

520

000112

V/A094

碳纤维入门

大谷杉郎 大谷朝男 著
吕健译 杨国华 审校



中国金属学会炭素材料学会
吉林炭素厂

碳纤维入门

大谷杉郎 大谷朝男 著
吕 健译 杨国华审校

中国金属学会炭素材料学会
吉 林 炭 素 厂

内 容 简 介

本书译自日本大谷杉郎和大谷朝男合著的《カーボンファイバ入門》一书。全书共分十章，是一本从碳的基本知识到碳材料，碳纤维的制法以及先进复合材料等的性能及用途的入门书。本书内容较新，通俗易懂，介绍了当今碳纤维领域的全貌。

本书是从事炭素工业的工程技术人员及有关高等院校师生的有益参考用书。

碳纤维入门

[日本] 大谷杉郎 大谷朝男 著
吕健 译 杨国华 审校
责任编辑 霍光庶

*

中国有色金属工业总公司	编辑
《轻金属》编辑部	
中国金属学会炭素材料学会	出版
吉林炭素厂	
中国科学院沈阳分院印刷厂	印张
787×1092 1/32 印张13 1/2 字数 200千字	

前 言

碳纤维，石墨纤维都被称作“碳纤维”，实际上是同样的东西。在美国，多数把它称作石墨纤维，但我们认为在理论上把它称作碳纤维更妥当。

近年来，有关碳纤维的新闻报道很多，报纸消息不一定能预测碳纤维的将来。碳纤维作为一种新的材料，确实已经进入轨道。

有关碳纤维的不完全的解释和理论比较多，但没有系统的著作，作者之一七年前同其他学者共同执笔写成的“碳纤维”（近代編集社出版）是迄今为止世界上唯一的实用专业书籍。最近又发行了同名修订本。这是一本内容详细的专业书，但人们还希望有一本更通俗的入门书，为此，我们写了这本书。

作者之一于1961年出版过一本“关于碳纤维”的袖珍竖版入门书。那本书很久以前就已经绝版了。不过最近还有人时常问起那本书。因此，我们写这本书时，基本上是以那本竖版入门书为基础，其中有一部分是原封不动地抄录。当然，在过去的十年中，由于在理论上和技术上都有很大进步，因此所写内容自然要作相应变更。

* “碳”“炭”二字，在本书中按如下规则译：

“碳”字指元素碳，作定语使用时如碳材料是指碳含量为90%以上，C/H比大于10的一种固体材料，它既包括经1300℃左右处理的“炭材料”，也包括经2500℃左右处理的石墨材料，本书中的“カーボンファイバ”是泛指，故译作“碳纤维”

审校者

本书首先从历史的角度观察炭所具有的特征。然后，介绍碳纤维的制法、结构、基本物理特性，最后阐述了有关碳纤维的应用现状，使用时注意事项等作者的见解。

本书的宗旨是尽可能通俗易懂，作者也是在这个思想指导下写本书的。但能否达到预想效果只有等待评价了。假如这本入门书果真通俗易懂，而且通过此书对掌握碳纤维领域的全貌有所帮助的话，那么，作者目的也就达到了。

鉴于入门书的性质，本书没有引用涉及广泛的原始报告，只在书末列举了主要参考文献。

书名叫作碳纤维好呢？还是称作纤维质碳好呢？过去著者认为后者较合适，然而最近，大多数人都使用前一种称法，并且日本纤维学会的投稿规定也是如此，作者也就随大势而所趋了。

1983年7月 作者

目 录

第一章 炭的历史和人类的历史	(1)
1.1 开拓铁器时代.....	(1)
1.2 电的世纪.....	(4)
1.3 原子反应堆中的碳材料.....	(8)
1.4 1克轻重也要考虑.....	(11)
1.5 黑色的内脏器官.....	(14)
1.6 碳材料的位置.....	(18)
第二章 多才多艺的碳材料的秘密	(22)
2.1 碳原子的特征.....	(22)
2.2 碳原子的三种排列方式.....	(24)
2.3 碳材料的结构.....	(31)
2.4 天赋的本质.....	(34)
第三章 碳材料的制取	(42)
3.1 从有机物制取炭的过程.....	(42)
3.2 本性难改.....	(45)
3.3 由气相制取炭.....	(52)
3.4 成形.....	(56)
第四章 碳纤维的历史	(63)
4.1 斯旺至今100年.....	(61)
4.2 碳纤维再次出现.....	(66)
4.3 聚丙烯腈系碳纤维的出现.....	(71)
4.4 沥青系碳纤维的出现.....	(75)
4.5 终于走上了轨道.....	(76)

