

国外建材工业概况
内部资料之六

无机纤维及其复合材料

WUJIXIANWEI JI QI FUHECAILIAO

陕西省工业陶瓷厂玻陶研究室
国家建委建筑材料科学研究院技术情报室

目 录

一、国外无机纤维的发展概况与趋势	1
(一)无机纤维的发展	1
(二)碳、硼纤维的发展现状和趋势	2
(三)各种无机纤维的特性比较	8
(四)影响无机纤维发展的因素	10
二、无机纤维的制法、性能和用途	13
(一)碳纤维	13
(二)硼纤维	28
(三)碳化硅纤维	32
(四)碳化硼纤维	33
(五)氮化硼纤维	34
(六)氧化锆纤维	36
(七)氧化铝纤维	39
(八)氧化铍纤维	39
(九)二硼化钛纤维	40
三、陶瓷晶须	43
(一)概述	43
(二)氧化铝晶须	44

(三)碳化硅晶须	48
(四)其他晶须	51
四、无机纤维(晶须)增强复合材料	53
(一)概述	53
(二)碳纤维复合材料	54
(三)硼纤维复合材料	59
(四)碳化硅纤维复合材料	64
(五)陶瓷晶须复合材料	65
(六)影响增强效果的因素	67
参考文献	72

一、国外无机纤维的发展概况与趋势

(一) 无机纤维的发展

现代科学技术的迅速发展，特别是宇宙航空、原子能、重型机械和化工等部门的迅速发展，对结构材料不断提出新的要求，促使材料科学与材料工业取得很大的发展。结构材料的主要发展目标是在提高材质性能的同时减轻材料的重量，以降低成本，提高效能。具体说，对工程结构材料的主要要求是“三高一低”，即强度高、弹性模量高、高温性能好和密度低。此外，对韧性、摩擦系数、抗腐蚀性、稳定性、电气性能和热工性能等也有种种特殊要求。朝着这一目标首先发展起来的是玻璃纤维及其复合材料——玻璃钢。从本世纪三十年代末以来，这种材料在应用上一直居于领先地位，其特点是成本低、轻质高强和加工性好，业已广泛地应用于各种技术领域。但是，玻璃纤维本身存在两个相当严重的缺点，即弹性模量小和在高温下强度陡然降低。因此，在使用上仍有很大的局限性，例如，在飞机上只适合制作二类构件^[62]。针对玻璃纤维的上述缺点，于本世纪六十年代研制成功了一批新的无机纤维及其复合材料，诸如：碳纤维及其复合材料、硼纤维及其复合材料、碳化硅纤维、氮化硼纤维、碳化硼纤维、氧化锆纤维、硼化钛纤维、氮化硅纤维、氧化铝纤维、氧化铝晶须、碳化硅晶须和纤维状多晶体等。

这些新材料的共同特点是弹性模量和高溫性能都比玻璃纖維好，在美国有“耐热纖維”或“耐热陶瓷纖維”之称^[88]。碳、硼等无机纖維及其复合材料的出現对于現代科学技术的发展必将显示深远的影响。碳、硼纖維及其复合材料的比抗拉强度（指抗拉强度与密度之比）和玻璃纖維者大体相同，而比弹性模量（指弹性模量与密度之比）則比后者高4~5倍，高溫性能也比后者好，并具备其它一些优异性能。当它們于六十年代中期相继走出實驗室后，立即見用于航空工程、宇宙工程和原子能工程，因此，有着广泛的发展前途。

英国科学技术遴选委员会在其致英国政府的报告中声称：“碳纖維增强的塑料、金属、陶瓷和玻璃的出現所赋予整个工程界的影响将超过已往任何新材料。”^[85]目前，碳、硼纖維及其复合材料在主要資本主义国家中业已达到工业生产水平。碳化硅纖維、氮化硼纖維和氧化鋁晶須等其它纖維材料在性能上均各具特点，也在迅速发展中。

