

~~2107~~

高模量 高强度 碳纤维

赵渠森 编译



燃料化学工业出版社

T634
2222

高模量 高强度 碳纤维

赵渠森 编译

燃料化学工业出版社

**高模量 高强度
碳纤维**

(只限国内发行)

赵渠森 编译

燃料化学工业出版社 出版
(北京安定门外和平北路16号)

北京印刷八厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$

印张 $6 \frac{11}{16}$

字数 145 千字

印数 1—8,700

1973 年 9 月第 1 版

1973 年 9 月第 1 次印刷

* * *

书号 15063 · 内544(化-111) 定价 0.48 元

说 明

本文译自《设计工程丛书：碳纤维》(Design Engineering Series CARBON FIBRES)。本书主要介绍碳纤维发展概况、特点和结构，及其碳纤维树脂复合材料的制造工艺和它在航空、化工、汽车、火车、纺织工业等方面的应用。除删去第十一章及把第八章提前外，基本上保留原书的内容及顺序。对原书中有些不适合国内情况的内容，做了必要的删节。对原书中不够详细的地方，也参考其他书刊作了补充。补充的图表和文字的参考资料列在每章之后，以便读者查考。

为了便于阅读，在附录内列入了主要材料字符、产品名称、材料性能字符以及单位换算等资料；对原书集中介绍的碳纤维参考资料放在附录最后部分。至于原书各章中所列参考文章由于国内不易找到因而未列。

译稿承何秉桢、叶贻访同志校对，并得到陈蔚然、何光礪、王尚志、王荣森、程季思、熊新运等同志协助，谨此表示谢忱。

由于译写时间匆促，更限于工作人员水平，本译文一定存在不少错误和缺点，恳切希望读者批评指正。

译者 一九七二年十二月

毛主席语录

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

目 录

第一章 发展概况	1
一、对航空材料的要求	1
二、发展过程	5
三、研究工作课题	7
第二章 碳纤维的制造、性能和结构	14
一、制造过程	18
二、纤维特性	38
三、纤维结构	42
第三章 用碳纤维作为增强材料	50
一、为什么选用碳和它的纤维形状	50
二、增强原理和纤维表面处理	52
三、碳纤维在非结构体上的应用	58
第四章 碳纤维增强塑料的设计	63
一、极限抗拉强度和弹性模量	63
二、碳纤维增强塑料与玻璃钢的比较	70
三、弹性结构	73
四、碳纤维增强塑料与玻璃钢有效成本的比较	75
五、纤维排列方向的影响	76
第五章 英国生产碳纤维工厂的工艺特点	81
一、考陶尔德公司	81
二、摩根尼特公司	96
三、汽巴公司	98
四、福塞其尔和哈微公司	104
五、罗多伟公司	109
第六章 碳纤维复合材料的制造	114
引 言	114

一、复合材料零件设计	114
二、真空袋和热压罐法	115
三、层压法	117
四、纤维缠绕	119
五、拉制法	121
六、接触模压法	121
七、带状叠铺	122
八、碳纤维增强的热塑性塑料	122
第七章 最初的应用	126
一、喷气发动机风扇叶片	127
二、机械零件	141
三、在飞机上的应用	151
第八章 将来的应用	155
一、工业上应用	155
二、运动器械方面的应用	170
第九章 测试方法	172
一、纤维性能	172
二、单向复合材料性能	176
第十章 碳纤维的经济性	190
附录一 主要材料字符及中英名称对照表	195
附录二 主要产品中英名称对照表	196
附录三 英国研究单位和工厂中英名称对照表	197
附录四 美国工厂中英名称对照表	199
附录五 主要材料性能字符表	200
附录六 主要单位公制和英制换算表	201
附录七 碳纤维参考资料	202

