的沥青或其它一些含有大量的不溶物且有较好的分子量分布和芳香度的原料 A，在亚临界或超临界的工艺条件下，经过溶剂

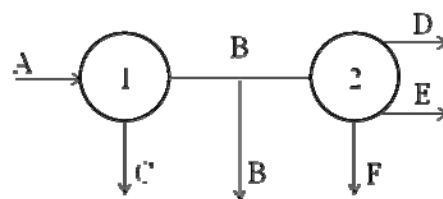


图 2.2.1 方案 1

(C₄—C₇) 抽提 (过程 1), 得到抽出物 C 以及抽余物 B。前者溶于异辛烷, 后者则集中了异辛烷不溶物。如果原料合适, 抽余物 B 则是一种适宜于生产碳纤维沥青的原料, 否则, 产品 B 则需经过过程 2 (液相热缩合脱除挥发组分) 的加热加工而得到可生产碳纤维的沥青 F, 其中 Doben 抽提过程是关键。D 为分馏油, E 为气体产品。

方案 2: 重裂解焦油 G 或者其它的一些合适原料, 经过过程 3 (分馏), 然后在亚临界或超临界的条件下, 经过抽提 (过程 1), 分出塔底渣油中的非期望组分, 如喹啉或甲苯不溶物。

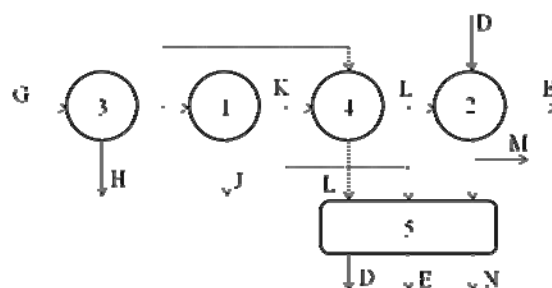


图 2.2.2 方案 2

为此目的, 可以采用过滤以及热化学

沉降方法等。抽出液 K 在液相中进行热缩聚, 得到热缩聚物 L 和高分子量的碳纤维原料沥青组分, 或者也可以在后续工艺中形成高分子沥青量组分的化合物 M。上述的组分再在液相热缩聚 (过程 2) 中除去挥发物, 然后, 再成膜条件下 (过程 5, 液相膜热缩合并脱除挥发组分), 最终得到适宜于生产碳纤维的原料沥青 N。根据所采用的原料油 G 的性质, 方案可以有所变动。

两种方案所制得的沥青纤维的性质如表 2.2.2。

表 2.2.2 两种方案制得的沥青碳纤维性质

项目	方案 1	方案 2
密度 kg/m ³	1185	1260
平均分子量	1300	540
元素组成 m%		
C	84.8	94.2
H	7.8	5.1
S	5.4	0.3
O+N	2.0	0.4
灰分 m%	0.5	0.2
残碳 m%	46.5	76.3
组成分析 m%		
喹啉不溶物	-	-
甲苯不溶物	1.2	37.5
异辛烷不溶物	18.3	2.5
软化点 °C	185	196

方案 1 的实施,是将其过程 1 和过程 2 与一个生产适宜渣油的炼油流程连接起来。采用方案 1 时,从减压渣油中获得的碳纤维沥青含硫较高,残碳含量较低,然而,可纺性很好,并且经过氧化和碳化后,可形成具有各相同性的沥青。再通过特殊处理,将得到的沥青压模和部分气化,可以生产出吸附能力有很大改进的碳吸附材料。

方案 2 可以单独成立也可与蒸汽裂解、热裂化、减粘、焦化、催化裂化或则加氢裂化装置连接,这样的联合,从能源的消耗和资源的利用上都是有利的。方案 2 从重质裂解焦油生产的沥青含硫低,残碳含量高,可以被应用于生产具有各相同性的沥青和具有很好纺丝特性的中间相沥青。

2.2.3 原料沥青的性质要求

工业沥青是指多核缩合芳烃(分子量为 400~600)的混合物,包括 PVC 沥青、煤焦油沥青和石油沥青等。一般含有不同量的游离炭和炭黑等固体杂质,对生产高性能碳纤维是极其有害。因为它们是活性中心,有利于间相小球的初生,有碍于它们的聚结和成长,而且易堵塞纺丝孔,造成断丝,影响连续生产。当沥青加热到 350℃以上时,脱氢缩合,生成大平面分子,在一个平面内有 20 个左右的缩合环,平均分子量为 1000 左右。当大分子数目达到一定数量时,就聚集成向列液晶。一般在 350~450℃,开始产生光学各相异性的中间相小球体,然后随着小球的长大熔并,最终形成中间相发达的组织,整体表现为各相异性。这个阶段显示光学导向性的所谓中间相沥青进行纺丝,则形成纤维轴方向,选择优定向的沥青纤维。

原料沥青的要求:在制取沥青碳纤维的过程中,最终能否得到碳纤维,关键取决于原料纺丝沥青。对于纺丝沥青的要求是具有充分的可纺性,以利于用工业的大批量生产方式进行纺丝,而沥青的流变性取决于分子的结构、平均分子量的大小以及分子量分布等。纺得的沥青丝具有易氧化的性能,在氧化时是通过化学反应来达到的,所以要求纺丝沥青有一定的化学反应性。碳化时要考虑碳化性能和碳收率,所以必须对原料进行适当处理,调整其化学组成和结构。因此,希望沥青中的中间相含量在 40~65%(重量)之间,其中,中间相有 20~40%的分子的分子量大于 4000,4000 以下的数均分子为 1400~2800,母液有 10-16%的分子的分子量小于 600,600 以上数均分子量为 800~1200。主要关键性质归纳

如下:

1 易可纺

沥青纤维的丝径在 $20\mu\text{m}$ 以下, 纺丝速度大于 $500\text{M}/\text{min}$ 的条件下, 纺丝沥青纤维不发生分解, 低温下不粘结, 使后处理能保持纤维的形状。纺丝沥青有承受稳定的拉伸操作所要求的变形能力, 一般认为, 纺丝流体在拉伸流动中丝的破坏取决于拉伸条件和流体的流变性能。因此, 对于一定的纺丝沥青可纺性好坏是有条件的, 最佳可纺性与一定的纺丝粘度和纺丝速度相对应。

2 易氧化

- (1) 不熔性: 沥青丝本身在氧化过程中保持原来的形状, 无熔融现象。
- (2) 不粘性: 沥青丝之间不发生粘结。
- (3) 可绕性: 不熔化过的沥青丝具有良好的柔性。
- (4) 完整性: 经不熔化处理的沥青丝无宏观缺陷。

3 易碳化

碳化吸收率高, 热稳定性好。表现在纺丝沥青性质上为:

- (1) 喹啉不溶物 (QI) 不超过 1.5%, 保证纺丝速度。
- (2) 软化点在 220°C 以上, 保证氧化性。
- (3) C/C+H (重量比) 在 92% 以上, 保证碳化性。

表 2.2.3 两种纺丝沥青的性质

	高温裂解制乙烯渣油纺丝沥青	美国 Ashland 石油公司沥青
密度 20°C , g/cm^3	1.251	1.270
软化点 $^{\circ}\text{C}$	232	221
QI %	2.13	0.4
灰分 Wt %	0.03	0.05
C/C+H Wt %	94.8	95
纤维性能:		
纤维直径 μm	11.7	10
纤维强度 kg/mm^2	70.0	70.3
伸长率 %	0.63	1.4

2.2.4 各种沥青的调制

(1) PVC 沥青

PVC 沥青聚氯乙烯 (PVC) 粉末在氮气的保护下慢慢加热, 160°C 逐渐软化开始变色, $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 变为暗色成为黏稠的液体, 温度再高则转化为黑色。在

400℃氮气中加热 30min，可得到 PVC 沥青，沥青的收率为 29%。当 H/C 原子比为 0.80~0.82，含碳量为 92.1%~93.0% 时，软化点为 180~200℃时，用偏光显微镜观察，是各向同性，最适于纺丝。其分子式为 C₆₄H₅₆，平均分子结构式如图 2.2.3 所示。

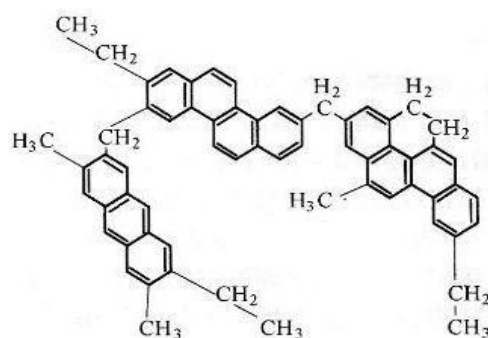


图 2.2.3 PVC 沥青平均结构式

(2) 煤焦油沥青

煤焦油沥青用溶剂抽提法来除去沥青中的杂质。例如，用氯仿抽提，在可溶分中加入 5% 的四甲基秋兰姆焦硫酸盐 (TMTD)，然后在 150~200℃ 温度下处理 6 小时，可得到 TMTD 沥青。将这种沥青减压 ($\times 110^{-2}$ mmHg)，在 300℃ 热处理 2 小时 (作用是加速热脱氢反应和缩聚反应，同时除去其中低分子量化合物。) 即可得到可纺性很好的沥青。反

之，如果沥青的分子量太大，可加入增塑剂来降低其粘度。此外，再煤焦油沥青中加入烃类聚合物，也可以改善其可纺性和提高碳纤维

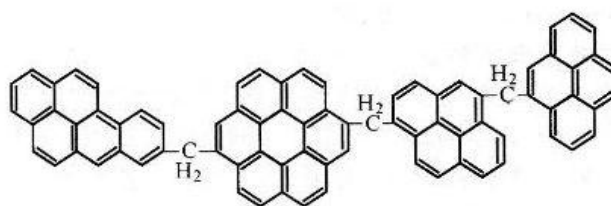


图 2.2.4 煤焦油沥青平均结构式

的质量。溶剂抽提煤的可溶组分也可以进行纺丝和制取碳纤维。加入 TMTD 后，沥青平均分子量大大增加，H / C 原子比较小，成为只含少量甲基侧链的缩合型稠环芳烃，实验式为 C₇₉H₆，平均分子结构式如图 2.2.4 所示。

(3) 石油沥青

地沥青、石脑油裂解沥青和石油油灰等都用来制造碳纤维。吹制地沥青，虽能可直接纺丝，但纺出的纤维不能通过氧化处理使之不熔化，因此还需要进行预先加工处理和调制。目的是除去其中低沸点馏分，改变其组成及平均分子量。

将吹制地沥青在氮气鼓泡下于 380℃ 蒸馏 1 小时，收率 71%。所得于馏残留物，其 C/H 原子比降至 1.16。然后再在减压 ($\times 10^{-3}$ mmHg) 下于 260~360℃ 蒸馏即可得到适于纺制炭丝的沥青。实验发现沥青的 H/C 原子比为 1.06~1.09，碳含

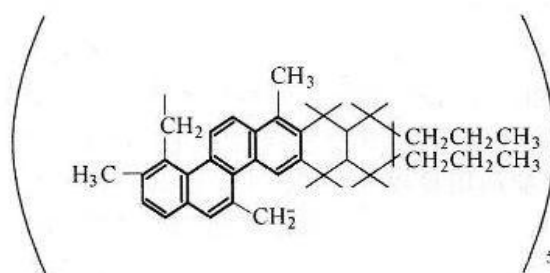


图 2.2.5 石油沥青平均结构式

量为 91.6%~91.9%，分子量为 1000~1200 时，纺丝性能为最好。这种沥青的实验式为(C₃₆H₄₂)₅，其平均分子结构式如图 2.2.5 所示。

2.2.5 中间相沥青

许多物质在液、固相相互转化过程中会经过一种中间状态：即具有液相的流动性，又具有固相的各相异性，称之为液晶或中间相。在沥青缩合成焦炭过程中，如果控制一定的反应条件，会产生这样一种中间状态，即液体的，但又是各相异性的状态，称之为中间相沥青。

中间相沥青是以大体呈圆盘状的多环缩合环构成的基本单位，是一种光学各相异性的晶体。中间相沥青母液中的形成经历了生成、成长、融并几个步骤。渣油或沥青都是一种复杂的胶体溶液，校核由沥青质、重胶质等大分子芳烃组成，由胶核向外，分子量依次降低，小分子烃类构成胶体溶液连续相。在缩合过程中，一部分胶质和芳烃缩合成大分子量的沥青质或重胶质，原有的胶体溶液的平衡被破坏，根据分子相似相溶原理，这些裸露的校核倾向于聚集在一起形成更大的分子。大分子芳烃在溶液中倾向于取小球状，而内部则是类石墨结构，称这种小球体为中间相小球体。小球体相互碰撞并形成更大的球体，这就是中间相小球体的成长过程。当小球体的表面积增大，表面张力大于层间应力时，就会发生球体的变形，变形的中间相进一步聚集在一起，这就是融并过程。如果小球体来不及长大，也就是说来不及有序地排列其晶格，而是无序地随机地结合在一起，表现在宏观上，就是各向同性，由此得到的沥青就是各向同性沥青。