第五章 碳纤维的三种制法	(79)
5.1 从高分子纤维制取碳纤维.....	(79)
5.2 从沥青制取碳纤维.....	(86)
5.3 气相成长法制取碳纤维.....	(92)
5.4 碳纤维的地位.....	(94)
第六章 具体制品及其特性	(102)
6.1 鸟瞰图.....	(102)
6.2 碳纤维的商品名称及其性能.....	(106)
6.3 中间基体材料.....	(113)
第七章 先进复合材料	(121)
7.1 胜过金属的材料.....	(121)
7.2 异能儿带来的烦恼——各向异性.....	(127)
7.3 三个臭皮匠顶个诸葛亮——混合型复合材料.....	(134)
7.4 重要的努力方向——碳纤维/金属复合材料.....	(141)
第八章 从钓鱼竿到飞机——高性能碳纤维	(143)
8.1 成形法一览.....	(143)
8.2 开发顺序——到制成大型飞机.....	(149)
8.3 陆上的先进复合材料.....	(157)
8.4 应用于汽车的途径.....	(162)
第九章 仅有强度是不够的	(165)
9.1 再论碳材料——先进复合材料以外的世界.....	(165)
9.2 工程塑料的世界.....	(168)
9.3 能代替石棉吗?.....	(182)
9.4 水泥和碳纤维.....	(185)
9.5 新型碳制品.....	(188)
第十章 日本的碳纤维工业	(192)

10.1 性能和价格预测·····	(192)
10.2 需要动态·····	(194)
10.3 环境污染和致癌性·····	(196)
10.4 即将出现的材料·····	(199)
附表 1,2,3·····	(201)
书录和有关技术文献·····	(209)

第一章 炭的历史和人类的历史

§1.1 开拓铁器时代

在北京郊区周口店洞穴中发现，和北京猿人骨化石一起有大量的炭和灰烬。属更新世中期*的地层，是大约四十万年前的遗物。那时，人类好像已经开始利用火，并且有了炉子。自然野火和山火出现的地方，可以更进一步追溯时代，这时我们会发现，人类一定是在大雨熄灭自然野火的遗迹中发现了燃剩的黑色残渣和炭。

不久，驯服了火的人类懂得了用火取暖和烧熟食物，并发现篝火和炉子周围有燃烧后生成的炭和烧剩的残渣。也许人类就是从这些经验中发现了炭比木头更容易起火，而且不冒烟这一非常优良的性质。大约在一万二千年前，人类知道了火能使粘土制成的器具变硬，强度变大。这是陶器时代的开始。但是，对当时的人类来说，炭不过是一种热源而已。

公元前4000~5000年前后，人类在篝火遗迹中发现了金属——铜。在热的作用下矿石中的铜原子和氧原子结合减弱，这时候碳比铜更容易和氧结合，在碳的作用下，氧被排出，剩下金属铜。这时，碳就不仅仅是作为热源，而且还起着从铜矿石中分离氧的还原剂作用。

此后，人类又知道了要产生高温，炭比木头更有利。为了加快燃烧速度进一步提高温度，人类又发明了窑和风箱。而后，人类开始生产比铜还要硬的铁。炼铁在欧洲大约是公元前3000年，中国是公元前2500~2600年，日本则是弥生文

* 原文为“中期洪积层”，现以辞海提法译出。——译校者注

化后期的事情。把铁矿石和炭混合在一起，用风箱送风获得高温，用炭还原，把氧和铁分离开来，这在当时是一件非常困难的作业。古希腊时代，非洲人把黄金与铁以10:1的比例进行交换的传说，至今仍在流传。

当人类懂得了铁具有优良的性质后，就努力改进炼铁方法。到十四世纪，出现了一种冶炼炉。也就是在用耐火石筑成的炉中，将铁矿石和木炭一层一层堆起来，点燃木炭，用风箱送风。（参照图1）得到的还原铁由于没有达到足够高的温



图 1.1 冶炼炉

度，所以是一种被称之为“熟铁”的比較软的海绵铁。在这里开始利用炭的新性质。将这种铁插进赤热的木炭中加热后，马上用锤锻打，这样的操作要耐心地反复多次，碳渗入铁中后，铁就变得更加坚硬，这种方法叫锤炼。

