

應用新科技

碳纖維材料入門

工学博士 大谷杉郎・工学博士 大谷朝男 共著

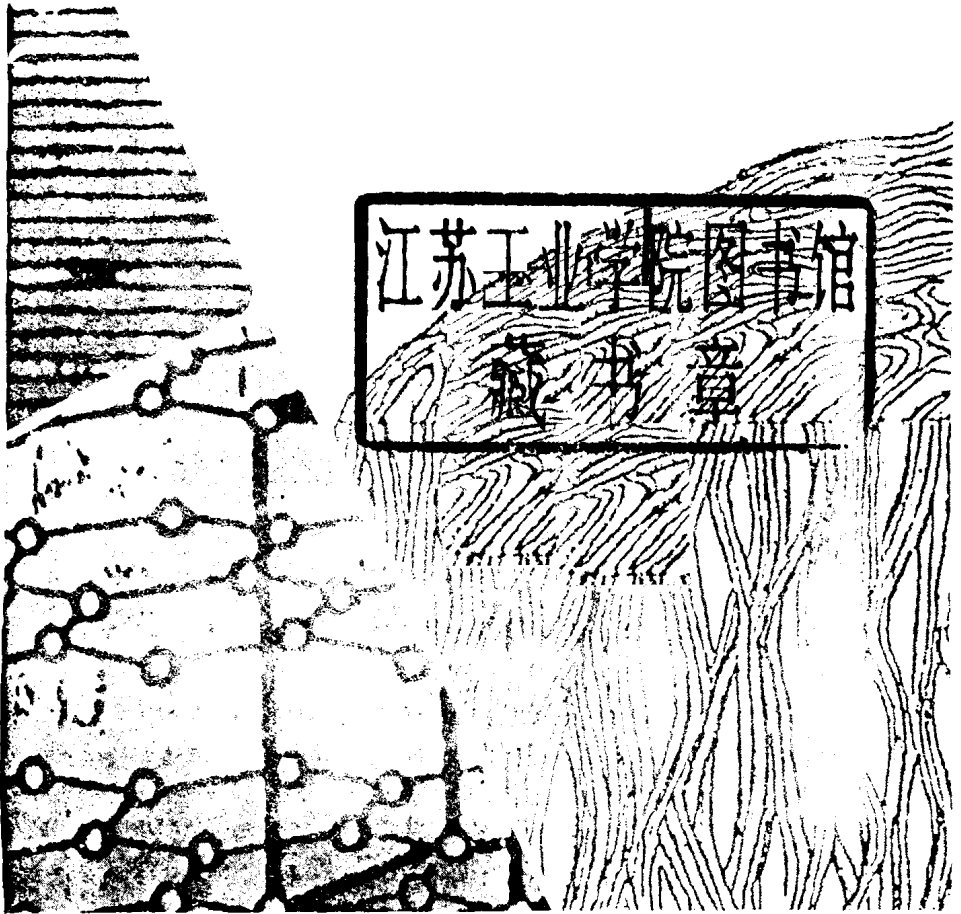
賴耿陽譯著

應用新科技

碳纖維材料入門

工学博士 大谷杉郎・工学博士 大谷朝男 共著

賴耿陽譯著



復漢出版印行

序

碳纖維(carbon fiber)在美國常稱為 graphite fiber ,但學術上似以 carbon fiber 較適當。

近年有關碳纖維的報導很多,碳纖維似已成上軌道的新素材。

片段解說或總說類較多,並無系統的成書,著者7年前共同執筆的「炭素纖維」(近代編集社)為世界上空前的唯一實務成書,厚達700頁。讀者反應需要一本簡易的入門書,所以特另編本書。

本書先在歷史上觀察碳物質的物質,接著介紹碳纖維的製法、構造、物性的基本,最後談應用的現狀、利用時的注意事項。

平易的編寫須一針刺到本質,若此入門書真能簡單看懂,把握此分野全貌,即達著者的目的。

著者

1983年12月

碳纖維材料入門/ 目次

第 1 章 炭的歷史與人類的歷史	1
1.1 開拓鐵器時代.....	1
1.2 電的世紀.....	3
1.3 原子爐中.....	5
1.4 減輕 1 公克也不錯.....	6
1.5 黑色臟器.....	8
1.6 碳的地位.....	10
第 2 章 碳的秘密	12
2.1 碳原子的特色.....	12
2.2 碳原子的三種排列法.....	14
2.3 碳材料的構造.....	17
2.4 天賦的素質.....	19
第 3 章 製造碳材料	23
3.1 從有機物到碳的過程.....	23
3.2 本性難移.....	25
3.3 從氣相出發.....	28
3.4 成形.....	31
第 4 章 碳纖維的歷史	35
4.1 史旺以後 100 年.....	35
4.2 碳纖維再上陣.....	36
4.3 PAN 系的登場.....	39

