

111/161

无机纤维与复合材料

P. 布雷克 H. 舒尔曼斯 著
J. 韦尔赫斯特

包素萍 译 张建中 校

国防工业出版社

71.228
3

DT/18/61

III

译者的话

这本《无机纤维与复合材料》是根据欧洲共同体专利局应用技术丛书第三卷的英文本翻译的,原名《Inorganic Fibres and Composite Materials—A survey of Recent Developments》,由培格曼出版公司1984年出版,1985年和1986年两次重印。这个译本所依据的英文本是惠顿公司(A. Wheaton & Co. Ltd.) 1986年在英国承印的。

欧共体专利局应用技术丛书(EPO Applied & Technology Series)的其它几卷是:

第一卷: 电动半导体维修结构 (Dynamic Semiconductor RAM Structures)

第二卷: 工业机器人 (Industrial Robots)

第四卷: 反向渗透 (Reverse Osmosis)

第五卷: 光导纤维 (Optical Fibres)

第六卷: 利用有机化合物提炼镍、钴法 (Nickel and Cobalt Extraction Using Organic Compounds)

第七卷: 立体电视摄像机 (Solid State Video Cameras)

第八卷: 微信息处理机 (Microprocessors)

这是一套国际性的专利概况丛书,涉及科学技术各个领域目前正在进行研究和开发的许多很有意义的课题,为读者提供了极好的权威性的概述和详尽的技术信息。每一卷都由有关学科的专家编写而成,对欧共体专利局立卷收存的专利文献中的信息,包括世界范围内最近期间的研制成果与工业实践的信息,都作了简明扼要的概述。这些材料都是经过精心缩写的,除了条理清楚的合法注解和最新信息的简要来源之外,只收入对科研工作者有实用价值的重要技术资料。因此,这套丛书不仅是专家们查阅目

前技术发展水平必不可少的参考书，而且是工业家和制造厂商事先了解商品发展潜力的新趋向和新发现的珍贵指南。

由于本书涉及新技术面广，再加上译者水平有限，译文不当之处难免，欢迎读者批评指正。

1984年英文版序言

这本专著的目的要求，是及时地扼要地介绍无机纤维与复合材料领域的近期发展状况，它所依据的资料是已由荷兰海牙欧洲共同体专利局有系统地汇编成册发表的专利文献和非专利文献。

这本专著原则上包括1970年至今的工艺发展状况，但是，每一章都全面而简要地介绍了这个时期以前的工艺状况，还附有虽然不详尽但都很丰富的涉及各种专利证书、期刊或书籍的参考目录。

每一章都尽可能指出预期的趋势，作为结束语。日本所取得的进展一直受到特别注意，但受到注意的不限于日本。

这本专著包括两部分：第一部分涉及各种纤维的成分、制备与处理，第二部分涉及这些纤维在制造各种高级复合材料方面的用途。

第一部分原则上包括一切类型的人造无机纤维，只有玻璃纤维除外。因为玻璃纤维的特殊性质、种种性能与制造方法属于截然不同的技术领域，应当在单独一本专著中加以论述。

本书对迄今所知道的各种类型最重要的纤维都立了专门条目；对每一类型的纤维都从制造方法、后期处理、各种性能与用途诸方面加以论证。

第二部分只限于完全是无机的复合材料，就是说，机体是无机的，增强纤维也是无机的。若将这部分内容扩展到极其广泛的用纤维增强的树脂领域，那就会增加这本专著的篇幅，使其比例失调，严重影响到本书的清晰程度。因此，用纤维增强的塑料应当构成单独一本专著的主题。