现在炼铁高炉的原型出现于十五世纪中叶欧洲中部。从此以后，这种高炉很快普及到整个欧洲。在那期间，风箱也由人力风箱变为以水车为动力的风箱，这种风箱可以送入更强的风。尽管如此，当时炉子的高度最高也不过4~5米。强风产生了更高的温度，制得的还原铁与低温时相比，更活泼地吸收碳，使铁的熔点下降成为生铁，并以熔融状态积存在炉底。从而由过去那种每出一次铁块就要拆一次炉子的间歇生产方式转为连续生产方式。不过，大量生产这种铁引起

* 图1.1(シシカ——等著作，平田宽等编译，技术历史增补，2卷，筑摩书店，1977)

木炭供应紧张。由于公布了森林禁伐令和限制使用木炭法，迫使很多高炉停止了生产。反过来考虑一下，除了木炭产量难以确保以外，木炭本身的性质也有不能进行大量生产的因素，这是由于木炭的强度太低。随着高炉的大型化，同铁矿石一起加入的木炭承受各种物质的重量也随之增加，由于木炭被压碎，气体就难以在高炉中流通了。

代之而登场的是当时作蒸汽机燃料使用的煤。但由于煤中含有大量的硫使铁变脆，因此为了预先除去硫和挥发分，将煤进行干馏，这样生产炼铁用焦炭。据说这种焦炭不易点燃，开始是和木炭屑，泥煤混合使用的。

以后为了提高生产率，一方面使高炉大型化，另一方面又不断进行高强度焦炭生产技术的开发。

高度达100米的高炉（参照图1.2）的生铁产量，1979年

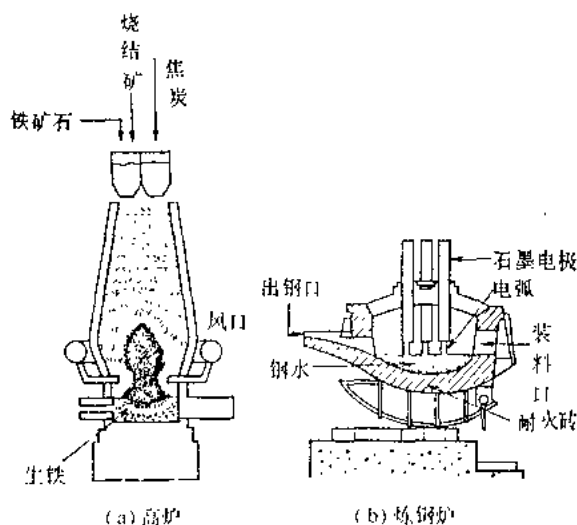


图 1.2 高炉和电弧炼钢炉

全世界是 $7.5 \times 10^8 \text{kg}$ ，为此要用 $3 \times 10^8 \text{kg}$ 的焦炭。为了进一步把生铁炼成具有一定性质的钢，需要调整成分，这就是炼钢过程。虽然多数是平炉法和转炉法，但仍有20~30%是将生铁和铁屑一起加到电炉内熔化，用石墨电极电弧放电的方法进行加热（图1.2）。最近，由于电炉开始大型化，石墨电极也相应增大。标准电极直径是24英寸（约60厘米）。这种电极，仅日本就年产 $20 \times 10^8 \text{kg}$ ，这真是有了炭才有钢铁。

§1.2 电的世纪

人类用炭制得了铁。接着，又以炭作工具开创了电的时代。发电机和电动机，照明，还有真空管和半导体的制造，都与碳材料有直接关系。

1799年伏特（意大利）将两种不同的金属浸在酸中连续获得电流成功。这就是伏特电池。1820年奥斯特（エルステズ）发现将电流通过金属线圈，则位于线圈中的磁铁便转动起来。而后，1831年迈克尔逊·法拉第发现了将永久磁铁放在线圈旁，磁铁一转动，在线圈中瞬间产生感应电流。以上就是电动机和发电机的原理。因此，如果在磁铁的两极中间把线绕成的转子转动的话，那么在转子里就产生了电。相反，电流流过转子，转子也会转动。问题是怎样把产生的电取出来，这只要把绕在转子上的电线两端接在固定于转轴上的两个环上，外部电线接头一边滑动，一边和这个环很好接触就可以了。这就是所谓的转子滑动接触体。固定于转轴上的环即所谓的滑环上面和滑动的外部电线端相接触，1880年最早运转的电动机开始用的是铜板刷和铜网刷。可是，由于铜刷与转子接触不良，飞进的火花常使转子受到损伤，所以不