4.4	瀝青的登場	42
4.5	總算上軌道	43
第5章	碳纖維的三種製法	44
5.1	從高分子纖維製成	44
5.2	由瀝青製成	47
5.3	從氣相成長	51
5.4	碳纖維的地位	52
第6章	具體的製品與其特性	57
6.1	鳥瞰圖	57
6.2	碳纖維的品牌與它們的特性	59
6.3	中間基材	64
第7章	先進複合材料	70
7.1	超越金屬	70
7.2	異方性	73
7.3	混成複合材料	77
7.4	CF / 金屬複合材料	79
第8章	從釣竿到飛機—HPCF的用途	82
8.1	成形法一覽	82
8.2	開發的順序——已作成巨無霸客機	85
8.3	地面的先進複合材料	89
8.4	汽車	91
第9章	單是強並非萬能	94
9.1	碳的再認識——ACM 以外的世界	94
9.2	工程塑膠	96
9.3	取代石綿	104
9.4	水泥與碳纖維	105

9.5 新形碳成形品.....	106
第10章 日本的碳纖維.....	110
10.1 特性與價格的預估.....	110
10.2 需要的動態.....	111
10.3 環境污染與發癌性.....	112
10.4 接著要來的.....	113
附 錄.....	115

第 1 章 炭的歷史與人類的歷史

1.1 開拓鐵器時代

北京郊外的周口店洞窟發見北京原人的骨骸與大量炭、灰燼。因屬中期洪積層的地層，距今約 40 萬年前。當時的人類可能已利用火，有了爐子。自然的野火、山中火災應更早見過。在自然野火被雨淋熄的遺跡，人必然會看到黑色的燃剩部份或炭。

不久，馴服火的人類學會取暖、燒食物，在柴火或爐的周圍，必會看到燃燒不完全的炭或燃剩的殘部。由這些經驗中，也許會注意到炭比木柴易着火，也不冒煙。約 1 萬 2 千年前，人類知道粘土作的器具會因火而變強硬，啓開陶器時代。但對當時的人類而言，炭只是單純的熱源之一。

紀元前 4000 ~ 5000 年頃，人類在爐火的遺跡發見金屬——銅。礦石中的銅原子與氧原子的結合力因熱而減弱。比銅易與氧結合的炭作用於該處，抽出氧，殘留銅的金屬，此時，炭不只是單純的熱源，也是從銅抽出氧的還原劑。

後來知道欲形成高溫度時，木炭比木柴有利，發明增快燃燒速度、增高溫度的窖和風箱。人類煉出比銅強硬的鐵，這在歐洲是紀元前 3000 年、中國是紀元前 2500 ~ 2600 年、日本是彌生文化後期。混合鐵礦石與炭，以風箱送風，獲得高溫，炭的還原力使氧脫離鐵，這在當時可能很困難，在古希臘時代，一部份非洲人以 10 : 1 的重量比交換金與鐵。

知道鐵之優秀性質的人類努力改良其製法，直到 14 世紀，以耐火性的石塊築成煉爐，其中以層狀堆積鐵礦石與木炭，使木炭着火，以風箱送風（圖



圖 1.1 煉爐

1.1)，所得的還原鐵因溫度不夠高，成為海綿狀的較軟煉鐵，但這已開始利用炭的新性質。此鐵插入紅熱狀態的木炭中加熱；迅速錘打，如此耐心反覆，使炭滲入鐵中，可使鐵更硬，此即鍛煉法。

現今製鐵法原型的高爐出現於 15 世紀中頃的中歐，很快傳遍全歐，其間，從人力風箱變為水車風箱，供給更強的風，當時的爐高最大 4 ~ 5 m，強風產生更高溫，作成的還原鐵比溫度低時更活潑吸收碳，結果，鐵的融鐵下降，成為生鐵，以熔融狀態積存爐底。從此前每次破爐取出鐵塊的分批 (batch) 方式變成連續生產方式。但是，大量生產鐵需要很多木炭，政府被迫公佈森林砍伐禁止令或木炭使用限制法，不少高爐中止作業。木炭量不易確保，木炭本身的性質也不易大量生產，木炭強度弱，隨高爐的大形化，連同鐵礦石一起裝入的木炭承受的內容物重量增大，木炭被壓潰，氣體不易通過高爐中。

