

复合材料的增强 体纤维

一、纤维

- 1.纤维的概念和分类
- 2.几种合成纤维的制备方法和性能
- 3.复合材料中的纤维的排布方式

纤维（Fiber）：一般是指细而长的材料。
具有一定的长径比。



纤维的分类

❖ 按形态分

连续纤维（长纤维/丝）

短纤维（短切纤维/棉/毛）

❖ 按成分分：

有机纤维

无机纤维

❖ 按来源分

植物纤维

天然纤维 动物纤维

矿物纤维

人造纤维

合成纤维

2. 几种合成纤维的制备方法和性能

合成纤维的种类

无机纤维:

- ❖ 玻璃纤维
- ❖ 碳纤维
- ❖ 硼纤维
- ❖ 氧化铝纤维
- ❖ 碳化硅纤维
- ❖ 氮化硼纤维

有机纤维:

- ❖ 芳纶纤维
- ❖ 聚乙烯纤维
- ❖ 尼龙纤维

(1) 玻璃纤维

- 1) 玻璃纤维的结构和化学组成
- 2) 玻璃纤维的制造
- 3) 玻璃纤维的分类
- 4) 玻璃纤维的性能

1) . 玻璃纤维的结构和化学组成

玻璃纤维的结构

玻璃纤维的结构与玻璃相同

玻璃：由熔融体经冷却、固化而成的非晶态固体

玻璃态：非晶态固体的一种

微晶结构假说的要点

玻璃是由硅酸块或二氧化硅的“微晶子”组成，在“微晶子”之间由硅酸块过冷溶液所填充。

网络结构假说的要点

玻璃是由二氧化硅的四面体、铝氧四面体或硼氧四面体相互连成不规则三维网络；网络间的空隙由Na、K、Ca、Mg等阳离子所填充。

二氧化硅四面体的三维网状结构是决定玻璃性能的基础，填充的Na、Ca等阳离子称为网络改性物。

玻璃纤维的化学组成

SiO_2 + 金属氧化物

(Al_2O_3 , B_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , BeO 等)