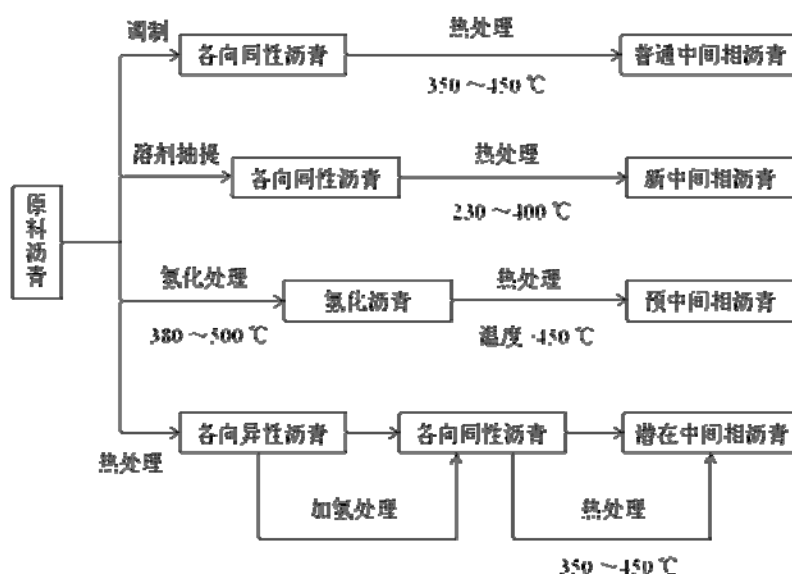


图 2.2.6 四种中间相沥青的调制图

中间相沥青又分为普通中间相沥青、新中间相沥青、预中间相沥青和潜在中间相沥青。其中后两种沥青又统称为拟中间相沥青，如图 2.2.6 所示。

1 普通中间相沥青

原料油在一定条件下热缩合可得到普通中间相沥青。热缩合一般在惰性气氛中进行，温度不超过 480℃，一般这种沥青的软化点高、均匀性较差、热稳定性差、不易纺丝。

美国飞利浦公司以金属氧化物或金属有机盐为催化剂，对沥青原料进行热处理制备中间相沥青。该方法可以明显提高中间相沥青的收率，碳纤维强度大幅度提高，但是模量略有降低。以此中间相沥青制备的碳纤维，其抗拉强度达 421.7kPa，比通常的处理方法高 50%左右。

日本三菱石油公司用芳烃化合物与沥青原料共同进行热处理，制备的中间相沥青比较均匀，软化点低，喹啉不溶物含量低，分子结构好，可顺利纺丝。

日本鹿岛石油公司用载气（低分子烃类）除去沥青中可挥发组分，或结合高效搅拌，提高热处理效率。这样使芳烃分子沿气流方向排列，有利于中间相小球体的融并，有利于调节分子量的分布。

美国大陆石油公司将沥青原料热裂化后进行高压沉降分离，这样可以减少或者完全阻止沸腾，可防止中间相沥青粘度上升，为纺丝和后处理创造条件。

2 新中间相沥青

在各向同性沥青中包含有能转变成中间相的母体组分，这种组分就是新中间相，新中间相经过热处理制得的中间相沥青称为新中间相沥青。新中间相沥青的制备工艺一般是：先用适当的溶剂将新中间相从各向同性沥青中分离出来，再进行热处理得到新中间相沥青。该工艺可大大降低沥青失重，中间相含量高，可纺性好。

美国埃克森公司在热处理之前用苯或甲苯对原料进行溶剂抽提，将抽提不溶物进行热处理，这样可使沥青失重由 30%降至 3%以下，可得到高质量中间相沥青。

日本石油公司采用热处理与二级溶剂抽提相结合产生中间相沥青。第一次采用溶解系数为 7.4~9.0 的溶剂，第二次采用溶解系数为 9.2~11.0 的溶剂，以此中间相沥青生产的碳纤维，抗拉强度为 382.5kPa，弹性模量为 52.96MPa。

3 预中间相沥青

预中间相沥青是由日本工业技术院九州工业技术试验所开发研制的。一般通过以下两步形成：沥青原料先进性加氢处理（直接加氢或者用供氢溶剂进行氢化处理），氢化沥青再经短暂的高热处理，严格控制热处理和加氢条件，即可得到预中间相沥青。预中间相沥青有较好的流动性和可纺性，加氢处理可用授氢剂或直接加氢。

这种方法的典型实例是把煤系沥青和四氢喹啉的混合物（THQ 的浓度为 86.7%）以 2:5 的比例装入高压釜中，用氦气置换内部空气后密封，以平均 3℃/min 的升温速度加热到 450℃，恒温 10 分钟，然后冷却到室温进行减压过滤，滤液在压力为 10mmHg，液温为 210℃下蒸馏，由此得到去除四氢喹啉的沥青 A。若以 400℃处理 30 分钟，其它过程全部同前，则得到沥青 B。相关性状示于表 2.2.4。

表 2.2.4 两种预中间相沥青的性状

	软化点 (°C)	固定碳含量 (Wt%)	苯不溶物 (Wt%)	喹啉不溶物 (Wt%)
煤沥青	78	62.2	25.6	4.1
沥青 A	29	34.9	5.0	0
沥青 B	41	44.5	5.1	0

4 潜在中间相沥青

潜在中间相沥青使日本富士标准研究公司开发研制的。将原料沥青经过第一段加热处理（温度为 400℃，加热时间为 2 小时）形成中间相后，进行加氢（高压直接加氢或 Benksor 还原加氢），加氢后中间相消失，接着在 350~400℃条件下，进行第二段热处理，形成潜在中间相沥青。

潜在中间相沥青的特点，（1）具有中间相成分的多环核骨架；（2）具有潜在的取向性，在外力作用下，分子可按一定的方向排列和取向，有较高的抗拉强度；（3）流变性好；（4）软化点低；（5）喹啉不溶物含量低。

典型实例是将 FCC（流化催化裂化）所得到的各向同性沥青，在 420℃热处理得到中间相沥青，将此沥青研细，用 Benksor 还原法，在 95℃的温度下氢化，这时氢化沥青的喹啉不溶成分小于 0.4%，喹啉可溶而苯不可溶成分为 36.5%，苯可溶成分为 63%，实质上是一种不含喹啉不溶成分的单一相沥青。再将此沥青在惰性气流中加热至 400℃后，保持减压，去除微量低分子物，这时沥青中的喹啉不溶成分小于 0.3%，熔点 240℃，热稳定性良好，在 350℃加热 3 小时，也不发生结构变化，通过后续加工处理即能得到高性能的碳纤维和石墨纤维。

各向同性也称为均质性，即物理性质不随量度方向变化的特性，沿物体不同方向所测得的性能显示出同样的数值。各相异性指沿晶格的不同方向，原子排列的周期性和疏密程度不尽相同，由此导致晶体在不同方向的物理化学特性不同。对各向同性沥青进行热处理，通过偏光显微镜可以看到各相异性化反应如图 2.2.7 所示。