取而代之的是當時蒸氣機的燃料用的煤炭，但煤炭中的大量硫黃會使生鐵脆化。為預先除去硫黃或揮發分，把煤炭烘焙，這是製鐵用焦炭之始。焦炭也不易着火，所以起初混用木炭屑或泥煤。

為增高生產性，把高爐大形化，另一方面作成相對的高強度焦炭。

高度 100 m 的高爐 (圖

1.2) 產生的生鐵量在 1979 年是全世界為 $7.9 \text{億} \times 10^3 \text{kg}$ ，用掉 $3 \text{億} \times 10^3 \text{kg}$ 焦炭。為使生鐵成為有所定性質的鋼，有必要調整成分，大都用平爐法或轉爐法，20 ~ 30% 以電氣製鋼法作成，此方法是把生鐵與廢鐵一起裝入電爐熔融，加熱方法是用石墨電極的電弧放電 (圖 1.2)，最近，爐也大形化，石墨電極也增大，標準品的大小為直徑 24 吋 (約 60 cm)，碳電極在日本年產 $20 \text{萬} \times 10^3 \text{kg}$ 。

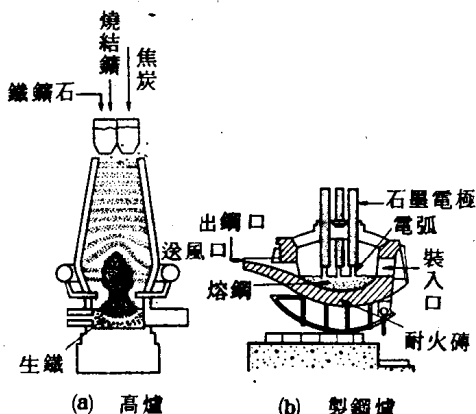


圖 1.2 高爐與弧光式製鋼爐

1.2 電的世紀

由炭得鐵的人類再用炭為小道具，建立電的時代，碳材料直接關連的是發電機、電動機、照明、真空管、半導體的製造。

1799年 Volta (義大利)把2種不同的金屬浸入酸中，連續取出電流，此即 Volta (伏打)電池。1820年 Oersted (丹麥)用此連續電流對金屬線圈通電流，發見線圈中的磁鐵會旋轉。1831年法拉第在線圈旁移動永久磁鐵，發見線圈中在瞬間激起電流，這是電動機與發電機的原理。因而，卷電線的轉子在磁鐵兩極間旋轉的話，轉子會發生電。反之，對轉子通電流的話，轉子會旋轉。問題是如何對旋轉中的轉子通電流或取出。把卷於轉子的電線兩端部結合於固定於旋轉軸的二環，外部的電線端在此環上滑觸即可，此即旋轉體滑動接觸體。在固定於旋轉軸的滑環上滑動的外部電線前端最初是用銅板或銅網刷，1880年旋轉第1部電動機，但銅刷與轉子的接觸不良，會迸出火花，或損傷轉子，不耐長期間使用，發電機也相同。