第一章 发展概况

高模量、高强度碳纤维是六十年代初才发展起来的一种新型材料。它与树脂、金属、陶瓷、碳、玻璃等复合后具有模量高、强度高、比重小、抗疲劳、耐腐蚀等特性，因此在航空、宇宙航行、航海、化工等领域里有取代或部分取代某些金属材料或非金属材料而作为结构材料的趋势。

一、对航空材料的要求

现有的工程材料对于认为重量是重要问题的航空工业已受到限制（见图 1-1）。许多结构材料如钢、铝、镁、钛、

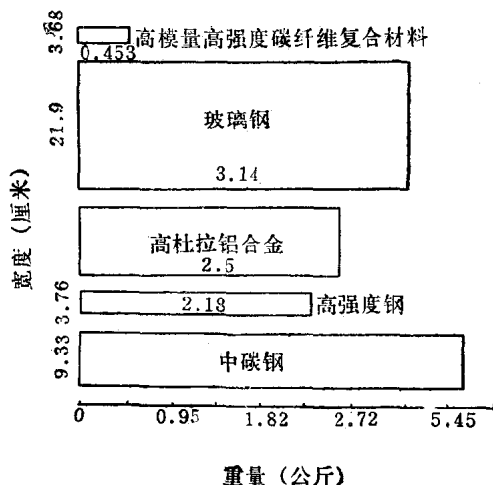


图 1-1 具有同样强度、用不同材料制成的横梁的宽度与重量比较

玻璃和木材的比模量都在 0.28×10^6 公斤/厘米² 以内，也就是说都已接近它们能够达到的最高水平（见图 1-2）（表 1-1）。

欲制更轻、刚性更好的结构，就需要高弹性模量和低比重的新材料。

塑料，由于它的比重低，易于加工和制造过程中的低损耗而受人欢迎。但是，对于任何结构上的使用来说，必须用一种负荷承载体（一般是玻璃纤维）来增强。不过这种玻璃纤维增强塑料的刚性约只有铝的三分之一，不能满足航空工业的要求，这就需要寻找刚性更好的纤维，使增强材料的刚性至少等于铝。对于兼有低比重、高模量的纤维而言，可供选择的材料就只有硼、碳、碳化硅和氮化硅等。由于这个原因，美国对硼纤维给以很大的注意，这种纤维现在已能大量生产。

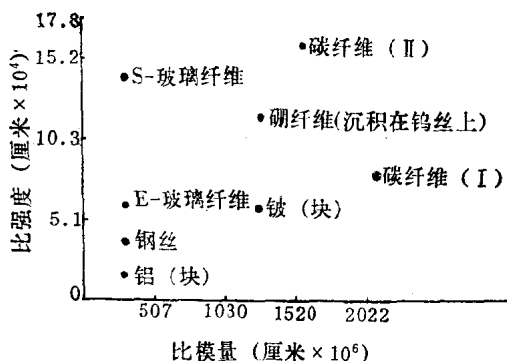


图 1-2 纤维材料的特性比较

至于碳纤维方面，六十年代初美国日本等国家虽已有布状或纱状的碳纤维制品出售；但是它们的机械性能相当差，

极限抗拉强度只有 0.35×10^4 公斤/厘米², 弹性模量为 $0.28 \sim 0.63 \times 10^6$ 公斤/厘米², 因此仅能用作隔热材料和过滤床这一类非载体。然而如果注意一下用高压碳弧制取的石墨晶须的机械性能, 其强度为 21×10^4 公斤/厘米², 弹性模量为 7.1×10^6 公斤/厘米²。早期的碳纤维的性能与这些数值相比, 差距那么大, 这说明提高碳纤维性能的潜力显然是存在着的。

石墨晶体性质上的明显的各向异性是由于它的层状结构, 层面是由间距为 $1.42 \text{ \AA}$ 的碳原子作六角形连结所组成, 然而层与层之间的距离是 $3.34 \text{ \AA}$ 。这就呈现出性质上的各向异性。例如平行于层面的弹性模量是 10.29×10^6 公斤/厘米², 而垂直于层面的只有 0.37×10^6 公斤/厘米²。这说明欲获得高机械性能的碳纤维, 纤维中的石墨晶体的取向, 必须以它的基面平行于纤维轴。这样就能最好地发挥平行于碳原子层