（二）碳、硼纖維的发展现状和趋势

目前，碳、硼等无机纖維新材料在生产和应用上还处于发展阶段。大体說，碳纖維及其复合材料在美、英、日等国已建数以吨計的生产規模^[87]；硼纖維及其复合材料在美国的生产規模是数以吨計，法国也具一定規模^[19]。西德和苏联等国在无机纖維的研制方面虽有报道^[79,89,90]，但具体資料透露甚少。

1. 碳纖維

据估計，1969年世界碳纖維的总产量是100吨左右，主要集中于英、美、日三国^[6]。英国产碳纖維除自用外，还

銷售美国。近来，欧洲碳纤维市場的驟然兴起已引起英国的极大注意。据英刊估計，欧洲碳纤维的需求量将很快赶上美国^[56,88]。在玻璃纤维和玻璃纤维增强塑料的基础上，碳纤维及其复合材料的发展速度之快将超出常规的估計。

当前，国外碳纤维的研制工作着重于下述四个方面^[2]：

- (1) 发展高强度、高模量碳纤维的制品；
- (2) 探討碳纤维的微观构造和結晶理論；
- (3) 发展碳纤维增强的复合材料；
- (4) 实现工业化生产，降低产品成本。

目前，已有較多国家在不同程度上掌握了碳纤维生产技术。下面仅就美、英、日三国的情况进行簡要的介绍。

美 国

(1) 产量与品种：

美国对高模量碳纤维的研制工作开始于五十年代后期，首先获得成果的是联合碳公司（UGC），該公司于1964年以纤维素纤维为原料成功地制出了高强度、高模量碳纤维，商品名称叫做《Thornel 25》^[85]，经过不断发展，該商品现已具有25、40、50、100四个等級。继美国联合碳化物公司之后，美国金刚砂公司（Carborundum）、湯普森公司（HITCO）、国家碳公司（National Carbon）和 Great Lakes 公司等也先后从事碳纤维的生产，1969年产量約为10吨左右^[87]。

(2) 研制和应用碳纤维的特点：

①原料 主要采用纤维素系纤维。这种原料的优点是其材质与一般衣料相似，易于加工，料源广泛。同时，因受热不熔化，碳化处理也比较容易。但是，纤维素纤维含碳量低（約为45%），碳化效率很小（約为15~20%）。而且，氧

气等的大量挥发易于形成气孔，影响纤维性能。碳化时间很长，约为几十小时^[87]。

②工艺特点 在碳化的后一阶段，即石墨化阶段，需对纤维施加张力。在高温下（2000~3000°C）施加张力的目的是同时提高纤维的弹性模量和抗拉强度^[63]。高温下的张紧需要昂贵的设备，这是造成美国产碳纤维成本高的一个原因。

③应用 以宇宙工程，航空工程和军事工业为重点，所制的产品属高强度高模量型。“阿波罗”计划所用的土星火箭的喷嘴，是用碳纤维增强的酚醛树脂制做的^[61]。Northrop F-5机翼的一部分也采用了碳纤维复合材料，计划在1976年左右飞机的结构材料实现碳纤维化^[55]。

④趋势 美国自产的碳纤维远远满足不了本国需要，不得不从英国大量进口^[8]。另一方面，美国以纤维素为原料制做的碳纤维，在复合性能上也比英国以聚丙烯腈为原料制做的碳纤维差。因此，美国已将碳纤维的研制纳入国家预算^[86]，发展计划很大，预计到1975年年产量将为110吨左右，到1978年，碳纤维树脂复合材料的价格将低于许多金属和其他一些特殊材料^[54]。

英 国

（1）产量与品种：

英国开始对高强度高模量碳纤维的研制工作比美国稍晚，但发展很快。目前，在资本主义国家中，英国在碳纤维的材质性能占首位。作为英国碳纤维的代表是所谓《RAE碳纤维》。《RAE碳纤维》是柯他尔德公司和摩根耐特公司两家产品的统称，前者亦名《Grafil》，后者亦名《Modmor》，《Grafil》又分高强型（HT）和高模量型