能长期使用，发电机也是如此。

1564年英国发现天然石墨。由于天然石墨有良好的润滑性能，可作铅笔用。同时，人们还认识到天然石墨有很好的导电性。所以，在电动机出现几年后，石墨便取代了铜板，效果良好。这种用于滑动接触的石墨片叫电刷。之后，电刷也由天然石墨转为人造石墨。即使在今天，也还没有发现有像碳材料那样具有如此优良滑动性能的导电体。所以，电动机和发电机的电刷，至今仍继续使用碳刷。图 1.3 中所示的就是各种各样的碳刷。

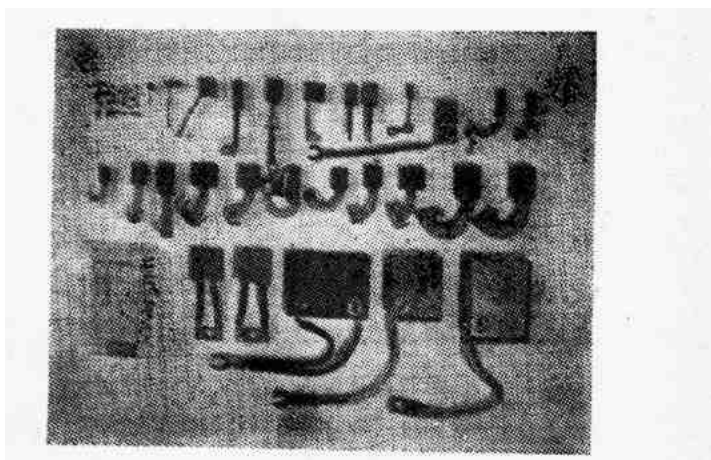


图 1.3 各种碳刷

用电照明的历史也离不开碳材料。1810年在伦敦出现瓦斯灯时，戴维用了2000个伏特电池，在两根炭棒中间产生弧光。金属中没有能耐像电弧那样高温的导电体。1821年雅布鲁契柯夫（ヤプロチコフ）使用炭棒的弧光照亮了巴黎的街道。但是炭电极的质量和电源仍有很多问题，所以，没有能

够达到实用化。1844年使用蒸馏炭*作电极材料,性能有显著改进,但作电弧灯电源用的电池容量太小。发电机的发明促进了电弧灯的实用化。不久,1851年在阿弗尔港的灯塔上使用,1870年普法战争中又在探照灯上使用。随后,车站、码头、剧场等场所也都用上了电弧灯(图1.4)。这期间,瓦斯灯的应用遍及整个欧洲大陆,作为一般照明,新开发的白炽灯不久占了优势。由于用电弧方法获得的光线强,使用也很方便,所以,现在部分电影放映仍用电弧灯。

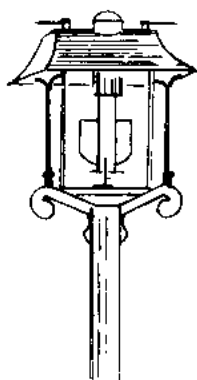


图 1.4 1870年美国典型的电弧灯

另外,戴维进行了细白金丝通电照明的试验。虽然白金丝在空气中不易燃烧,但也不能长时间使用,因此,还要继续寻找更好的材料。1879年斯旺和爱迪生分别将炭丝密封在真空玻璃中制成了灯泡。以此为转折点,白炽灯成了照明之王。接着从1920年前后开始,钨占领了炭丝的地位。然而,是

* 在生产煤气时,炭化室的煤分解生成的煤气,在高温炉壁上接触分解析出的炭称蒸馏炭。

耐热的导体——炭开创了电灯的世界。

这一期间，爱迪生又开始着手研究炭丝的消耗。发现了一个奇妙的现象。往炭丝灯泡中放入其它金属片后，一打开电灯，金属片便带上了负电。更有趣的是，若想办法使金属片带正电，则它和炭丝间有电流流动。但是在带负电的情况下就没有电流流动。这种现象导致1900年初福雷斯脱（フォレスト）发明真空管，并且也是生产收音机，电视机、计算机的起点。现在，真空管已转向半导体，炭再次作为一种工具而起一定的作用。在半导体领域中，制造晶体管和集成电路时，必须在高温下和各种环境中操作，这时，晶体管和集成电路像章鱼样排列在发热体上，要求这种发热体材料和金属的反应性要低，纯度要高。于是，碳发热体又再次出现了。