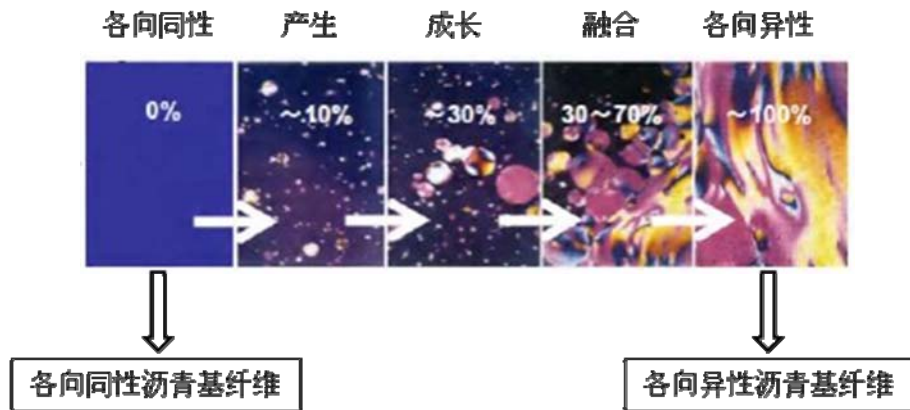


图 2.2.7 各相异性反应变化图

各向同性与各相异性沥青分别经过后续处理可制得相应的石墨纤维，如图 2.2.8 所示。中间相沥青碳纤维横截面高分辨条纹如图 2.2.9 所示。

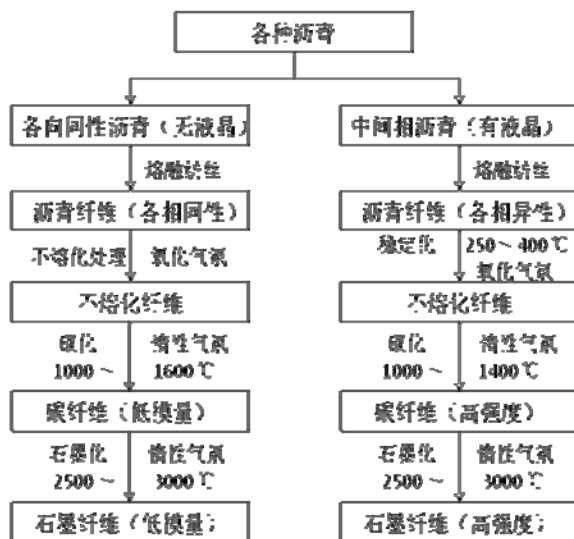


图 2.2.8 两种沥青后续处理工艺流程图

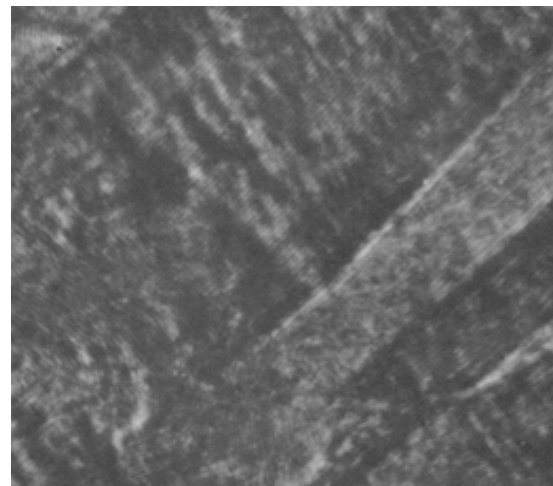


图 2.2.9 中间相沥青碳纤维横截面图

2.3 纺丝

纺丝又称化学纤维成形，是指将某些高分子化合物制成胶体或熔化成熔体后由喷丝头细孔压出成形的化学纤维过程。

中间相沥青的纺丝是制取高性能碳纤维的关键技术之一，要制取高模量石墨纤维，沥青纤维中的分子沿纤维轴向排列是必不可少的。纺丝温度、压力、喷阻形状、吐出速度以及细化速度等都是影响纺丝及其纤维结构的因素。

沥青碳纤维长丝的纺制过程，大体与合成纤维干纺丝过程相似，主要包括：纺丝沥青——热熔——脱泡——过滤——喷丝——集束——牵伸——上油——收丝——后处理。特别需要注意的情况如下：

- (1) 采用螺杆挤压熔纺法，要注意纺用沥青热解气体的及时排出；
- (2) 合理控制丝室气氛，以实现稳定纺丝；
- (3) 沥青单丝性脆，需要采用集束器；
- (4) 妥善进行丝束上油，可用聚硅氧油水溶液作为纺丝油剂；
- (5) 高度重视牵伸技术；
- (6) 严格控制分子取向，减少碳纤维丝结构缺陷。

沥青碳纤维纺丝技术，具有多种特殊功能，难度很大，其特殊性表现在：

- (1) 沥青纺丝粘温曲线很陡，喷丝板截面温度梯度对沥青原丝质量的影响比化纤大 1 至 2 个数量级，因此需要在喷丝板的结合；
- (2) 沥青碳纤维在纺丝过程中，对于各相异性沥青则需要考虑纤维方向的有序排列，即通过剪应力使平面型芳烃分子沿纤维轴方向及圆周方向进行有控制的有序排列；
- (3) 卷绕和集丝方式必须顾及预氧化的操作方案。

纺丝的温度和纺丝的速度要根据沥青的性质而定。不应超过缩聚的最高温度，一般为 250~400℃。熔融的沥青在纺丝设备里的停留时间也不宜太长，以防沥青变质。熔融沥青纺丝液的粘度一般为 30~150 泊，且在塑性流动态下纺丝。通过纺丝孔时的切变力和收丝时的牵伸力，促使沥青大分子沿纤维轴取向排列，可制得较高取向度的沥青纤维和碳纤维（如图 2.3.1）。碳氢流出物预热到，与空气中的氧发生反应，使其分子量增大，然后采用蒸馏装置，除去低沸点组分，软化点提高到 120~170℃，再通过挤压机 17 和纺丝 51 纺制成沥青长纤维。初纺

出的沥青纤维的直径为 $500\mu\text{m}$ 左右, 经过张力牵伸得收丝装置 19, 使纤维直径降至 $10\sim 15\mu\text{m}$, 同时, 用热空气吹纤维的表面, 可进一步除去纤维表面的低沸点组分, 氧与烃类分子反应形成不熔化层。

喷丝头的孔径、孔数以及纺丝速度应根据沥青的流变性能及要求来确定。纺丝在清洁的环境里进行, 叫“无尘”纺丝, 在不清洁或者一般环境里纺丝时, 微小的灰尘、杂质等包含在纤维内, 或粘附在纤维表面, 孔隙、裂纹等缺陷影响碳纤维的强度。当高温处理时, 它们或者挥发, 或者与碳反应, 或者残留在纤维, 形成各种缺陷。所以在条件允许的情况下, 尽可能地进行无尘纺丝。