1564年英國發見的天然石墨因其滑性而用為鉛筆，也知其電導性良好，電動機問世數年後，用石墨取代銅板。此滑觸用石墨小片稱為電

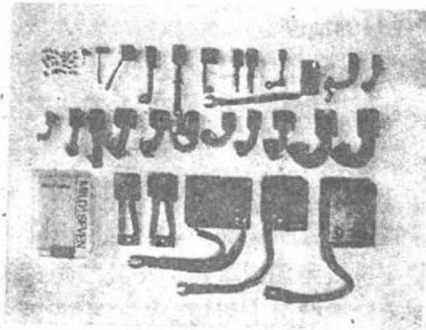


圖 1-3 各種碳刷

刷子 (brush)，後來，電刷子從天然石墨改用人造石墨，目前尚未出現有碳材料之優良滑動特性的電傳導體，電動機、發電機的電刷都是用碳塊，圖 1.3 為各種碳刷。

電氣照明歷史也離不開碳材料，在瓦斯燈首先亮於倫敦的 1810 年

頃 Davy 用 2000 個伏打電池，在 2 支碳棒間迸出電弧，金屬中無可耐電弧高溫的電導體。1821 年雅布羅吉柯夫用碳棒電弧燈照明巴黎街道，但碳電極的質或電源有很多問題，未至實用化，1844 年用甌炭（retort carbon）（製造煤炭瓦斯時，煤炭在甌中分解生成的瓦斯在高溫器壁接觸析出的碳）為電極材料，顯著改善特性，但電源電池的容量對電弧燈嫌過小。促進電弧燈實用化的是發明發電機。1851 年哈布爾港的燈塔，1870 年的普法戰爭使用探照燈，後來，車站、船塢、劇場等用電弧燈（圖 1.4），此期間，瓦斯燈也傳遍歐洲各地，不久開發的白熱電燈占一般用照明的大勢。但用電弧可得強大亮度，至今仍局部用於電影等。

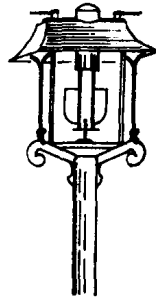


圖 1.4
1870 年代美國典型的電弧燈

Davy 另對細白金線通電流，嚐試照明，但是白金線在空氣中易燃，無法長期使用。1879 年史汪與愛迪生個別在真空玻璃球中密封碳線，作成電燈，白熱電燈躍居照明的王座，1920 年後，鎢奪取碳線的地位。

愛迪生研究碳線的消耗，發見奇妙的現象，連同碳線把金屬線封入燈泡中，亮燈時，金屬板帶負電，更有趣的是帶正電的金屬板與碳線可通電流，負時不通。此現象是 1900 年初期霍烈斯特發明真空管、收音機、電視機、計算機的原點，今天又從真空管步入半導體時代，這又用炭為小道具，以半導體製造電晶體或 IC 時，需要高溫操作，此時，電晶體、IC 在發熱體上排成宛如烤章魚，此發熱體要求與金屬的反應性低、高純度，這也使碳發熱體派上用場。

電導體的代表當然是金屬，但產生電、利用電時，需要金屬所無的傳導體，例如特殊的滑動性、耐熱性、安定性、高純度等，碳是滿足這些要求的電導體，乃電氣世紀不可或缺的小道具。

碳材料不只是利用電時的小道具，同樣的理由也用於大道具，前述的電氣製鋼用電極即其一例。另一由電與炭作成的是鋁。鋁與氧的結合很強，只混合炭而加熱，鋁金屬不會脫離氧。初期是在氫氣流中加熱氧

化鋁，作成氯化鋁，其次與易結合氯的鈉金屬加熱，取出鋁金屬，把鋁視同貴金屬。1886年霍爾（美國）與耶爾（法國）開發鋁的熔融塩電解法。非在 2000°C 以上不能熔融的氧化鋁添加約15%的冰晶石（ Na_3AlF_6 ）後可在 $950 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 熔融，由此熔融物藉電分解在陰極部析出鋁金屬，此時也需要通電而耐高溫的材料，碳很適用，裝入圖

1.5所示炭箱中的氧化鋁與冰晶石混合物以與上方碳電極之間的電流熔融，在陰極部的炭箱底析出鋁金屬。如今吾人廣用的鋁也借碳材料之力。

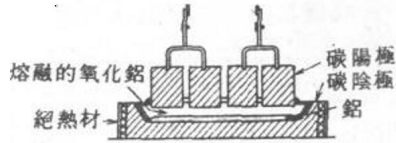


圖 1.5 鋁製造用熔融塩電解爐

1.3 原子爐中

1942年12月美國芝加哥大學的原子爐CP-1 燃起史上創舉的原子之火，此原子爐的中心部概略成圖1.6的構造。核燃料發生核分裂，產生能量，爐心溫度上升。經冷卻材取出熱。欲連續取出時，核分裂的連鎖反應須順利進行，但核分裂產生的中子速度過大，命中

一次核燃料原子核的機率小，故需減低中子速度增高命中率的材料（減速材）。撞球的球碰到另一球會減低速度是由於兩球的質量相等。同樣，為有效減低中子的速度，盡量碰撞質量小的原子核即可。以質量小而且易處置的安定物質包住材料，此即減速材，減速材本質上宜為有輕原子核的物質，使用碳或水。