(HM) 两种, 《Modmor》也分高强型 Type II 和高模量型 Type I。这两家公司生产碳纤维的方法都是以皇家飞机研究所 (RAE) 在1964年提出的方法为依据的。此外, 生产碳纤维及其制品的厂商还有罗斯-洛埃斯公司 (Rolls-Royce), 其树脂复合材料的商品名称叫做《Hyfil》; 弗召及尔-哈佛公司 (Fothergill and Harvey) 和帝国化学公司等。据悉, 英国帝国化学公司1971年的设备能力为年产100吨^[6]。

(2) 生产和应用碳纤维及其复合材料的特点:

①原料 以聚丙烯腈纤维为主。这种原料的优点是含碳率较高(约为68%), 碳化收率较大(约为40%)。特别是这种原料在低温碳化阶段通过施加张力的方法可以制取高强高模量碳纤维。较早期的文献曾认为长时间的氧化处理是这种原料的一大缺点, 但近来的研究表明, 在特殊气氛中, 聚丙烯腈的氧化处理和碳化处理时间可以大大的缩短, 不影响产品的性能^[78,93], 还可提高碳化收率(60%左右)^[94]。除聚丙烯腈外, 英国还对粘胶系纤维、木质素系纤维、呋喃醛和瀝青系纤维、石油泥浆系纤维、木质素-丙烯腈系纤维、聚乙烯醇缩甲醛和呋喃醛系纤维等原料纤维也进行了研究^[8]。

②工艺特点 在碳化的早期阶段, 即氧化处理阶段, 对纤维施加张力, 此时炉温在300°C以下。施加张力的目的是人为地限制纤维的自然收缩, 借以改善分子的取向排列, 最终导致高质量碳纤维的生成^[54]。显然, 低温加张力的设备费用比高温加张力者要低得多, 这是英国产碳纤维价格比美国低的一个根本原因。

③应用 以航空工程和原子能工程为主。碳纤维复合材料

料的应用实例是 Rolls-Royce 公司的 航空 发动机 RB211。RB211采用《Hybil》牌碳纤维增强塑料制做的叶片后，变成噪音低、涡轮推力大、空气动力效率高的轻质发动机。装设此种发动机的英国Lockheed Tri.Star 飞机性能非常优良^[54,85]。在飞机机翼等构件上碳纤维的应用也日渐增加。另外，英国还在原子能反应堆中应用碳纤维，并成功地用碳纤维制成了浓缩铀用的离心分离机^[6]。在大型旋转体上最典型的应用实例是130万瓩巨型汽轮发电机的转子护环^[67]。

④趋势 英国为保持自己在碳纤维生产上的霸主地位，于1969年3月英国下院科学技术特别委员会决定扩大碳纤维的生产规模，并将其研究工作纳入国家计划^[6]。仅宇宙工程专用的高弹性模量碳纤维一项，计划月产量就达40吨^[88]。

日 本

日本开始对碳纤维的研制也较早。在1961年日本的大阪工业试验所就研制成功了用聚丙烯腈纤维做原料的高模量碳纤维。其工艺过程与1964年宣告成功的英国RAE法大体相同，唯一的区别是日本在整个热处理过程中都不加张力，因此制成的碳纤维强度较低，不能用作结构材料。后经碳公司和东海电极有限股份公司的改进，实现了工业化生产。日本进行碳纤维工业化生产的厂商还有吴羽化学公司、日本化药公司、东芝等公司。年生产量为5~6吨^[6]。

生产和应用碳纤维及其复合材料的特点：

①原料 除聚丙烯腈外，日本还采用其它原料。据悉，两家日本公司用分解石油原油所产生的石脑油制成了碳纤维，现有设备能力已达月产10吨的水平^[6]，日本化药公司以木质素（纸浆废液）为原料于1968年实现了碳纤维的工业化生产^[87]，其中间试验厂的年产量达10吨左右，还拟兴建

月产10吨的工厂^[6]。特别值得注意的是吴羽化学公司采用特种瀝青成功地制成了高模量高强度的碳纤维，并且实现了工业化生产，一座月产10吨的工厂已从1970年4月开始兴建^[11,95]。上述原料的采用具有重大经济意义，因为它们价格便宜，料源极其丰富。石油瀝青含碳量高达95%，碳化收率在现有原料中最高，约为85~90%，碳化时间短，纤维性能也很好。现存问题是对有机高分子的瀝青原料加工处理比较困难一些。