初纺出的沥青纤维的强度只有 $100\text{kg}/\text{cm}^2$, 断裂伸长为 0.5% , 性能脆弱, 收集困难。因此可采用集束剂使其集束。集束剂可用水或表面活性剂水溶液。如果在集束剂中再加入糊剂聚乙烯醇、聚醋酸乙烯, 聚丙烯酸脂等效果要好。

控制纺丝条件至关重要, 这个过程决定了中间相分子的择优取向和内部结构, 在纺丝过程中, 中间相沥青被加热到数百度高温, 从喷丝孔中挤出后被牵伸并迅速冷却到常温。在牵引过程中形成具有一定取向度和内部结构的沥青纤维。影响沥青纤维微观结构的因素很多, 如纺丝温度、压力、喷丝板孔径、熔纺釜中热沥青的流动状况、卷取速度等。由于不同的纺丝条件还会使沥青纤维和碳纤维呈现不同的横截结构如图 2.3.2。A 为各向同性, B 为葱皮结构, C 为无轨小磁砖结构, D 为辐射型结构。

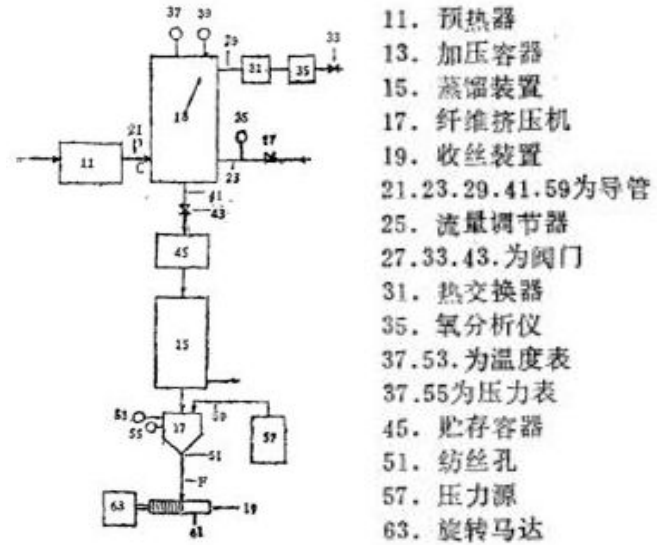


图 2.3.1 一种沥青基纺丝装置图

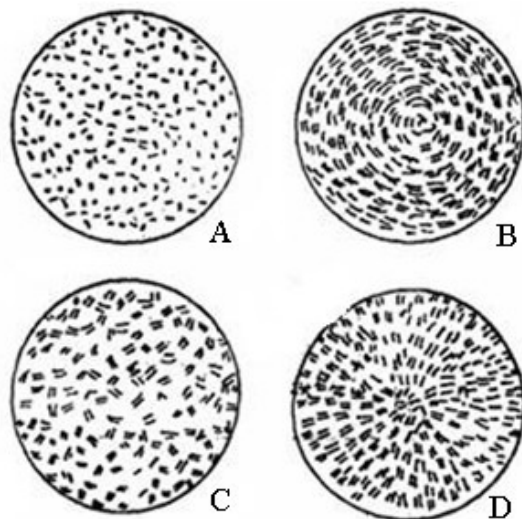


图 2.3.2 四种沥青基纤维横截面图

几种纺丝技术介绍:

(1) 涡流法

涡流法纺丝技术是日本板销子公司玻璃纤维生产技术的延伸,并为日本多那哥公司所发展。目前已建 50t/a 煤沥青碳纤维工业装置,生产通用级碳纤维,产品商品名为“Dona Carbo”纤维直径为 2~20 μm ,抗拉强度 78~118 kg/mm^2 ,伸长度超过 2%,该法成本比离心法低 20~30%。

(2) 熔喷法

该法主要特点是设备简单,碳纤维直径为 2~20 μm ,且有可调性,可纺制短纤维和长丝。可纺沥青经熔融和挤压后,由定量泵送入喷丝装置,热空气与沥青同向进入喷丝头,将沥青拉成生丝。生丝靠重力下垂时由空气进行自然冷却,再压缩空气的疏导下,在网状运送机上形成散毯纤维。

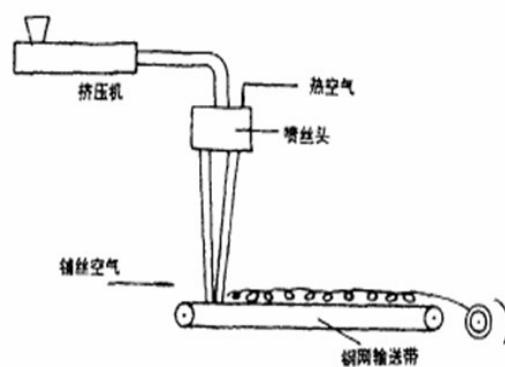


图 2.3.3 纺丝熔喷装置图

国外熔喷法已实现工业化。日本贝多卡公司用熔喷法纺制通用级碳纤维和中间相长丝,美国精密产品公司熔喷法纺制沥青基超细碳纤维,长丝细度为 2 μm 。中国北京合成纤维试验厂研究所正在开发用熔喷法纺丝制碳纤维的纺丝技术。

(3) 离心法

日本吴羽公司首先用离心法纺制沥青碳纤维,采用 128 个喷丝孔的离心纺丝机进行中间相沥青纺丝。中国烟台材料研究所采用离心法纺制石油沥青碳纤维。

(4) 熔融法

通常用溶纺法纺制中间相沥青长丝。进料方式有气压式,适用于小型试验装置;螺杆挤压式,适用于大工业生产。沥青经螺旋挤压机和计量泵将熔融沥青送入纺丝装置,并用空气冷却生丝,再将丝束缠绕在线轴上或缠绕成毛条。采用螺杆挤压式熔纺法,加热快速均匀,剪切速率,纺丝温度和工作压力均可得到有效控制,能得到较大工作压力。美国联合碳公司,日本吴羽公司等许多厂均采用螺杆挤压熔纺法进行纺丝。

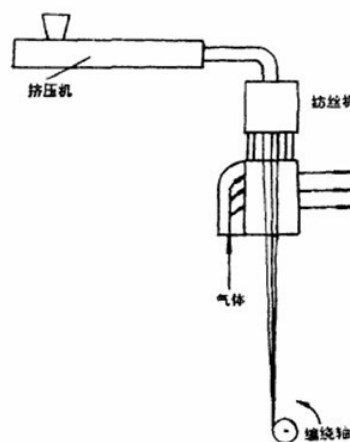


图 2.3.4 熔融法纺丝装置图

2.4 氧化稳定化处理（不熔化处理）

沥青纤维一般不能直接在高温下碳化，否则会发生溶化而失去纤维形状。在碳化之前，要进行氧化稳定化处理，即不熔化处理，使其纤维表面层由热塑性转化为热固性，从而可经得起高温碳化和石墨化。