表 1-1 碳纤维和其它材料性能比较

材料名称	纤维直径 (微米)	比重	极限抗拉强度 ($\times 10^4$ 公斤/ 厘米 ²)	弹性模量 ($\times 10^5$ 公斤/ 厘米 ²)	比强度 ($\times 10^4$ 公斤/ 厘米 ²)	比模量 ($\times 10^8$ 公斤/ 厘米 ²)
碳纤维 I 型	7.6	2.0	1.4~2.13	3.9~4.6	0.7~1.06	1.9~2.3
碳纤维 II 型	7.6	1.7	2.5~3.2	2.5~3.2	1.47~1.88	1.6~1.8
硼纤维	10.3	2.5	2.84	4.2	1.14	1.7
钢丝	50~254	7.8	2.84~4.25	2.1	0.36~0.55	0.27
S-玻璃纤维	2.5	2.5	4.6	0.9	1.8	0.35
E-玻璃纤维	2.5	2.5	3.55	0.65	1.42	0.25
钢(S97)	块状	7.8	1.03	2.1	0.13	0.27
铝(L65)	块状	2.8	0.47	0.75	0.17	0.26
钛(DTD 5173)	块状	4.5	0.96	1.14	0.21	0.25
玻璃钢	块状	2.0	1.06	0.42	0.53	0.21

的晶体性能。如果把石墨晶须看成为是单张的由六角型连成的碳原子薄片象卷毛毯那样卷成的小圆卷（见图 1-3），则当平行于该圆卷轴施加应力的时候，只是强力连结的晶体基面受到应力，这样石墨晶须之所以能显示出非常好的机械性能就容易理解了。

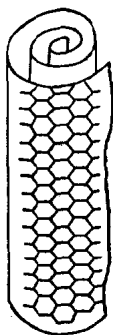


图 1-3 石墨晶须结构推定^[1]

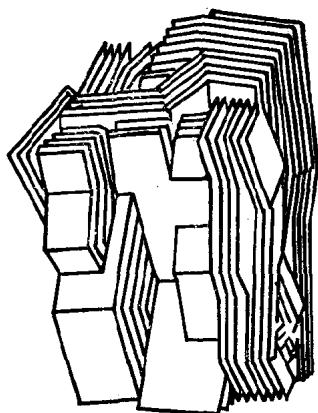


图 1-4 碳纤维结构示意图^[2]

由上述的石墨晶体的内部结构与性能之间关系看来，如果有适当的方法能使晶体获得一种择优取向的话，就有大幅度提高机械性能的可能，并且碳的比重低对航空工业也是理想的。这就是开展试制高模量高强度碳纤维工作的人的最初的考虑。美国先是以粘液丝为原料，在 2000°C 以上的高温下加张力，使石墨晶体沿着纤维轴择优取向，制出了弹性模量为 1.75×10^6 公斤/厘米²，强度为 1.35×10^4 公斤/厘米² 的少量碳纤维商品，首创出一条提高碳纤维机械性能的途径。以后，于 1964 年底英国以聚丙烯腈丝为原料，采取在 200°C 左右低温预氧化期加张力的方法，制出了弹性模量为

4.2×10^6 公斤/厘米²，强度为 2.1×10^4 公斤/厘米² 的高模量高强度碳纤维。这是碳纤维机械性能的一个真正的突破。

碳纤维是由小的乱层结构的石墨晶体所组成的多晶体（见图 1-4），其厚度（ L_c ）至少由 12 个层面组成，而长度（ L_a ）则在 $60 \sim 120 \text{ \AA}$ 范围内。由于晶体的择优取向，其六角形晶面平行于纤维轴，即晶体的强力面是平行于纤维轴而沿着圆周排列的。正是这种择优取向使纤维具有高的模量。RAE（英国皇家航空研究院）生产碳纤维方法的关键是在制造过程的低温阶段施加负荷限制收缩而控制晶体排列，以使碳纤维具有所要求的择优取向。