Ⅵ

关于特定项目范围内较为详细的信息资料，将在所述项目内加以说明。

这项研究工作是受欧洲共同体专门调查委员会第十三起草小组——信息市场与革新、部门技术与专利小组的委托而进行的。

关于本书所引专利证书的说明

这本专题研究报告引用的大量专利证书和已经发表的专利申请书^①，一律注明国际通用的两个字母构成的国家代号，即：

CH=智利

DH=联邦德国（德意志联邦共和国）

EP=欧专（欧洲共同体专利局）

FR=法国

GB=英国（联合王国）

JP=日本（这里引用的一切证书都是在东京公开发表的专利申请书）^②

SU=苏联

US=美国

WO=世知，即世界知识产权组织国际局（专利权合作条约申请书）

一经发现相应的专利证书，就在证书号码前面用等号（“=”）加以指明。

① 由荷兰海牙欧洲共同体专利局的研究档案汇集起来的专利文献包括下列国家或机构的专利出版物：澳大利亚，加拿大，法国，联邦德国，日本，瑞士，英国，美国，苏联，欧共体专利局(EPO)，世界知识产权组织(W.I.P.O.)，非洲知识产权组织(OAPI)，比利时，卢森堡，荷兰。

② 东京公开发表的日本专利申请书号码实际上用两位数指明日本纪年法的出版年份；我们代之以公历年份：日本年份等于公历年份减去25。

例如：日本号码52·84122，就是引用为84122（译注：52是昭和52年，77是公历1977年）。

目 录

第一部分 无机纤维及其制法与性能

第一章 金属纤维	2
1. 1970 年以前的工艺总结	2
1.1 线材拉丝工艺	2
1.2 熔料成形工艺	3
1.3 粉末冶金法	5
2. 1970 年以来的工艺发展	6
第二章 碳纤维	8
1. 1970 年以前的工艺总结	8
2. 1970 年以来的发展	10
2.1 制造方法	10
2.1.1 纤维素(人造丝)原始材料加工法	11
2.1.2 聚丙烯腈原始材料加工法	12
2.1.3 沥青原始材料加工法	14
2.1.4 其它几种加工法	17
2.2 碳纤维的后处理法	17
第三章 硼纤维	27
1. 1970 年以前的工艺总结	27
2. 1970 年以来的发展	28
2.1 其它纤芯材料的利用	28
2.2 化学气相沉积法及其有关设备的改进	29
2.3 硼纤维的后处理法	29
3. 性能与用途	31
4. 最近的发展和趋势	32
第四章 多晶难熔氧化物纤维	34
1. 1970 年以前的工艺总结	34
1.1 制造方法	34
1.1.1 熔融氧化物加工法	34

1.1.2 挤压加工法	34
1.1.3 原始材料加工法	35
1.2 成分、性能与用途	35
2. 1970 年以来的发展	37
2.1 制造方法的进一步发展	37
2.1.1 熔融氧化物的加工法	38
2.1.2 挤压加工法	38
2.1.3 “残迹”加工法	40
2.1.4 使金属氧化物原始材料的粘性流质变成纤维的方法	41
2.2 成分、性能与用途	44
2.3 日本的进展	45
第五章 多晶难熔碳化物、氮化物和硼化物纤维	48
1. 1970 年以前的工艺总结	48
1.1 化学气相沉积法 (C.V.D)	48
1.2 原始材料在起反应作用的气态、液态或固态材料面前的化学转换	49
1.3 使可旋压的原始材料溶液变成纤维	49
2. 1970 年以来的发展	50
2.1 化学气相沉积法的进一步发展	50
2.2 化学转换法的进一步发展	51
2.3 可旋压的原始材料加工法的进一步发展	51
2.4 多种新工艺方法的发展	52
3. 后处理	54
4. 性能与用途	54
5. 最近的发展和趋势	55
第六章 其它纤维	58
1. 回顾过去	58
2. 1970 年以后研制出来的新型纤维	58
第七章 单晶纤维及其生成工艺	59
1. 1970 年以前生成工艺的总结	59
2. 1970 年以来的发展	59
2.1 气相生成法	60
2.1.1 落发-凝结法	60
2.1.2 化学反应法	61
2.2 溶液生成法	65
2.3 凝胶生成法	67
2.4 熔料生成法	68