沥青纤维的热分析：如图 2.4.1 所示，沥青纤维在不熔化处理过程中经历了几个过程：

(1) 微量水分的去除，TG 曲线上的纤维在增重之前有约 1% 的失重，为沥青纤维的表面结合微量水分所致；

(2) 经失重后，沥青纤维在热氧条件下发生氧化而增重，增重率为 4% 左右。DSC 曲线上出现放热峰，这时主要为沥青缩合多核多环芳烃结构中的次甲基与氧结合羰基化，表现为沥青纤维的增重；

(3) 超过 420℃ 后，沥青纤维发生热氧裂解，TG 曲线突然下降，其相对应的 DTA 曲线为结构变化导致产生放热峰。这是由于高温剧烈氧化反应，同时因发热致使纤维局部过热，发生裂解反应，纤维粘联、熔断，最后纤维结成块状。

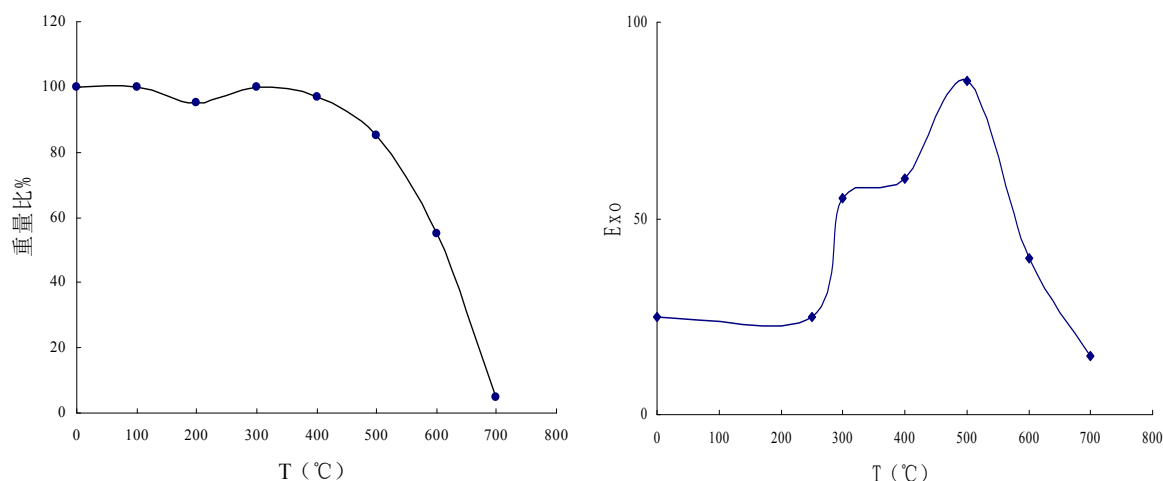


图 2.4.1 TG 与 DTA 曲线图

不熔化处理过程可采用气相氧化，液相氧化或混合氧化的方法。气相氧化可用空气，臭氧、 SO_3 、 NO 和 NO_2 以及氯气；液相氧化可用 H_2O_2 、 HCl 、 HNO_3 等的水溶液，也可以混合使用。

气相氧化时，由于氧和臭氧的作用，使得沥青分子之间发生缩合和交联，使其熔点提高，不溶于有机溶剂。例如，未经不熔化处理的沥青碳纤维溶于氯仿，

但是在 70℃用臭氧处理后，表层不再溶于氯仿，未反应的芯部仍溶；如果再空气中进一步进行氧化处理（260~280℃），不溶成份增加，最后生成完全不溶物。在空气中的氧化温度比较高，主要是侧链氧化生成含氧基团，然后它们之间脱水 and 缩合，生成不溶物。

液相氧化时，中间相沥青初生纤维在含氧气氛或浸渍于强氧化性液体（双氧水、盐酸或者硝酸的水溶液）中在 300℃左右进行热处理而完成的。经过氧化处理，初生纤维中的分子量较小的沥青分子将通过氧而联接起来从而使分子量显著加大，进而有效地避免后续的碳化石墨化处理时纤维的变形与粘结。初生纤维氧化处理时温度是最关键的因素。有些已经过氧化处理的纤维在碳化时仍然会发生相互粘结，很可能是由于这种位于纤维中心区域的未能氧化的组分扩散到纤维表面所致。氧化处理时应尽量提高温度，使纤维进行完全的氧化稳定化。当然，氧化稳度也并非越高越好，因为温度太高，初生纤维将发生解取向以致影响最终碳纤维的力学性能。更为重要的是，温度太高时，出生纤维的氧化主要是受氧气扩散速率控制，若温度低于初生纤维的软化点，则可使其转变为氧化反应控制，并能有效地改善氧化均匀性。除去温度因素外，中间相沥青原料的种类对氧化处理也会产生影响，不同的中间相沥青具有不同的吸氧速率。此外，恒温时间、升温速度和氧通量也是影响沥青纤维不溶化处理的因素。

以沥青不溶化反应的纤维增重率作为反应程度，反应温度与增重的关系如图 2.4.2 所示。沥青纤维在氧化气氛中的反应随温度升高而增大，增重率呈指数形式增加，增重率达 12% 左右后，呈抛物线型下降，其规律符合阿累尼乌斯方程 $k=A\exp(-E/RT)$ 。反应速度常数 k 随温度提高而增大。根据上述研究，反应起始为沥青纤维的氧化脱氢、脱水和 CO_2 缩聚交联反

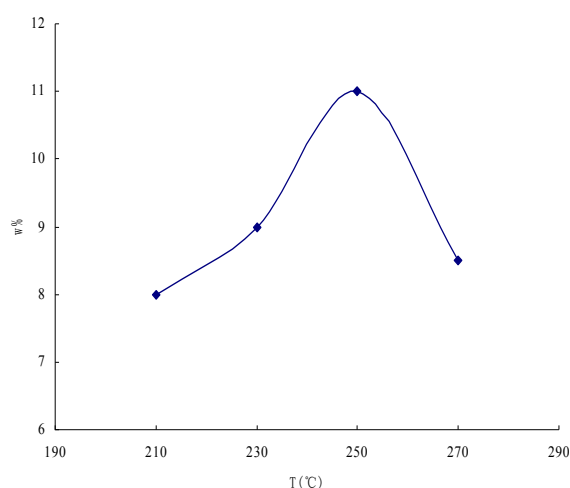


图 2.4.2 反应温度与增重率曲线图

应。250℃以前，增重率随着温度的上升而升高，沥青纤维脱氢、氧化；250℃以后纤维脱水，缩聚交联，温度过高脱水，缩聚反应速度大于氧化增重速率，增重率必然下降。

随不熔化反应时间的延长, 沥青纤维反应增重规律如图 2.4.3 所示。沥青纤维不熔化反应增重是稠环侧链烷烃上碳的活性位上的氢氧反应, 形成芳环间生成碳氧联接的分子网络结构, 不熔化反应随不熔化恒温时间的延长, 增重率呈上升趋势。增重与恒温时间关系曲线的斜率略有减小, 反映了纤维固-气两相不熔化反应的特征, 反应由纤维表层向芯层分子延伸, 随时间延长, 高反应程度的表层将阻碍进一步芯层的氧化反应, 表现纤维增重略低于起始速度。