②应用 日本与英美不同，在较长时期内碳纤维主要用作隔热填充材料。近年来，逐渐转向航空工业和宇宙工程。

③趋势 日本鼓吹效法英美，制定国家发展计划，大规模发展碳纤维，首先从宇宙工程和航空工程以及原子能工程进行突破，随后逐步扩大到其他领域^[86]。

2. 碳纤维 碳纤维是六十年代初由美国德克薩斯試驗公司 (Texaco Experiment Co) 首先研制成功的。当时的背景是玻璃纤维的弹性模量虽加铍 (铍玻璃) 而略有提高，但成效有限，而且又随之出现毒性问题，因此，以一类航空构件材料为目标而发展玻璃纤维在美国已有山穷水尽之感。当此之际，号称《强度超过钢铁、弹性模量为玻璃纤维的五倍》的碳纤维的研制成功立即为美国航空工程所采用，从1966年起碳纤维复合材料开始被用作飞机机翼的平衡板和发动机叶片^[54,55,71]，一向被美国视为理想的航空材料。1970年美国碳纤维的年产量约为10吨左右^[27]。碳纤维主要制成复合材料 (与环氧树脂及金属等复合) 而应用于飞机、火箭和宇宙飞船上，如飞机的机翼、发动机的叶片等方面。但是，碳纤维的制造方法是所谓化学蒸涂法，生产率很低，成本一直很高昂，加之又存在纤维直径粗 (100微米) 和延

伸率差的缺点。因此，其发展速度远不及碳纤维。目前，生产碳纤维的单位在世界上是数以十计，而硼纤维不过三、四家而已^[59]。除德克萨斯公司外，美国生产硼纤维的厂商还有美国航空公司（AVCO）和通用电气公司。目前，为解决成本和纤维的细度问题，正大力试验以氢化物代替卤化物、以石英玻璃纤维和石墨纤维代替钨丝，据报道，国外对硼的熔液直接拉丝法正在研究中。如能获得成功，硼纤维的发展有可能加快速度。

（三）各种无机纤维特性的比较

1. 碳纤维和硼纤维在比强度和比弹性模量方面大体相同，作为增强材料而与树脂复合，在复合性能上也大体相同，其标志是两者的树脂复合材料的层间剪切强度最高都在1000公斤/厘米²左右^[76]。但是，硼纤维是有芯材的复合纤维，直径比碳纤维大十倍以上（90~100/8~9），弯曲半径最小为六毫米左右，因此缠绕性比碳纤维差。特别是硼纤维生产规模远远小于碳纤维，成本之高约为后者的七倍，因此作为树脂的增强材料，普遍认为碳纤维比硼纤维优越^[24]。但硼纤维与金属基体的复合已达实用水平，而碳纤维因能与多数金属生成化合物，目前与金属的复合尚未过关。

碳纤维的抗氧化性较差，在400°C的氧化气氛中开始氧化。硼纤维抗氧化性稍好一些，但在650°C左右，强度几乎丧失殆尽，弹性模量也降低一半左右^[62]。针对碳硼纤维的这一缺点，碳化硅纤维、氮化硼纤维、氧化锆纤维等高温性能非常优良的纤维材料便相继出现。

2. 氧化锆纤维是美国联合碳公司首创的，据悉现已达到半工业生产规模。这种纤维的主要特点是：导热系数非常

小，在2500°C左右很穩定；不受鋁、金和鎳合金及鋼熔液的侵蝕^[95]。

3. 氮化硼纖維是美國金剛砂公司首先研製成功的，結晶與石墨相似，俗稱《白石墨》。其主要特點是抗氧化性強。在926°C的氧化氣氛中可連續使用^[95]，在2982°C時開始分解，而且可耐700°C氯氣的侵蝕^[96]。