2.4.1 利用溶剂或助熔剂从熔料液体中生成	68
2.4.2 熔料直接生成法	71
2.5 其它工艺	72

第二部分 无机纤维复合材料

第一章 金属基复合材料 80

1. 1970 年以前的工艺总结	80
2. 1970 年以来的发展	83
2.1 金属纤维-金属基体系统	84
2.2 碳、硼、碳化物、硼化物.....纤维-金属基体系统	86
2.3 陶瓷氧化物或玻璃纤维-金属基体系统	89
3. 未来的趋势和结论	90

第二章 陶瓷或玻璃基复合材料 94

1. 已知材料的概况	94
2. 1970 年以来研制出来的各种新材料	96
2.1 金属-陶瓷系统	96
2.2 陶瓷-陶瓷系统	99
2.2.1 碳-碳复合材料	99
2.2.2 陶瓷-玻璃复合材料	106
2.2.3 其它的陶瓷-陶瓷复合材料	108
3. 最近的发展和趋势	115

第三章 制造复合材料的通用方法 121

1. 引言	122
2. 以预制的纤维与基体材料相结合为基础的各种方法	122
3. 就地生成纤维的各种方法	125
3.1 机械加工法	125
3.2 共晶熔料定向凝固法	125
3.3 共析材料的定向分解法	133

第 一 部 分

无机纤维及其制法与性能

第一章 金属纤维

1. 1970年以前的工艺总结

在复合材料中起增强作用的金属纤维，应当具有特定的机械性能与物理性能，例如抗拉力强，弹性系数高，比重小，热膨胀系数适当，抵抗机体材料分解或化学反应的性能稳定等等。这些性能主要取决于纤维材料的化学成分和冶金设备，后者反过来又受线材产品制造方法和热处理法及热机械处理法的制约。这一章仅仅论述有关制造方法的发展情况。

人们调查研究过许多金属在各种不同的基体材料中起增强作用的能力，其中只找到难熔金属钛、钨、钼、钽的纤维和铍、铜与几种超耐热合金的纤维，才具有各种必要性能都合格的结合力。这些金属纤维一般是用下列几种工艺方法之一制成的。

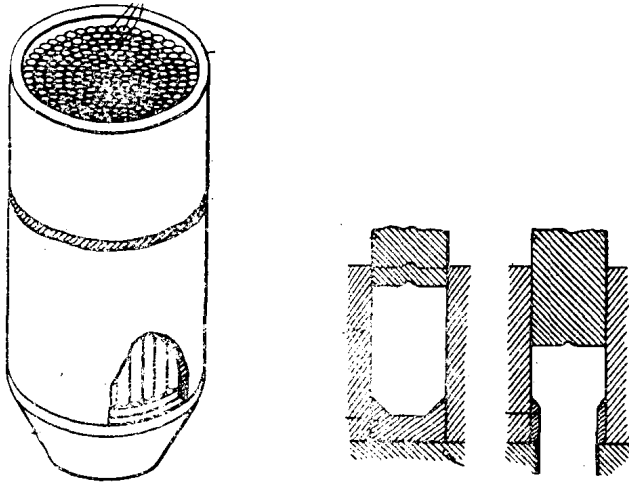
1.1 线材拉丝工艺

这是人所共知的传统方法，上述一切金属的纤维几乎历来都是用这种方法生产的，事实证明这是令人满意的方法。但是，随着纤丝越来越细，厚度日益下降，生产成本和线材断裂问题上升很快，这是生产 100μ 以下直径的纤丝或纤维的制约因素。

直径小到 10μ 或更细小的金属纤维制造法，历来是把核心线材装进护套或基体之中，那是有延伸性的可以牺牲的一种材料，用拉丝法把它整个拉延到预先确定好的横截面，再用浸蚀剂将护套材料清除掉。利用这种工艺方法，便于同时拉制出许多金属纤维丝^[1]。