二、发展过程

高模量高强度碳纤维小样试制成功后，便根据需要逐步扩大生产。英国 RAE 将每批制备数十克到百克碳纤维的实验室规模，于 1965 年扩大到英国原子能研究所的实验工厂生产，利用该厂可以良好地控制全程温度的中型炉子（试制反应堆石墨用的），以公斤量生产碳纤维，它的质量可十分接近于实验室中制备的质量水平（见图 1-5）。1969 年底英国考陶尔德公司的中间生产规模已达年产五吨的生产能力。但这时的生产工艺都是间歇的（美国以粘胶丝为原料生产高模量高强度碳纤维由于工艺要求，试制过程中就采用连续的方式）。间歇生产的产品长度，一般只有几十厘米到一、二米左右，不过也有达五百米的。为了满足用缠绕法制作结构件和容器需要的连续的长纤维，又进行了连续生产工艺和设备的研究，这些设备 1969 年以后才投入使用，纤维长度可达二三千米以上。尽管英国^[3]和日本都宣布将在七十年代初筹建上百吨生产能力的工厂。然而实际上高模量高强度碳纤维

还仅处于研究推广和试用阶段。有人预计要到75年以后或1980年左右才将是高模量高强度碳纤维在各方面得到大量使用的时期。那时，它将不仅适用于航空工业，也将适用于航海、化工及其他工业。

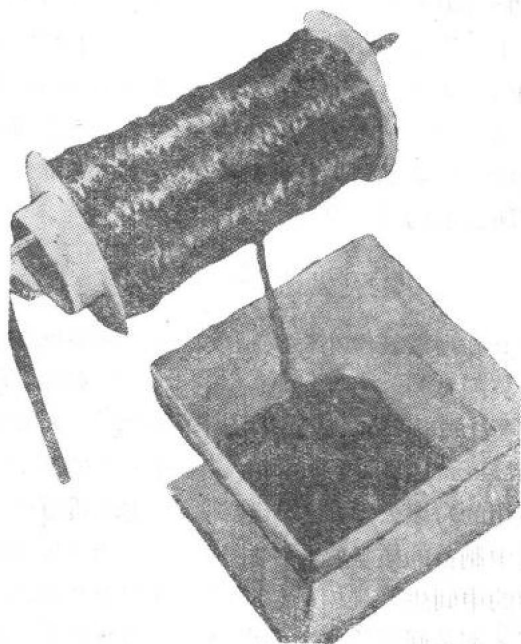


图 1-5 英国原子能所早期碳纤维样品

碳纤维与塑料复合制成增强材料的发展工作，曾很大程度地得益于玻璃纤维增强塑料的制造试验。所有用于粘结玻璃纤维和石棉纤维的通用热固性塑料，也同样适用于新的碳纤维并显示出极好的刚性（见图 1-6）。评定碳纤维增强塑料的主要因素是纤维和树脂基体之间的结合力，采用类似玻璃纤维所用的硅烷偶合处理剂和处理工艺之后，碳纤维增强塑

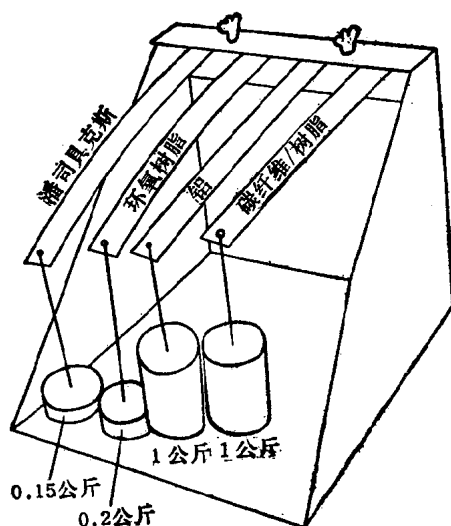


图 1-6 碳纤维增强塑料(CFRP)与铝、环氧树脂和潘司贝克斯 (Perspex., 一种绝缘材料) 刚性的比较 (同样尺寸的样品, 显示 CFRP 的高模量)