SiO_2 : 构成玻璃基本骨架

$\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$: 助熔剂

Al_2O_3 : 网络形成体, 增加熔制温度

CaO, MgO : 网络中间体或填充体

氢氧化钠、氧化钾等碱性氧化物为助熔氧化物，它可以降低玻璃的熔化温度和粘度，使玻璃熔液中的气泡容易排除。

助熔氧化物主要通过破坏玻璃骨架，使结构疏松，从而达到助熔的目的。

因此氧化钠和氢氧化钾的含量越高，玻璃纤维的强度、电绝缘性能和化学稳定性都会相应的降低。

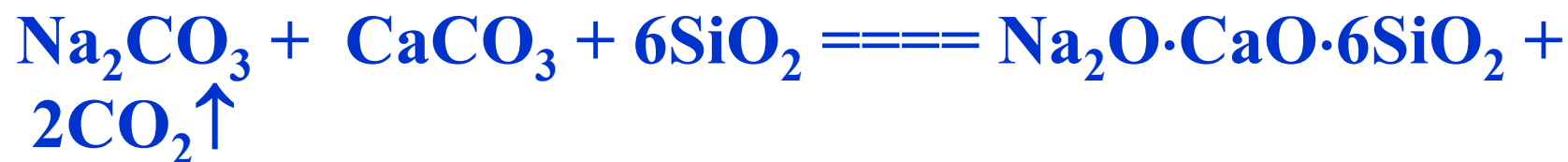
Na₂O, K₂O: 降低耐水性和电绝缘性

BeO: 增加**GF**模量，但毒性增大

Al₂O₃: 增加**GF**耐温性

ZrO₂: 增加**GF**的耐腐蚀性

——**普通玻璃** 硅酸盐玻璃，用石英砂、纯碱和石灰石共熔而制得的一种无色透明的熔体



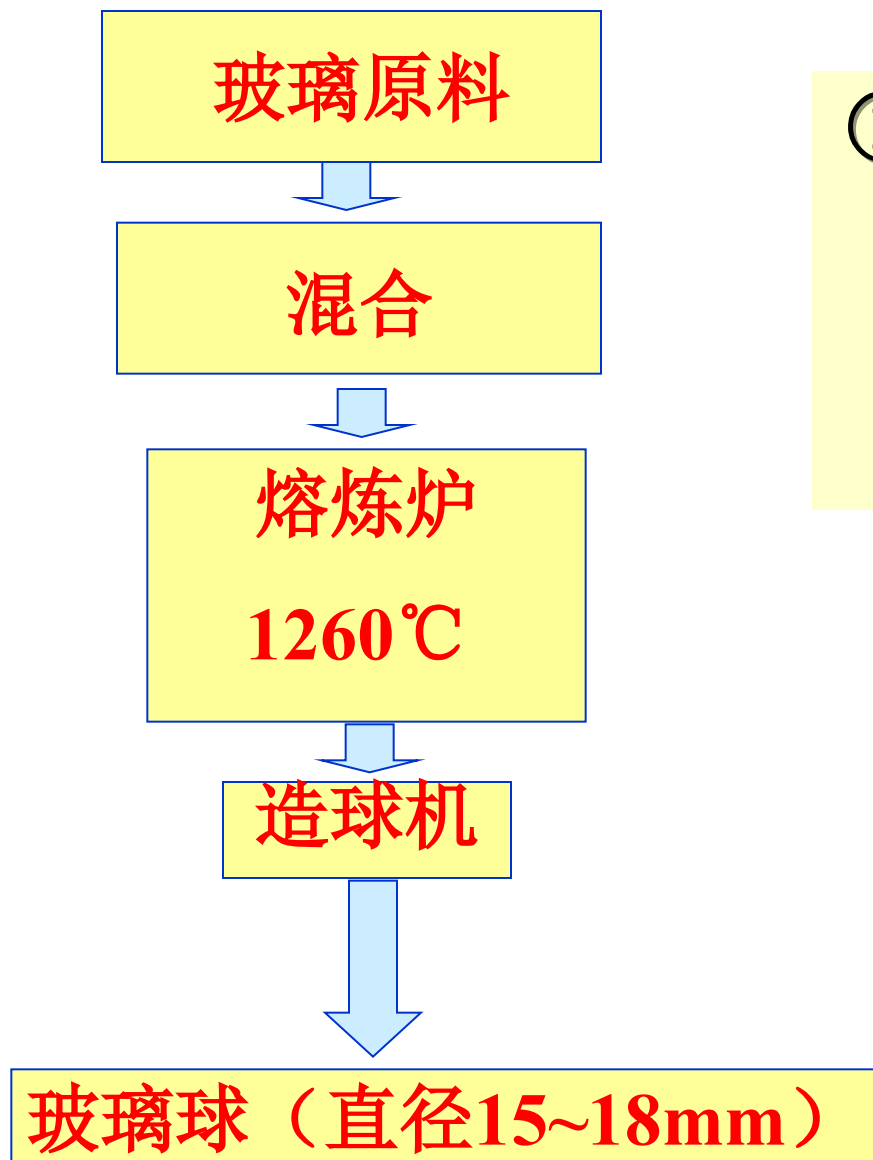
——**特殊玻璃** 改变普通玻璃的化学组成或对玻璃特殊处理，得到各种特殊性能的玻璃