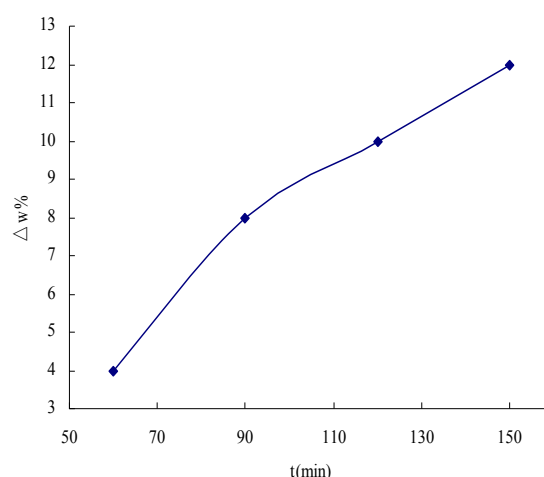


图 2.4.3 沥青纤维反应增重规律图

反应介质浓度即通氧量的大小直接影响不熔化反应程度。图 2.4.4 反应通氧量增大, 纤维增重率增加, 这是增大通氧量有利于氧向纤维内部扩散和反应的结果。超过 0.5l/min 后, 纤维增重呈下降趋势。通氧量过大, 沥青纤维氧结合脱水反应的可能性增大。

升温速率与纤维增重率的关系由图 2.4.5 所示。升温速度 10°C/min 为临界点, 随升温速度提高, 纤维增重率增大, 超过临界点后, 增重率下降。由于沥青纤维的氧化反应为放热反应, 其反应程度主要取决于反应温度和反应时间, 升温速度低, 延长了反应总时间, 但由于纤维在反应速度较低的低温段停留时间相对较长, 其氧化增重率不易提高。

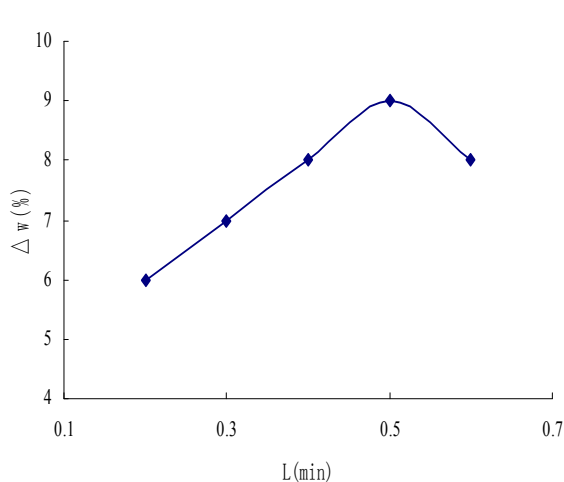


图 2.4.4 氧通量与时间规律图

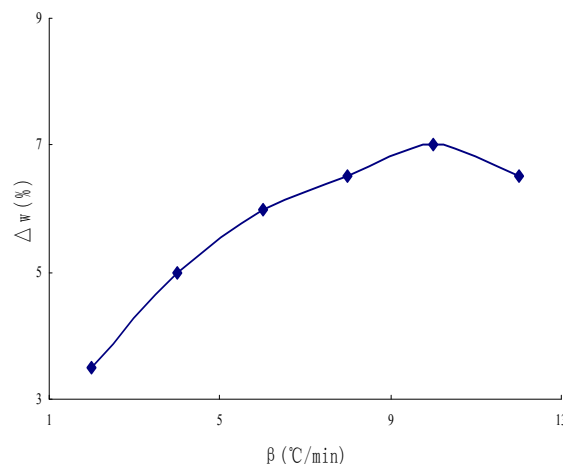


图 2.4.5 升温速率与纤维增重率关系图

2.5 碳化处理

碳化是一系列复杂的物理化学变化和结构转化的过程，是在惰性气体保护下发生热分解、热缩聚的过程。碳化目的是除去残留在氧化纤维中的杂原子 H、O、N 和 S，并发展层状结构，得到含碳量 95% 以上的碳纤维。碳化温度和时间一般为 300~1500℃ 和几分钟至 1 小时。碳化后纤维的收缩率，PAN 约为 60%，人造丝约为 20%，沥青基碳纤维则高达 80%，因此，沥青基碳纤维有可能达到更高的密度。

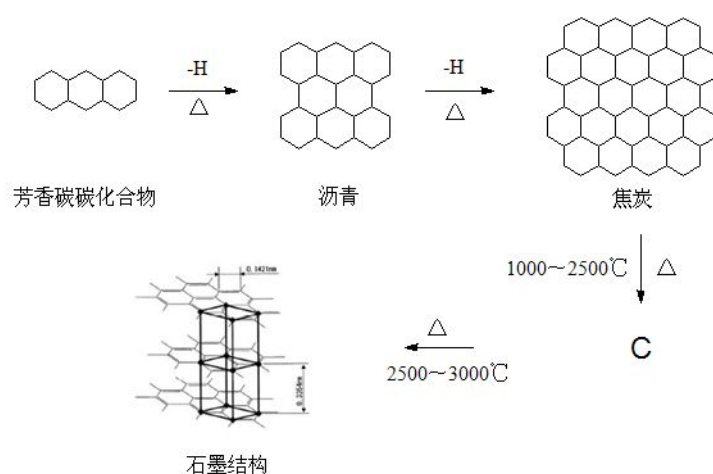


图 2.5.1 有机碳转化过程图

对于可石墨化的碳，如中间相沥青，在从有机物转变成碳和石墨的整个过程中，有一个最终导致大的六角形网络的稠环芳族增长的热力学推动力。开始阶段可以认为是脱氢缩聚，在那里分子失去氢同时结合形成较大的平面分子网。在进行到碳时，早已失去大部分的氢，固态改组和重结晶过程开始发生，同时，在平面和堆层两者的完善方面发生了逐步的改善，最后形成三维有序的 ABAB 叠层的石墨结构。