在一个类似的具体装置中，用玻璃封皮或陶瓷封皮将金属材料防护起来，加热到足够的温度，使防护材料软化，使金属芯子

也熔化或软化，并在粘滞状态下整个进行压迫拉丝。利用高频加热，就可获得高度熔化的各种金属的优质线材^[2,3,4]。



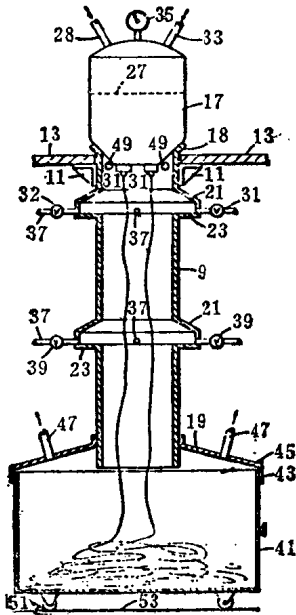
用拉丝法将装在预制坯模内的基体拉成小直径的纤维

1.2 熔料成形工艺

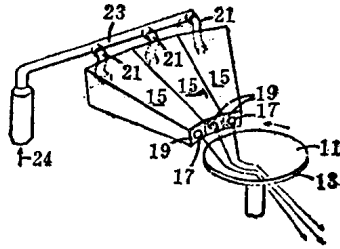
金属熔料的粘性很差，不可能直接从熔料中拉制出纤维。另一方面，金属熔料的表面活动力相当高，往往超过粘性，要用熔料挤压法或浇铸法来生产纤维就很成问题。因为纤维的射流刚从成形模中喷射出来，就很容易碎裂成细微的飞沫，来不及为了自身的凝固而把足够的热量排泄出来。因此，有必要利用气体的压力或离心力来加快挤压成形的速度，以便通过某些措施把射流的纤维形态维持到足够的长度，使它稳定起来。实际应用这个原理的各种不同的方法现在已经研制出来。

第一次将这一原理具体化的方法叫做激冷滚铸法，或叫激冷封闭熔料旋压法。依据这种方法，受挤压的已经熔化的射流刚冲击到正在转动的环带或滚筒之类的冷却平面上，几乎立即就凝固起来。随着挤压的压力变化，冷却面的旋转速度变化、熔料的温度变化等等条件，线材的厚度也可变化^[5,6]。由此获得的金属纤

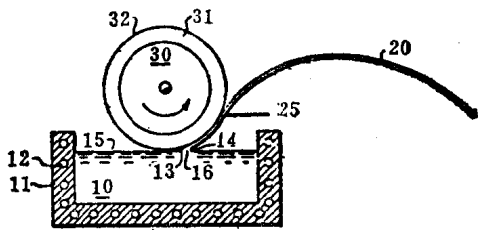
1106852



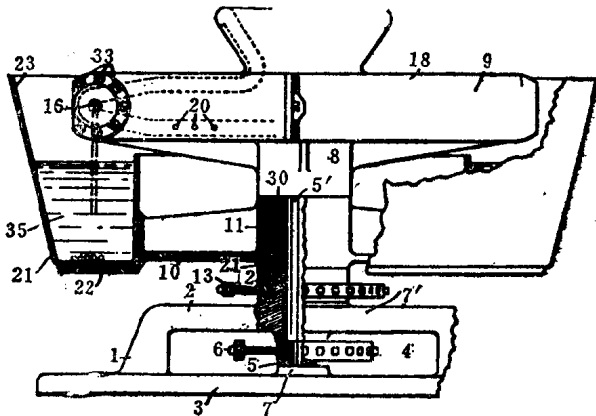
自由铸造法



激冷试块熔料旋压法(封闭)