玻璃纤维化学成分的控制，一方面要满足玻璃纤维物理和化学性能的要求，具有良好的化学稳定性；另一方面要满足制造工艺的要求，如合适的成型温度、硬化速度及粘度范围。

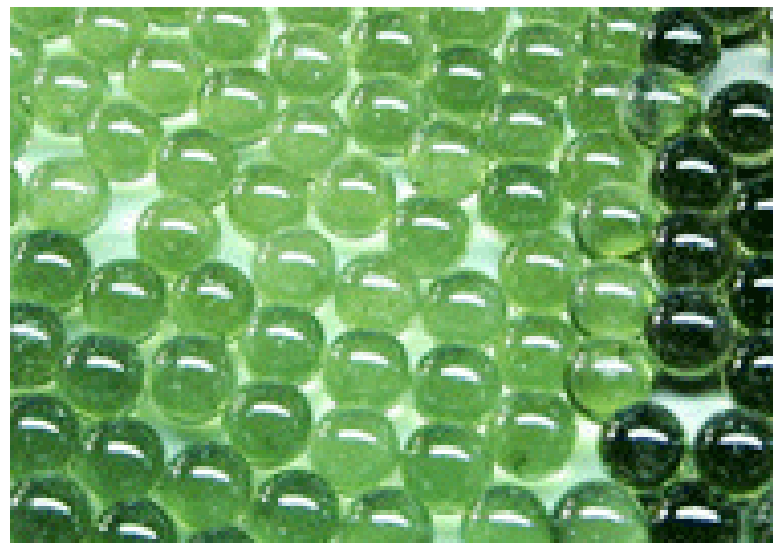
2) . 玻璃纤维的制造

- 1) 坩埚拉丝法（玻璃球法）
- 2) 窑池拉丝法（直接熔融法）
- 3) 吹制法（短纤维）
- 4) 玻璃纤维制品

1) 坩埚拉丝法（玻璃球法）



①制球：砂岩、石灰石、蜡石、硼酸及粘土等化工原料按比例计量、调配、混合后送入熔窑内制成玻璃液，玻璃液自熔窑中流出，制成直径1.8cm的玻璃球，作为拉丝的原料



② 拉丝

工艺参数:

铂金坩埚玻璃液温度:

约为 1300°C

漏丝板孔数: 102, 204,
408个, 国外3500个左右

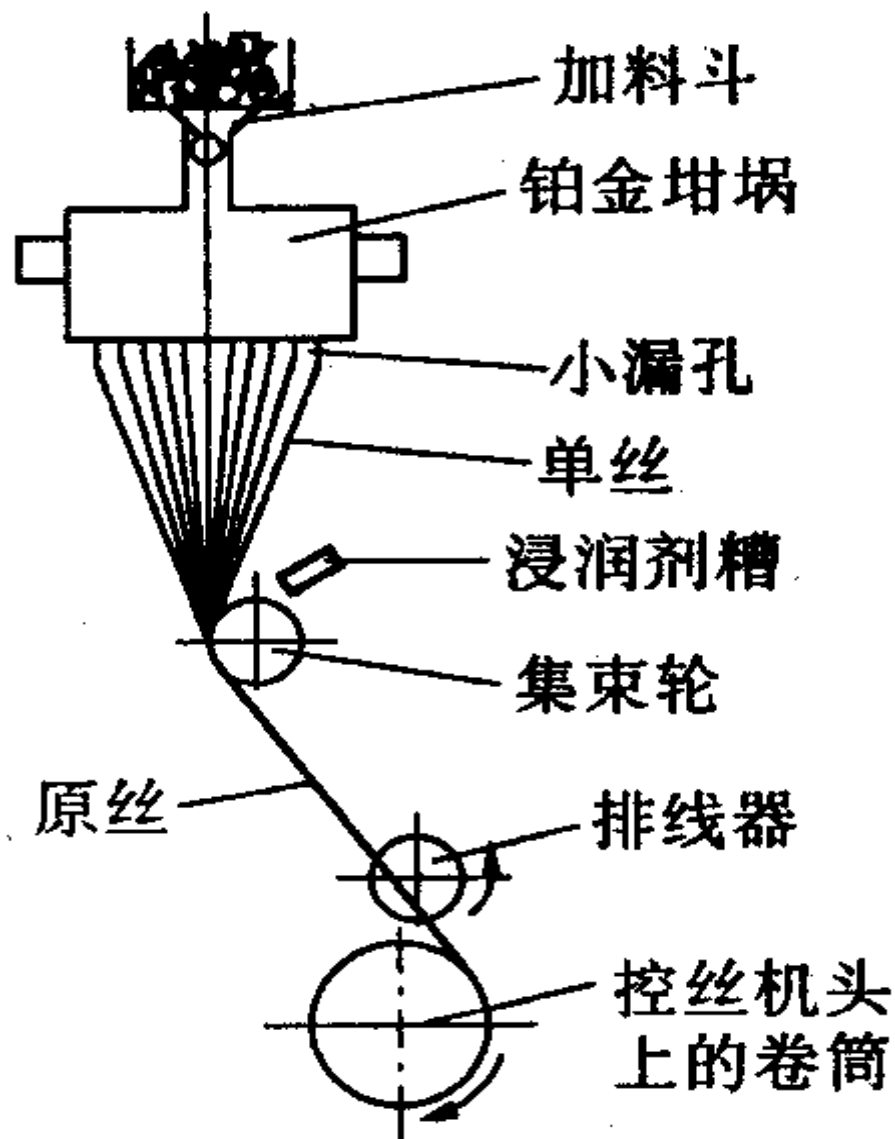
孔直径: $1.5\sim 2\text{mm}$

流出玻璃液温度: 1190°C

集束轮转速:

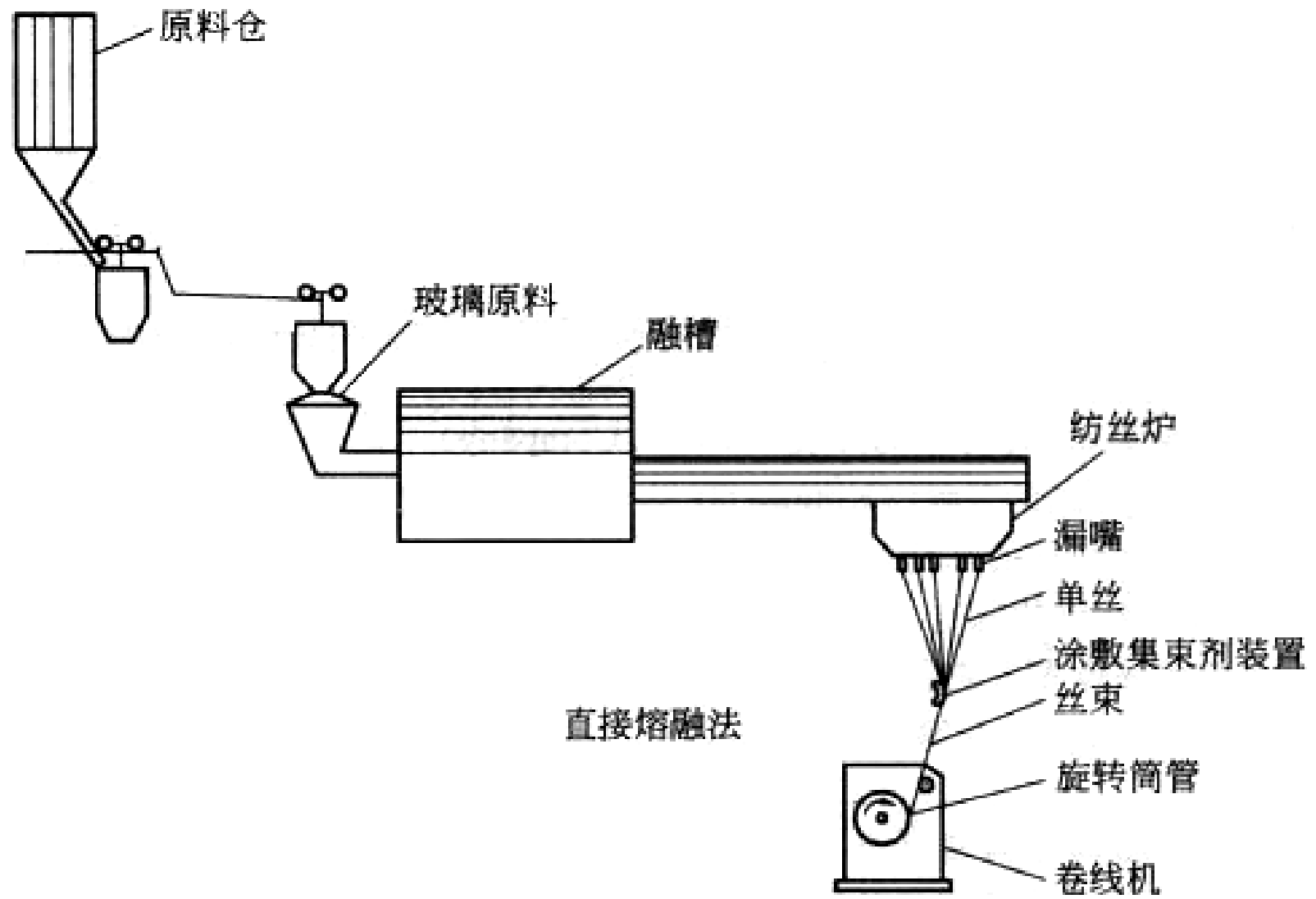
$1000\sim 3000\text{m/min}$

拉丝直径: $3\sim 20\mu\text{m}$



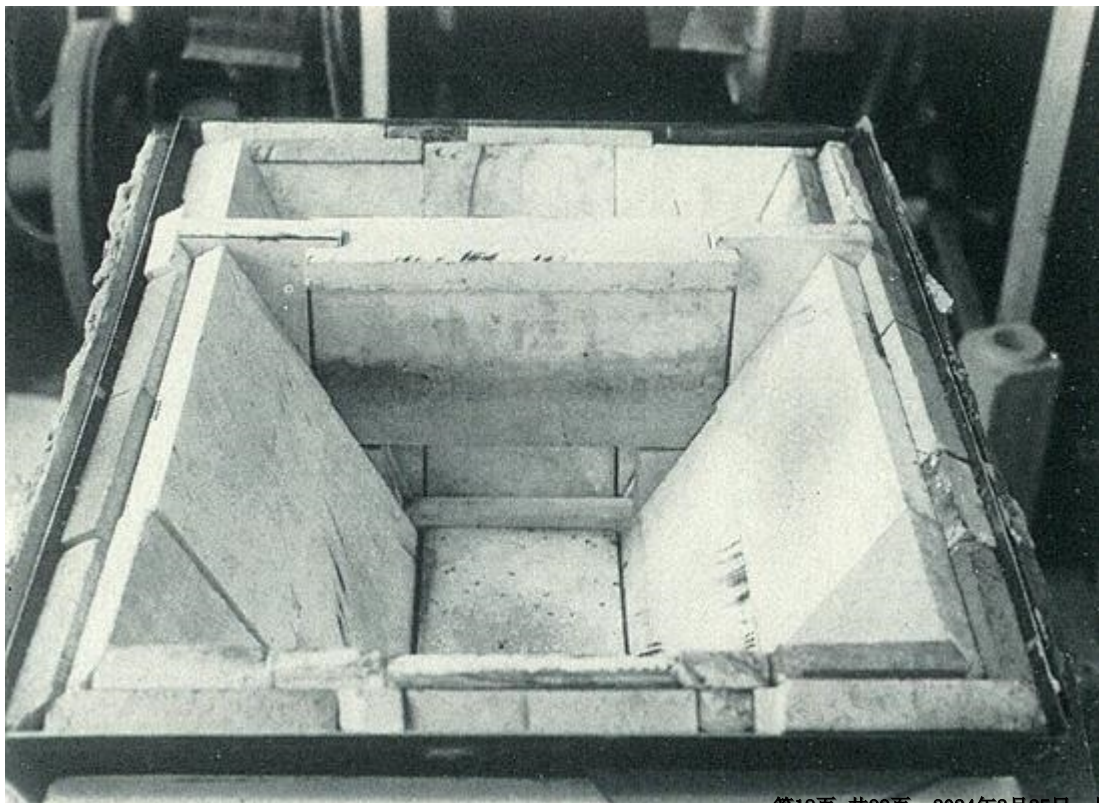
2) 池窑拉丝法（直接熔融法）

将玻璃原料投入熔窑熔化后直接拉制成连续玻璃纤维



优点:

- ①省去制球工艺;
- ②池窑容量大, 生产能力高;
- ③对窑温、液压、流量和漏板温度可以自动化集中控制;
- ④适用于多孔大漏板生产粗玻璃纤维;
- ⑤废产品易于回炉



3) 吹制法

- ❖ 在熔融的玻璃液从熔炉中流出时，立即受到喷射空气流或蒸汽流冲击，将玻璃吹拉成短纤维，将飞散的短纤维收集在一起，均匀喷涂粘结剂，可以得到玻璃棉或玻璃毡。

3). 玻璃纤维的分类

➤ 原料成分

➤ 单丝直径

➤ 纤维特性

原料成分

无碱玻璃纤维（E玻纤）：国内规定碱金属氧化物含量不大于**0.5**，国外一般为**1%**左右。强度高，耐热和电性能优良，能抗大旗侵蚀，不耐酸。

中碱玻璃纤维：碱金属氧化物含量**11.5-12.5%**。耐酸性好，价格低，主要用于耐腐蚀领域

有碱玻璃纤维（A玻纤）：类似于玻璃窗及玻璃瓶的钠钙玻璃，强度低，对潮气侵袭敏感，很少做增强材料

特种玻璃纤维：高强玻璃纤维i、耐高温玻纤

单丝直径

粗纤维：30 um

初级纤维：20 um

中级纤维：10 ~ 20 um

高级纤维：3 ~ 10um

对于单丝直径小于4 um的玻璃纤维称为超细纤维

纤维特性

高强玻璃纤维

高模量玻璃纤维

耐碱玻璃纤维

耐酸玻璃纤维

普通玻璃纤维(指无碱及中碱玻璃纤维)

4). 玻璃纤维的性能

玻璃纤维具有一系列优良性能，拉伸强度高，防火、防霉、防蛀、耐高温和电绝缘性能好等。

玻璃纤维的缺点是具有脆性，不耐腐，对人的皮肤有刺激性等。

外观和比重

一般天然或人造的有机纤维，其表面都有较深的皱纹；

而对于玻璃纤维来说，其表面呈光滑的圆柱，其横断面几乎都是完整的圆形。

宏观看来，由于**表面光滑**，纤维之间的抱合力非常小，**不利于和树脂粘结**；

又由于**呈圆柱状**，所以玻璃纤维彼此相靠近时，**空隙填充的较为密实**，这对于提高复合材料制品的**玻璃含量**是有利的。

玻璃纤维直径从1.5 ~ 25 μm ，大多数为4 ~ 14 μm 。

玻璃纤维的密度为2.16 ~ 4.30 g / cm^3 ，其比重较有机纤维大很多，但比一般的金属比重要低，与铝相比几乎一样。所以在航空工业上用**复合材料**代替**铝钛合金**就成为可能。

此外，一般情况下，**无碱玻璃纤维的比重大于有碱纤维。**

表面积

由于玻璃纤维的表面积大，使得纤维表面处理的效果对性能的影响很大。

玻璃纤维的拉伸强度

玻璃纤维的最大特点是**拉伸强度高**。一般**玻璃制品**的拉伸强度只有40 ~ 100 MPa，而直径3 ~ 9 um的**玻璃纤维**拉伸强度则高达1500 ~ 4000 MPa，较一般合成纤维高约10倍，比合金钢还高2倍。