料的层间剪切强度很快从 175 公斤/厘米² 提高到 700 公斤/厘米²。当然纤维与塑料之间的结合问题, 还要进一步进行研究 (见图 1-7)。

三、研究工作课题

碳纤维发展工作的今后任务之一是提高强度, 因为目前实验室制备的碳纤维模量已达理论值的 80%, 而对于强度情况就不相同了。特别称为高强度碳纤维的 RAE II 型的强度是 3.15×10^4 公斤/厘米², 日本人山田^[4]在实验室获得的最高强度是 3.98×10^4 公斤/厘米², 但都只分别达到理论值的 11%、14%。如果以玻璃纤维强度目前已达到理论值 30%

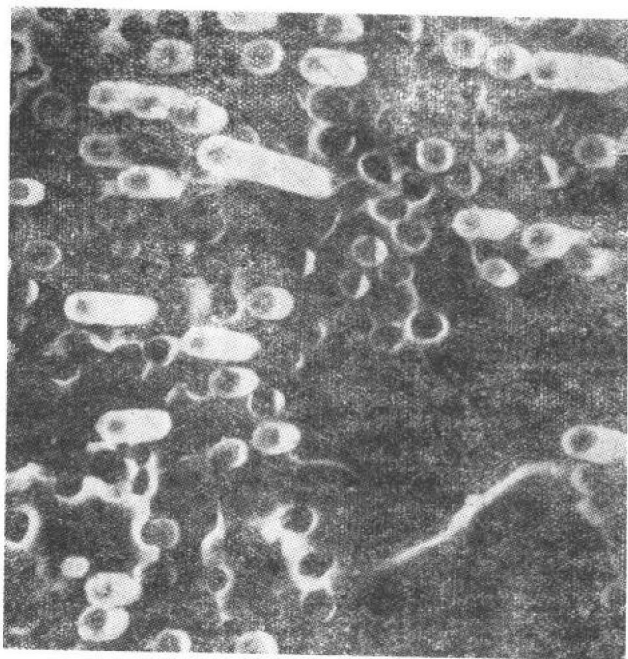


图 1-7 层间剪切强度较差的断面

的水平来考虑最终生产碳纤维的强度的合理指标的话，它应是 7.0×10^4 公斤/厘米²（模量指标为 7×10^6 公斤/厘米²）。最近几年各国的研究人员做了大量的碳纤维断裂机理的研究工作，认为影响纤维强度的因素比较复杂，除和模量一样，受纤维晶体择优取向程度的影响外，主要决定于纤维内部孔隙和纤维表面层的缺陷^[5]。图 1-8 是内部缺陷种类的示意图。晶体位错运动对强度也有很大影响，因此应当采取相应的提高强度的措施。例如在纺制作为原料的聚丙烯腈丝时，应尽可能消除纤维内部孔隙和表面缺陷，及纺丝过程中不掺入外来夹杂或气泡。碳化时应在保持高的纤维比重的情况下控制

晶粒大小，高温热牵伸可消除晶粒位错，这和纺丝时的热牵伸可以消除孔隙一样都可提高纤维强度。还可应用辐射(见图1-9)，或固体溶液硬化等不同的微粒硬化机理^[7]，防止晶粒位错运动，以提高强度。在碳纤维容易形成某种特殊裂纹的高温阶段，缓慢冷却速度^[8]，用热解石墨填补裂纹和开口孔隙^[9]，以及将碳纤维表面已生成的缺陷进行刻蚀处理^[10]