熔料提炼法



离心旋压法

熔料成形工艺

维通常呈现扁平的横截面。

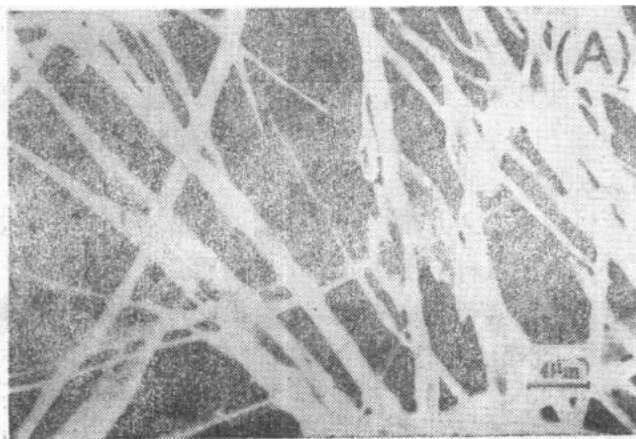
由此方法派生出来的另一方法，叫做熔炼提炼法，就是利用一个旋转的抽热轮同已经熔化的金属液流的表面相接触。金属薄膜一接触到抽热轮，就凝固起来，粘在轮子上，这样就从熔料中提炼出来，随即立即分离开了。这种方法特别用来生产铅、锌、镁之类易熔金属的纤维^[23]。

另一个方法是利用离心浇铸法的原理，使旋转熔炉内的熔融金属通过一系列孔道喷射出来^[7,8]。这种方法通常不可用来生产连续金属纤维丝。

“自由浇铸”工艺是把已经熔化的射流挤压进冷却液中，它还接触不到固体的表面就凝固起来了^[9]。但是，由于金属熔料缺乏粘性，工艺规程的参数要求极其严格，这种方法用起来相当麻烦。其改进的办法是把已经熔化的金属挤压进某种气氛中，这种气氛能与熔融金属起反应，于是在已经熔化的射流上形成了一层表皮，起保护作用 and 稳定作用^[10,11]。

1.3 粉末冶金法

对可能与某种粘结剂相结合的各种金属粉末，都是在常温或



用“就地拉丝法”与消除铜基质法获得铌纤维的
粉末冶金制造法

高温条件下通过适当的压模加以挤压，然后进一步加以压实和(或)烧结的。

这些粉末冶金法特别适用于不易加工的难熔金属，因为这些金属的熔点高，脆性大，反应力强^[12]。

然而，只在为了生产优质线材时，才偶尔用到这些粉末冶金法^[13]。

2. 1970年以来的工艺发展

1970年以来没有报道过崭新的生产金属纤维的工艺方法。

在线材拉丝工艺方面，用拉丝法将有防护层的线材或将基质中加了填充料的线材拉成精细纤维的制造工艺已经得到进一步的改善，其办法就是利用不同成分或不同形态的基质材料，利用特殊的压模等等。这里必须指出的是1970年以来日本工业界将这项工艺的兴趣表现得越来越浓^[14,15,16,17,18]。

由上述工艺派生出来的一项特殊工艺，叫做“就地”拉制纤维法，就是对经过压实的，还可能经过锻烧或重新熔化的由各种不同的金属粉末混合料组成的预制型坯进行挤压或拉丝，把它制成纤维。采用化学溶剂溶解基质材料的方法，可以使这些纤维恢复原状。

上述方法虽然已经很有成效地一直用来生产各种不连续的针状纤维^[36]，但是它特别适合于直接制造金属与金属的复合材料^[36](参见本书第二部分)。

在燃料成形工艺方面，可以看到更多的活力。联合化学公司已经使激冷滚动熔料旋压法适应于非晶质合金组成的各种纤维或带材的生产。事实证明这些合金的纤丝或带材具有特殊的机械性能^[19,20,21]，现在已经把它们用作复合材料的增强纤维^[21]。联合化学公司实际上已经垄断了不结晶的合金生产领域。

熔料提炼法也重新受到了关注。由于工艺参数的控制更加精确，而且采用了更精密的设备，现在可以用此工艺生产熔点高的

铝、钢等金属的纤维了^[24, 25, 26, 27, 28]。

“自由浇注法”，包括在受挤压的射流上形成一层表皮，已由孟山多公司^[29, 30, 31, 32]和米舍兰公司进一步加以改善，米舍兰公司还用这种方法生产轮胎的钢圈^[33, 34]。