不言而喻，金属是导电体的代表，这是毫无疑问的。可是，在发电和使用电的时候，就不能只期待金属，而且还需要有其他导体。即具有特殊滑动性，耐热性，稳定性而且纯度高的材料。碳材料确实是具有可以满足上述要求的导体。因此，它是电气时代不可缺少的工具。

碳材料，不仅是使用电时的工具，同样，作为大型产品也十分活跃。前述电炉炼钢用的电极就是其中一例。另外还有用电和炭来生产铝。铝和氧结合很强，仅与炭混合加热不能将铝和氧分开。起初，将氧化铅在氯气中加热制取氯化铝，然后同容易和氯化合的金属钠加热制取金属铝。铝在当时属于贵金属。1886年霍耳（美国）和埃鲁特（法国）研制出铝的熔盐电解法。要到 2000°C 以上才熔融的氧化铝，加了15%左右的冰晶石（ NaAlF_6 ）后，在 $950\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 就熔融了。用电解法从这种熔融物的阴极一侧析出金属铝。通电的

地方，所需的耐高温材料就是炭。在图 1.5 所示的炭电解槽中，加入氧化铝和冰晶石的混合物，由于和上面的炭电极之间通过电流而熔融，这样在电解槽的底部阴极便析出金属铝。现在我们周围广泛应用的铝，也是靠炭材料制取的。

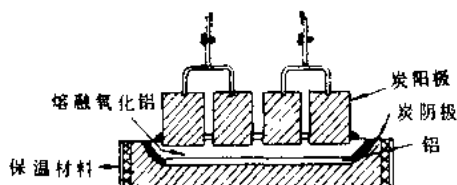


图 1.5 制铝用熔盐电解槽

§1.3 原子反应堆中的碳材料

1942年12月，在美国芝加哥大学的原子反应堆——芝加哥反应堆1号（CP-1）中，燃起了历史上最早的原子之火。这个原子反应堆的堆芯部分结构如图 1.6 所示。首先核

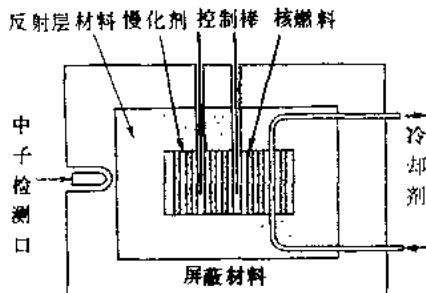


图 1.6 石墨原子反应堆断面原理图（网眼部分是石墨材料）

燃料发生核裂变产生能，使堆芯温度上升，通过冷却剂，将能量以热量的形式取出来。要连续提取热量，核裂变的连锁反

应必须顺利进行，否则是不行的。由于核裂变产生的中子速度过大，击中下一个核燃料原子核的概率就较小。所以需要有一种材料来降低中子速度提高命中率，这就需要有慢化剂。台球的球和另外一个质量相同的球碰撞可降低速度。同样，为了有效地降低中子速度，尽可能碰撞质量小的原子核。用质量小的，稳定的，而且又容易处理的物质把燃料包围起来，这就是慢化剂。慢化剂最好是具有很轻原子核的物质。所以使用碳材料和水。

假如不能控制核裂变反应，原子反应堆就要出事故，要防止这些，只要把吸收中子的材料插入堆芯就可以了。用镉、硼、银等制作的棒被称作控制棒。

用燃料、慢化剂、控制棒可以控制堆芯的核裂变反应。但是，还有中子外漏的问题。为了使中子返回内侧而不外漏，必须将整体用反射层材料包围起来。这种反射层材料与慢化剂相同，是用碳材料制成的。芝加哥原子反应堆1号用了 $385 \times 10^3 \text{kg}$ 碳材料，因此说芝加哥1号原子反应堆是由碳材料做的并不夸张。在这以后开发的发电用原子反应堆大部分不是用碳材料而是以水作慢化剂。所以碳材料对原子反应堆的贡献，仅仅起了一个打开门扉的作用似乎已经结束了。但是，最近碳材料又迎来了一个新的大显身手时代。

高温气冷反应堆是现在开发的一种反应堆。在此之前，堆芯温度不过 300°C 左右，现在一下提高到接近 1400°C 。提高堆芯温度，不光提高了热能的利用率，而且还显著地扩大了这些热的直接利用范围。所以将这种反应堆称作多用途气冷堆。温度一上升到 1000°C ，就不能再用水作慢化剂了，所以又重新使用碳材料。碳材料即使在 1000°C 以上的高温中经受