等(见图1-10)都可提高强度。如果这些措施能够实现，碳纤维的强度就将再次大幅度地提高。

碳纤维的断裂伸长是另一个受人注视的课题。碳纤维的断裂伸长比较小(A型纤维在1.5%左右，I型纤维约0.5%)，*这既是碳纤维的优点——具有较大的强度范围；又是它的缺点——这种材料的耐冲击性较差，因而当这种材料用于航空工业上，无论是发动机风扇叶片，或者飞机的前缘蒙皮都有一个耐飞鸟、流石、冰块冲击问题，而这些问题至今尚未完全解决。美国通用电气公司曾测定某些纤维的耐冲击性能^[11](见表1-2)，从表中可以看出高弹性模量的I型纤维耐冲击性最差。

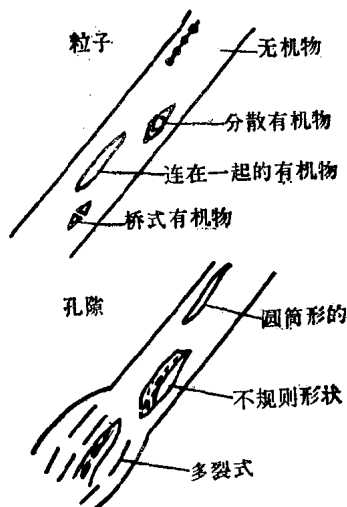


图 1-8 聚丙烯腈纤维内部缺陷的种类^[6]

* 碳纤维一般分为三类：900~1200°C处理的普通型即A型，1300~1700°C处理的高强度型即II型以及2500°C以上处理的高模量型即I型。

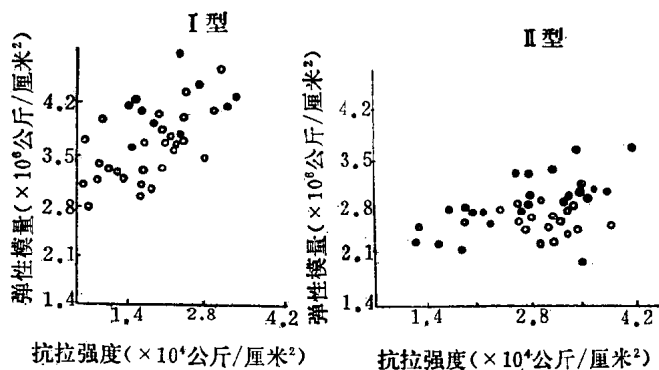


图 1-9 聚丙烯腈纤维受辐射后对抗拉强度和弹性模量的影响

黑点是经辐射后的结果,白点是未经辐射的数据。

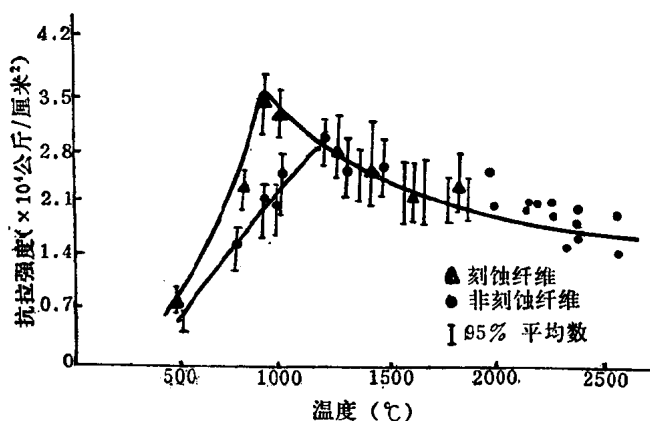


图 1-10 非刻蚀纤维和刻蚀强度的比较

因此美国通用电气公司,英国罗耳斯·罗伊斯公司试制风扇叶片时已从断裂伸长较小的高模量型纤维改用断裂伸长较大的高强度型或A型纤维^[12]。飞机上也开始采用II型和A型纤维制作零件^[13],这可能是认为纤维的弹性模量已足