第一章 参考文献目录

- (1) US 3394213 (ROEHR PRODUCTS)
- (2) US 3214805 (DUPONT DE NEMOURS)
- (3) US 3362803 (W. DANNOEHL)
- (4) FR 1423604 (W. DANNOEHL)
- (5) US 2886866 (MARVALAUD INC.)
- (6) FR 1168521 (MARVALAUD INC.)
- (7) US 3466352 (CORBETT ASSOC.)
- (8) GB 1136732 (BRUNSWICK CORP.)
- (9) US 2976590 (MARVALAUD)
- (10) US 3216076 (CLEVITE CORP.)
- (11) NL 6604168 (MONSANTO)
- (12) US 3264388 (KAISER ALUMINIUM CHEMICAL CORP.)
- (13) US 3199331 (NAT. RESEARCH CORP.)
- (14) US 3838488 (SUMITOMO ELECTRIC IND.)
- (15) NL 7112396 (NIPPON SEISEN)
- (16) US 3643304 (NIPPON SEISEN)
- (17) DE 2339466 (NIPPON SEISEN)
- (18) FR 2192882 (NIPPON SEISEN)
- (19) US 3862658 (ALLIED CHEMICAL CORP.)
- (20) US 4260007 (ALLIED CHEMICAL CORP.)
- (21) FR 2281434 (ALLIED CHEMICAL CORP.)
- (22) US 4331739 (ALLIED CHEMICAL CORP.)
- (23) US 1879336 (F.W. FOLEY)
- (24) US 3843762 (G. SLEIGH)
- (25) US 3871439 (BATTTELLE DEVELOPMENT CORP.)
- (26) US 4150708 (GTE SYLVANIA)
- (27) US 4157729 (GTE SYLVANIA)
- (28) US 4259125 (RIBBON TECHNOLOGY)
- (29) FR 2111009 (MONSANTO)
- (30) US 3720741 (MONSANTO)
- (31) US 3727292 (MONSANTO)
- (32) US 3854518 (MONSANTO)
- (33) FR 2393635 (MICHELIN)
- (34) FR 2367564 (MICHELIN)
- (35) J.P. LUCAS *et al.*, "Journ. of the Am. Ceramic Soc." vol 63, n° 5 - 6 (May-June 1980) p 280
- (36) J.H. SWISHER *et al.*, "Journ. of Applied Physics", vol 41 n° 3 (March 1970) p 1097 - 1098

第二章 碳 纤 维

1. 1970年以前的工艺总结

很早以前，人们就制出了纱线、毛毡、布匹之类碳素纺织材料。其制造方法几乎总是包括一个步骤，即把通常所需纺织品形式的有机原始材料进行碳化处理。但是，迄今所获得的各种产品都只有普通的强度，在工业上只作为加热器、过滤材料、隔热材料使用。

本章要更具体地论述高强度高模量碳纤维的制造与性能等问题，这些碳纤维是为了获得硬度与强度特别高的复合材料所必需的。

60年代所进行的广泛调查研究揭示出碳纤维的强度与模量是它的晶体结构的作用。理想的碳纤维具有一种石墨结构，即石墨的晶体排列方向与纤维的轴线相平行，一根根微丝之间实际上没有气孔。

人们已经提出了许多工艺，力求尽可能接近上述理想结构。这些工艺大多数属于下列三种基本加工特点之一。这些特点是：

(1) 精选原始材料

合适的原始材料应有的优点是在碳化处理过程中产碳量高，失重少，因此收缩率也小。还应有分子择优取向于高密度方向的优点，这些优点在下一步加工过程中可以保持下来，甚至还可以得到改善。

(2) 在碳化处理之前进行预处理

这些预处理的基本要求是稳定纤维，使其在碳化处理过程中不会溶解或变质。在预处理中通常还有一个加热步骤，以便提高某些分子重新组合的作用，例如成环作用，交联作用等等。有时