若不能控制核分裂反應，原子爐會暴走，為防止如此，使吸收中子的材料進出爐心而控制即可，此稱控制棒，使用鎳、硼、銀等。

燃料、減速材、控制棒可控制爐心的核分裂反應，但中子不可漏往外部，故以反射材包住全體，使中子跳回內側，防止漏往外部，反射材與減速材同樣採用碳材料，CP-1號用 $385 \times 10^3 \text{kg}$ 的碳材料，CP-1號原子爐可說以碳材料作成。後來開發的發電用原子爐大部份不用碳

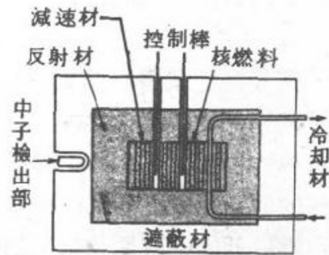


圖 1.6 石墨形原子爐的斷面概念圖
(網目部分為石墨材)

，以水為減速材。

現在開發中的原子爐之一為高溫氣體冷卻爐，把素來最高約 300℃ 的爐心溫度升高到約 1400℃，升高爐心溫度不只增高熱能的利用效率，也擴大直接利用該熱的範圍，又稱多目的氣體爐。1000℃ 以上的溫度不能用水為減速材，再度利用碳材料，在 1000℃ 以上的高溫曝露於強放射線，也不改碳材料的特性，圖 1.7 的構造中，() 的部份為碳材料。

開發高溫氣體冷卻爐時，碳除了減速材或反射材之外，有另一重要的作用，亦即防止核分裂發生的放射性氣體造成污染。在爐心溫度低的一般原子爐，為此目的把核燃料封入金屬容器，但核燃料溫度最高 1400℃ 的高溫氣體冷卻爐不能用金屬容器，解決此問題的是以碳殼包住核燃料的微小封囊（圖 1.7）。此炭封囊成為壓力容器，外側的高密度碳層把發生的放射性氣體或一氧化碳氣體封入內側。

原子爐與碳材料密不可分的原因在碳的本質，因它耐放射線、在高溫也安定、可達高純度，且是本質上很輕的元素。

1.4 減輕 1 公克也不錯

原子爐用碳材料的原因在其本質上為輕元素（1.3），航空、太空

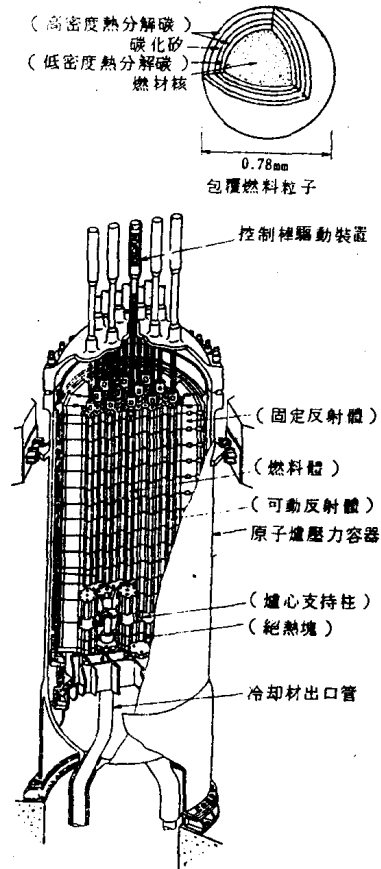


圖 1.7 多目的高溫氣體實驗爐的爐體構造與包覆燃料粒子。() 為碳材料

用材料也需求輕元素。當然，單是輕還不夠，其他特性也是問題所在，但輕為首要條件。

萊特兄弟的飛機飛天以來已80年，其後航空、宇宙的技術分野進展神速，蘇聯的Sputnik（衛星）1號在1957年領先升空後，發展奇快。在四分之一世紀中，人類已往返月球，在太空中建立基地。在此中扮演主角的碳材料即是本書的主題——碳纖維，詳7章、8章。

地上構造材料的先決條件是強力、易用、廉價，所以鐵成為主角，但天空、太空中就以輕為首要條件，飛機、太空船為克服重力，須產生高速，必然有大力作用於機體，希望輕而強、輕而難彎的材料。碳、硼、矽等元素為有力的輕元素，同材料的強度也因形狀而異，最易強化的形狀為纖維，並排纖維而以樹脂或金屬結合，必成最輕而強的材料，此即複合材料。