玻璃纤维比玻璃的强度高很多，主要有两方面的原因：

A、玻璃纤维高温成型时减少了玻璃溶液的不均一性，使微裂纹产生的机会减少。

B、玻璃纤维的断面较小，随着表面积的减小，使微裂纹存在的几率也减少，从而使纤维强度增高。

玻璃纤维的化学性能

玻璃纤维除对氢氟酸、浓碱、浓磷酸外，对所有化学药品和有机溶剂都有良好的化学稳定性。

化学稳定性在很大程度上决定了不同纤维的使用范围。

玻璃纤维的化学稳定性主要取决于其成分中的二氧化硅及碱金属氧化物的含量。

二氧化硅含量多能提高玻璃纤维的化学稳定性，而碱金属氧化物则会使化学稳定性降低。

在玻璃纤维成分中增加SiO₂或Al₂O₃含量，或加入ZrO₂及TiO₂都可以提高玻璃纤维的**耐酸性**；

增加SiO₂含量，或加入CaO，ZrO₂及ZnO能提高玻璃纤维的**耐碱性**；

在玻璃纤维中加入 Al_2O_3 、 ZrO_2 及 TiO_2 等氧化物，可大大提高耐水性。

石英、高硅氧玻璃纤维对水、酸的化学稳定性较好，耐碱性远比普通纤维高。

玻璃纤维发展趋势

- A、普遍采用池窑拉丝新技术；
- B、大力发展多排多孔拉丝工艺；
- C、用于玻璃钢的纤维直径逐渐向粗的方向发展，纤维直径为14--24um，甚至达27um；
- D、大量生产无碱纤维；
- E、大力发展无纺织玻璃纤维织物，无捻粗纱和短切纤维毡片所占比例增加；
- F、重视纤维--树脂界面的研究，偶联剂的品种不断增加，玻璃纤维的前处理受到普遍重视。

(2) . 碳纤维

- 1) 碳纤维的发展历史
- 2) 碳纤维的制造
- 3) 碳纤维的分类
- 4) 碳纤维的结构
- 5) 碳纤维的性能

1) 碳纤维的发展历史

1880年，美国科学家爱迪生用棉、亚麻和竹子等天然植物纤维炭化得到碳纤维，作为白炽灯灯丝，这种碳纤维气孔率高、脆性大。

1909年，将碳在惰性气体中加热到2300度，获得了石墨纤维。

1910年，钨灯丝的发明，使碳纤维的研究停滞。

1959年日本工业技术大阪工业实验所近藤召南以聚丙烯腈为原料制得碳纤维，1969年日本炭素公司实现低模量聚丙烯腈基碳纤维(Polyacrylonitrile--based carbon fiber, PANCF)的工业化生产；

1963年日本群馬大学大谷杉郎教授以石油沥青为原料制成碳纤维，1970年日本昊羽化学公司实现工业化生产。

1964年英国航空材料研究所(Royal Aircraft Establishment, RAE)开发出高模量聚丙烯脂基碳纤维（高温牵伸技术）；

英国皇家航空研究院的瓦特与日本近藤召南合作制备出高强度和模量的碳纤维。

第一次飞跃

东丽公司发明的聚合催化环化原纤维，改革了传统的炭化工艺，缩短了生产周期提高了质量。

第二次飞跃

2). 碳纤维的制造

- 碳纤维不能用熔融法或溶液法直接纺丝，只能以有机纤维为原料，采用间接方法来制造。
- 碳元素的各种同素异形体(金刚石、石墨、非晶态的各种过渡态碳)，根据形态的不同，在空气中在350℃以上的高温中就会不同程度的氧化；在隔绝空气的惰性气氛中(常压下)，元素碳在高温下不会熔融，但在3800K以上的高温时不经液相，直接升华，所以不能熔融纺丝。
- 碳在各种溶剂中不溶解，所以不能溶液纺丝。