4. 碳化硅纖維也是以鎢絲為芯材採用化學蒸塗法而製成的複合纖維。其特點是熱穩定性好，在1000~1200°C的空氣中強度僅降低三分之一。因此，利用碳化硅的這一特性，在硼纖維外部塗覆一層約3微米厚的碳化硅塗層，既保持了硼纖維的強度和彈性，又增加了熱穩定性。這種纖維在美國已有市售，商品名稱叫做《Borsic》^[55, 95]。

5. 二硼化鈦纖維也是以鎢絲為芯材採用化學蒸塗法而製成的複合纖維。其特點是高溫下對含氯氣的基體有很好的穩定性，因此很適合用二硼化鈦纖維複合材料製造那種裝備先進推進器系統的火箭噴嘴^[62]。

6. 氧化鋁纖維是美國空軍研究所和土柯實驗室（Tyco-laboratories）研究成功的連續長纖維。其特點是高溫下對金屬基體的穩定性較好，而且電波透過性也較優良^[55]。

7. 氧化鋁晶須和碳化硅晶須的研究由來已久，從1966年已脫離實驗室階段，它們已作為工業製品見諸市場^[78]。這些陶瓷晶須具有高強度、高彈性模量、高溫性能好和密度低的優點，一向被認為是有巨大潛力（或最終的）的優良增強材料，特別是與金屬基體複合後適合在高溫下工作。但是，晶須由於本身價格高以及複合技術的複雜性（表面塗鎳等技術措施），在實用方面目前遠不及碳、硼等長纖維^[76, 78]。從長遠來看，晶須的成本是能夠大幅度下降的。據悉，一座

年产約 100 吨的工厂正在設計中，該厂产品的計划价格是每磅 20~25 美元，大体与碳纤维的价格相同^[62]。

8. 氮化硅纤维是用气相反应法制成的多晶纤维，直径为 5~30 微米，长度为 40 厘米左右。这种纤维的一个显著特点是抗拉强度高达 1050 公斤/毫米²。

上述各种无机纤维在性能上各具特点，在应用上不是互相代替，而是互相补充，相輔相成。比如，在碳纤维表面上生长碳化硅晶須可以显著增加层間粘接性能^[62]，硼纤维复合材料中酌加少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶須后，层間剪切强度則增加将近一倍^[76]。从現有水平来看，碳、硼纤维的成熟程度較高，是继玻璃纤维之后向理想結構材料目标又前进了一大步。

应该指出，碳纤维固然是伴随高速高空航空工程发展而发展起来的一种新材料，但它的优异性能在电热、机械、航海等各技术領域也都有重大价值。

(四) 影响无机纤维发展的因素

毛主席教导我們，世界上一切事物都是“一分为二”的，无机纤维新材料也不例外。在目前，它們有性能优异和发展迅速的一面，也有成本高、复合技术复杂和应用方法特殊等不利因素。通过实践把上述不利因素一一克服后，无机纤维的前途将是难以估量的。

1. 成本問題

目前，各种无机纤维的成本都很高。高模量碳纤维的售价是每磅 27 英鎊；硼纤维每磅 200 英鎊^[76]； $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶須每磅 2000~10000 英鎊^[78]。成本高的主要原因是生产規模小。如能采用像石油瀝青这样的廉價原料、縮短生产周期和

实现連續性生产，碳纤维的价格肯定会大幅度降低。英国的目标是年产2000吨，价格为每磅5英鎊^[86]。硼纤维若能成功地实现以氢化物代替卤化物和以石英玻璃絲代替鎢絲，价格可降低到十分之一^[62]。其他纤维也是如此。这是符合新材料发展的普遍规律的，比如，铝在問世之际价格比黄金还貴，但随生产的扩大化，現在每公斤才合0.2英鎊^[54]。

2. 复合問題

从六十年代中期起，人們对复合材料的兴趣超过了纤维。由于纤维主要用作增强材料，随着纤维生产的工业化的实现而产生这种注意力的轉移乃是必然之事。复合問題主要归納如下：

(1) 复合能力 未經处理的碳纤维与树脂的复合性較差，因此曾一度受到美国的低估。后采用表面处理法才告解决。与金属基体的复合，碳纤维存在与金属反应的問題。氧化鋁晶須与金属的复合也是如此。解决的方法是表面涂层。