1950年代中頃起，競相開發新纖維、新複合材料，產生硼纖維、碳纖維、純有機物的aramide纖維等。若以強度比較，密度雖為數分之一，却都優於鋼。

初期的碳纖維最早用於火箭的橙色炎噴射口內襯，此部份不必很強，碳又是優秀的絕熱材料，此時的絕熱方式稍特殊些，碳纖維或凝結它的樹脂曝露於高溫而分解、氣化時，相對吸收多餘的能量。除了通常意義的絕熱性外，兼有此種防禦方式的材料稱為abrasion材料，以酚樹脂凝結的複合材料至今仍是最優秀的abrasion材料之一。

不久，碳纖維本身的特性也改善，隨著複合材料成形技術或利用法的開發，漸用為原始目的的太空船構造零件，用於此種目的的硼纖維等複合材料稱為先進複合材料，阿波羅挖取月球石子時的機器人手臂、最近太空梭大行李室的門都用它，這些構造材料不能曝露於太高溫，所以此處所用的複合材料以樹脂凝結輕而強的碳纖維。太空梭的船體突入大氣圈時，船體表面當然曝露於高溫，但此溫度不像火箭鼻端那麼高，除了極特殊的部位外，為1000℃以下，不用abrasion方式絕熱材也無妨，實際上，在高溫凝結

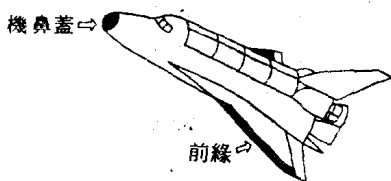


圖1-8 太空梭所用的碳纖維 / 碳複合材料（圖中黑色部份）



圖 1-9 小型商用機「Rear Fan 2100」

silica 纖維而最高耐熱溫度 1427°C 的防熱片貼有 $10 \times 10^3\text{kg}$ 以上，但是，機頭前端部、翼前端部的高溫連此 silica 片也不耐用，此處所用的材料是以碳凝結碳纖維的複合材料（C-C composite）上包覆防止氧化的碳化矽，耐熱溫度 1593°C 。利用碳輕而強、耐熱性大的長處，圖 1.8 所示太空梭塗黑的部份即是貼此材料的場所。

建立國家威信的太空探險幾不考慮成本，但飛機材料就不同了，另一差異是長期使用時的安全性保證。所以應用於飛機時是步步為營。

1981 年 1 月以碳纖維樹脂複合材料為主構造材料的小型商用機「rear fan 2100」試飛成功，載 8 人的總重量只 1750kg ，燃料費為大形汽車級的 4.67km/l 。同年 9 月，以碳纖維複合材料加設補助翼等的大形客機「波音 767」也升天。

以 1980 年分界，飛機的構造材料確實邁向先進複合材料，碳纖維確是主角之一。

碳纖維的開發改變人們對碳材料的認識，證明碳材料以適當的作法也可如此均質、強力。

1.5 黑色臟器

改變對碳材料之認識尚有另一動向，除了在太空活躍的碳材料之外，炭也當成人工生體材料而用於人的身體中。外科醫療主要以手術除去（切除）患部，但對較重症的患者要修補切除後的遺跡，或移植失去機

能的患部，腎臟、角膜的移植已不稀奇。有人說外科醫生的最終目標是利用移植或人工臟器的置換外科，但是，移植的器官若只依賴他人的人體，無法充分確保必要量，這是移植醫療的一大問題，也是人們積極開發人工生體材料的理由之一。

使用生體材料的生體內環境完全異於一般工業材料素來的使用環境，因而，材料評價的基準也完全不同。最基本的重要特性是生體親和性，對生體無毒性，無發癌性，與組織細胞的順應良好，不易引起血栓，在生體內的機械性特性不劣化。

人工生體材料似乎早就萌芽於古代Maya，該處有腦外科手術與填埋頭蓋骨孔的技術，可能有今天所謂的硬組織材料。當然，人工生體材料的正式研究始於數十年前，主要目的在人工血管、心臟瓣、各種關節、腱、韌帶的修補、人工齒根材等。起初用金屬、塑膠，最近使用以alumina為中心的陶瓷，現今的主流為前二者。但各有長短，直到1960年代前半，碳材才在此分野受到關心，關於人工血管的開發，碳有優秀的抗血栓性，問題在碳的成形性與機械性性質不夠。木炭、焦炭固不待言，電刷、原子爐用成形物的強度也不夠，缺乏表面堅牢性，性脆。只好期望於玻璃狀碳、熱分解碳、碳纖維等新碳材料。熱硬化性樹脂成形後，直接碳化的玻璃狀碳有很大的強度、表面堅牢性，成形也相當自由。從氣相堆積的熱分解碳可形成強固的表面層。碳纖維可為複合材料，也可直接應用於腱、韌帶。