2) . 碳纤维的制造

1) 气相法

2) 有机纤维炭化法

1) 气相法

在惰性气氛中，小分子有机物(如烃或芳烃等)
在高温下沉积成纤维。

用这种方法只能制造晶须或短纤维，不能制
造连续长丝。

2) 有机纤维碳化法

制作碳纤维的主要原材料有三种：

①人造丝(粘胶纤维)；

②聚丙烯腈(PNN) 纤维；

③沥青。

无论用哪一种原丝纤维来制造碳纤维，
都要经过五个阶段：

拉丝 → **牵伸** → **稳定** → **碳化** → **石墨化**

拉丝

可用湿法、干法或者熔融状态三种中的任意一种方法进行。

牵伸

在室温以上，通常是100--300 °C范围内进行。

限制纤维收缩，使环状结构在较高温度下择优取向（相对纤维轴），可显著提高模量。

稳定

通过400 °C在原丝受张力的条件下加热氧化的方法。

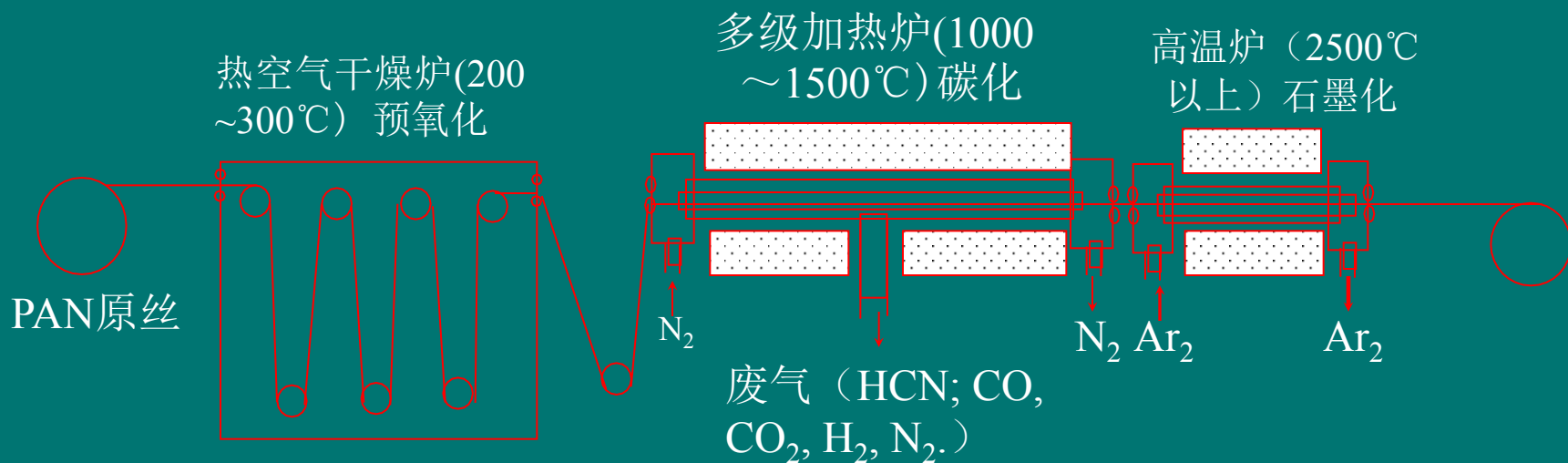
400 °C的氧化阶段是A. Shindo's 最近在工
艺上做出的贡献。它显著地降低所有的热失重，
并因此保证高度石墨化和取得更好的性能。

碳化

在1000--2000 °C范围内进行，
除去非碳原子，得到碳含量90%
的碳纤维。

石墨化

在2000--3000 °C范围内进行，
制备石墨纤维。



PAN基碳纤维生产过程的简图

施加张力的目的是使纤维中形成的梯形结构取向，因此张力的对纤维性能是有影响的。在此阶段纤维逐渐由白变黄，经铜褐色最后变成黑色。

碳化阶段除去H和N，使碳的含量增高到95%以上，生成碳原子的叠层结构。碳化过程一般用氮气或氩气保护。碳化温度1000~1500°C，时间最初为2小时，日本东丽公司经过催化研究将碳化周期缩短到5分钟。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/135134010034011202>