(2) 复合方法 与金属及塑料基体的复合除纤维（包括晶須）須进行表面处理外，还存在复合材料制品的成型問題。复合材料制品的成型目前主要是手工操作，仅美国在航空构件上机械化程度較高。因此，英国对纖維帶机的研制，要求急为迫切^[56]。

(3) 制品性能 纤维的方向性給复合材料机械性能的不均匀性造成很大的困难。目前，在美国已研制成功三向增强复合材料^[55]。

3. 应用

由于纤维复合材料是各向異性的，对于那些习惯采用各向同性材料的设计人員来讲，设计方法应有相应的改变。而这种设计在目前是資料极不完整的，自动化设计体系也有待

研制。此外，无机纤维复合材料在机械加工方面也有和金属材料迥然不同之处，装配也是如此^[54]。

尽管问题不少，但是，无机纤维是有广泛发展前途的。从长远观点来看，不仅材料性能可以改进，成本也可以大幅度地降低到普遍采用的程度，国外声称，这个时刻的到来，普遍认为不会超过七十年代。

二、无机纤维的制法、性能和用途

(一) 碳纤维

1. 概述

碳纤维是将有机纤维在惰性气体中，经过高温处理而制成的。

碳纤维最早出现于1880年，那时，美国用纤维素纤维作原料，在保持其原形的情况下烧制而成碳纤维。这种碳纤维的气孔率大、性脆、易氧化^[1,2]。1881年，国外有人提出了将原料纤维在碳化氢气氛中加热，以使碳纤维表面形成新的碳涂层的方法^[1]。

这一时期的碳纤维，机械性能并不突出，其用途仅可供作电灯的灯丝之用。随着钨丝的出现，这种碳纤维便被取代^[1,8]。

本世纪50年代后期，由于空间技术的发展，碳纤维再度问世。

碳纤维的比重轻（约为1.0~2.0）；在2500°C左右（在无氧气体中），强度不仅不会减弱，反而增加。碳纤维的机械强度和弹性模量与玻璃纤维相近，高模量碳纤维的弹性模量为玻璃纤维的数倍。它还具有耐酸、耐碱、导电等许多优良性能。可广泛地用于宇宙航空工业、军事工业、原子能工业和国民经济中的其他工业部门。

在2000°C以下温度使其碳化制得的纤维，称为碳纤维；

加热至接近3000°C，使其石墨化的，称为石墨纤维。

一般统称碳纤维。

最近则按其性能，碳纤维有低模量和高模量之分。弹性模量在 1.05×10^6 公斤/厘米²以下者，为低模量碳纤维；弹性模量在 1.4×10^6 公斤/厘米²以上者，为高模量碳纤维。高模量碳纤维的强度比低模量碳纤维的强度大得多^[4]。

表 1 碳纤维的分类^[2]

类 别	抗 拉 强 度 (10^3 公斤/厘米 ²)	弹 性 模 量 (10^6 公斤/厘米 ²)
低模量碳纤维	4.9~11.9	0.7~1.05
高模量碳纤维	14~35	1.4~7

2. 原料和制法

(1) 选择碳纤维的原料应注意以下原则^[14]：

①原料纤维在热分解过程中不经过可塑相，因而选择原料时应注意在碳化过程中的不溶性；

②为了保持原有的碳含量，在高温分解过程中含碳气体不应有大量逸散，以保证碳收率；

③经过碳化处理应能保持纤维的结构，以制出坚固柔軟的碳纤维。

据目前所知，制造碳纤维的原料有：

醋酸纤维素纤维、聚丙烯腈纤维、木质素纤维、粘胶系纤维、聚乙烯醇纤维、瀝青系纤维等。还有的(主要是英国)采用^[8]，呋喃醛和瀝青系纤维、木质素-丙烯腈系纤维、聚乙烯醇缩醛和呋喃醛系纤维等。