1968年Bjork首先開發以熱分解碳包覆原子爐用石墨材料的碳製心臟瓣（圖1.10），除了抗血栓性外，還有優秀的耐摩耗性，比重也

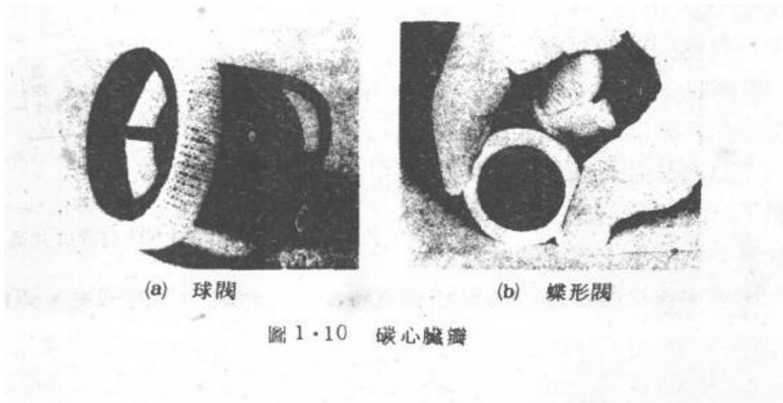


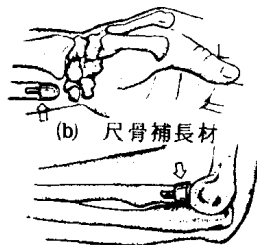
圖 1.10 碳心臟瓣

小，最適於此目的，已實用化，已用 30 萬個以上，占美國已用人工心臟瓣的 $\frac{3}{4}$ 。它們由 General atomic 公司分出的 Carbomedic (美國) 公司市售，該公司以同種材料提供人工齒根、各種關節等一系列製品，但尚未像心臟那麼成功。英國從 1977 年用碳纖維為 Achilles 腱等人工代用腱或韌帶，已頗有實績。德國研究以碳纖維、碳複合材料為中心的人工股關節、英國研究玻璃狀碳的心臟瓣、關節，日本研究有特殊表面構造的人工齒根材等。

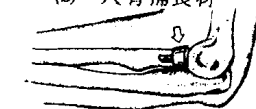
碳的生體親和性優於金屬或塑膠，問題在如何作成有自由形狀的強韌碳材料，圖 1.11 為若干碳製人工生體材料的試例。



(a) 齒根材



(b) 尺骨補長材



(c) 橈骨補長材
圖 1.11 各種碳人工生體材料(箭頭)

1.6 碳的地位

人類展開劃時代的技術性發展時，碳以各種形態貢獻。

從礦石製出鐵或銅時，碳為一枝獨秀的還原劑，目前尚無可如此容易大量得手的還原劑。

電氣世界需要耐熱性、特異滑動特性、耐蝕性而且安定的導電材料，這些是金屬難求的物性。開發原子爐時，碳是耐放射線而安定的材料，也是原子核輕的元素。

開啓宇宙之門時，碳的製法適當時，可得勝過金屬的強度、彈性率

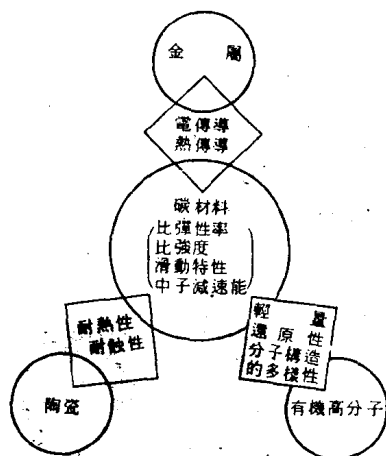


圖 1.12 碳材料的位置與共通點

碳對生體有很好的親和性，製法改善的話，在此分野也會有重大貢獻。

固體材料的代表有金屬、陶瓷、高分子有機物。各有特色，碳位於此三者中央（圖 1.12），所以開拓新技術世界時，可達成金屬高分子、陶瓷都辦不到的角色。但碳的學問研究仍有待建立更完全的體系。