热分解和热缩聚反应相当复杂，从能量观点来看，这些反应和变化是向更稳定的体系进行。随着热处理温度的提高，芳环化合物是最稳定的结构，芳环数目越多结构越稳定。从化学键的离解能来看，碳-碳单键的离解能要比 C-H 键能要小，碳-碳单键首先断裂，转变为更稳定的双键，以及较大的共轭体系，并沿着增加芳环数目方向发展。一般认为，碳-碳单键的断裂是从 450~500℃ 开始的，芳环氢的断裂是从 500℃ 左右开始，700℃ 左右反应最激烈。这些反应正好发生

在低温碳化阶段（300~800℃），而在高温碳化阶段（1000~1500℃），主要发生缩聚反应，结构转化十分明显。换言之，低温碳化阶段发生的是以热分解反应为主，高温碳化阶段是以热缩聚反应为主。因此，低温碳化 and 高温碳化温度的工艺参数不同，以满足不同反应和结构与转化的要求。700℃左右是低温碳化 and 高温碳化的分界温度。实验数据表明，在700℃之前的低温碳化阶段，约有纤维重量（自重）的30%~40%被热解掉，取向度显著降低，是组成和结构发生变化的较大的温区。700℃之后，热分解产物大幅度下降，释放气体主要是缩合副产物 HCN 和 N₂，六角碳网平面得到迅速成长，取向度得到提高，最终生成乱层石墨结构。

碳化过程中发生的主要反应如下：

（1）氨（NH₃）的释放是端基亚氨基脱除和失活的结果。在不熔化过程中，亚氨基是环化过程中传质的结构基元，一旦以 NH₃ 释放就意味着失活而芳构化反应停止。

（2）H₂O 的脱除。700℃之前，释放出相当量的水主要是含氧基团发生分子间缩聚反应所致。

（3）CO 和 CO₂ 的释放。碳化过程释放出的 CO 和 CO₂ 可能与热解反应有关，即未被结合到梯形结构中的含氧基团被热解。

（4）HCN 的释放。在 1000℃之前，HCN 释放有两个高峰，一个是在 300~500℃之间，可能是未进入梯形结构的氰基进行热解的释放，另一个是在 700~1000℃之间，可能是因小的芳构化片之间缩聚的副产物。

（5）N₂ 的释放。1000℃之前氮以 NH₃ 和 HCN 脱除，使含氮量大幅度下降。释放一个 NH₃，只是含氮量减少，不影响含碳量；但是，脱除一个 HCN 分子，不仅含氮量减少，同时含碳量也随之减少。氮的脱除第三种形式是 N₂，在 900~1300℃是脱氮高峰区，是固相缩聚的副产物。

综上所述，在碳化过程中主要发生了热解反应、小芳构化分子之间的固相交联反应和固相缩聚反应；同时，伴随着非碳元素 O、H、N 等的逸走，使碳元素富集，生成六角碳网平面，最终生成纤维的乱层石墨结构。

2.6 石墨化处理

石墨化的目的是使纤维中的微晶体取向结构进一步趋于完善,并使各种性能大幅度提高。一般是在 2000~3000℃的氦气或者氮气中进行,在该过程中分子结构在原碳化基础上,进一步成类石墨的“乱层结构”。除碳以外的其他杂原子进一步气化而降至 1%以下,因此碳纯度较高,纤维模量、耐热性和导电性等随石墨化的提高而提高,而强度和伸长率有所下降。利用热活化将热力学不稳定的碳原子实现由乱层结构到石墨晶体结构的有序转化。因此,在石墨化过程中,要使用高温热处理对原子重排及结构转变提供能量。为了使难石墨化的碳材料的石墨化度得到提高,可以使用添加催化法。无论是无定型碳,还是二维乱层石墨以及三维有序石墨,石墨化过程中发生的一切变化都可以用德拜和谢乐提出的微晶成长理论予以解释。石墨化温度与石墨化度的关系如表 2.6.1 所示。

表 2.6.1 石墨化温度与石墨化度

石墨化温度	2000	2200	2400
d (002) (nm)	0.3410	0.3407	0.3393
	0.3467	0.3449	0.3434
Debye 温度 (K)	6700	6100	4300
石墨化度	0.35	0.39	0.55

处理温度对纤维对力学性能的影响如表 2.6.2 所示。中间相沥青初生纤维在后处理过程中,热处理温度对最终碳纤维的力学性能影响很大。一般而言,高温热处理有助于获得高抗张力学性能的碳纤维。应该指出,中间相沥青初生纤维的氧化稳度并非越高越好,若过高反而会导致最终的碳纤维的性能下降。

表 2.6.2 石墨化温度与碳纤维力学性能

石墨化温度℃	1800	2000	2200	2400	2800	3000
纤维含硫量 (wt%)	1.46	1.4	0.6	0.51	0.2	0.18
纤维横截面积 (μm^2)	360	410	480	500	500	440
纤维电阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{M}$)	9	10.5	9.4	9	7	5.2

处理温度对纤维对传导性能的影响如表 2.6.3 所示。较高的石墨化温度将有助于提高纤维的传导性。因为随着温度升高,纤维中的杂原子将去除得更彻底、纤维的石墨化结构将更完善,从而其传导性显著加强。

表 2.6.3 升温速率与碳纤维力学性能

升温速率 (°C/分)	20	60	100	∞
纤维含硫量 (wt%)	0.61	0.26	0.24	<0.2
纤维横截面积 (μm^2)	502	393	402	351
纤维电阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{M}$)	9.03	6.1	6.74	5.21

纤维的截面织构对最终石墨化纤维的结构也会产生影响。表 2.6.4 可见, 沿纤维轴向开口的存在对石墨化的重要性, 因为它可以消除石墨化处理过程中由晶粒生长产生的应变。

表 2.6.4 石墨化温度与石墨化度

参数	楔形	径向型	双织构型	同心园型
d (002) (nm)	0.3367	0.3385	0.338	0.3379
Lc (002) (nm)	49	24	27	27
La (110) (nm)	81	40	45	56
石墨化度	0.4	0.34	0.39	0.36

中间相沥青纤维在碳化石墨化过程中若条件控制不当, 则在纤维内部极易生成空隙、裂缝等缺点、甚至发生严重的变形和膨胀。这主要是由于纤维中所释放出的 CS_2 等气体造成。因此, 在纤维碳化过程中, 当温度升高到 950°C , 应适当降低残留气体的逸出速率。另外, 加大升温速率也有利于跳过不利的脱硫温区 ($1800\sim 2400^\circ\text{C}$), 以减轻脱硫过程给纤维带来的不利影响。当然, 石墨化是一个动力学过程, 需要一定的时间才能形成高度有序的石墨结构, 在高于 2500°C 的高温区停留较长时间或者适当低于升温速率对于消除脱硫过程中引起的应力并形成较大的石墨化区域都是十分必要的。