

第2章 增强材料

增强材料：在复合材料中，能提高基体材料机械强度、弹性模量等力学性能的材料。

增强材料不仅能提高复合材料的强度和弹性模量，而且能降低收缩率，提高热变形温度，并在热、电、磁等方面赋予复合材料新的性能

增强材料种类

物理形态：纤维状、片状、颗粒状增强材料等

**玻璃纤维、碳纤维、
石墨纤维、硼纤维、
芳纶纤维等**

表 1 几种常见材料的力学性能

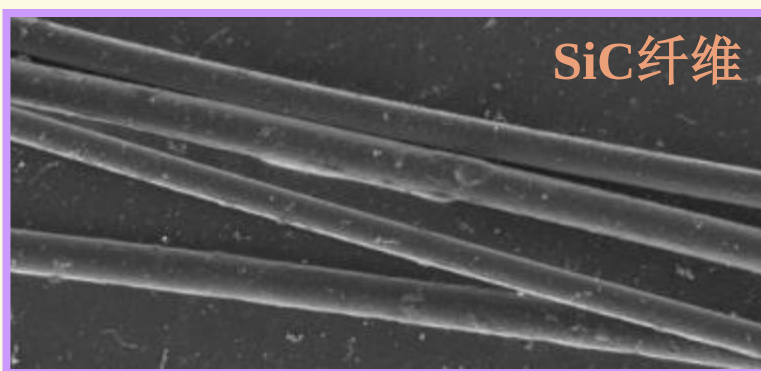
材 料	比强度, MPa	比弹性模量, MPa
木材	215.6	18620
碳钢	176.4	24500
高强度铝	205.8	24580
GF(玻璃纤维)/环氧	607.6	23520
BF(硼纤维)/环氧	607.6	98000
AF(芳纶纤维)/环氧	842.8	49000
CF(碳纤维 HT)/环氧	1274.0	88200
CF(碳纤维 HM)/环氧	784.0	156800

纤维增强是提高聚合物力学性能的重要手段。

- **在纤维增强复合材料中，纤维是材料主要承载组分，其增强效果主要取决于纤维的特征、纤维与基体间的结合强度、纤维的体积分数、尺寸和分布。**

纤维的种类和性能

- 1、**玻璃纤维**：用量最大、价格最便宜。
- 2、**碳纤维**：化学性能与碳相似。
- 3、**硼纤维**：耐高温、强度、弹性模高。
- 4、**金属纤维**：成丝容易、弹性模量高。
- 5、**陶瓷纤维**：用于高温、高强复合材料。



6、芳香族聚酰胺纤维：强度、弹性模量高，耐热。

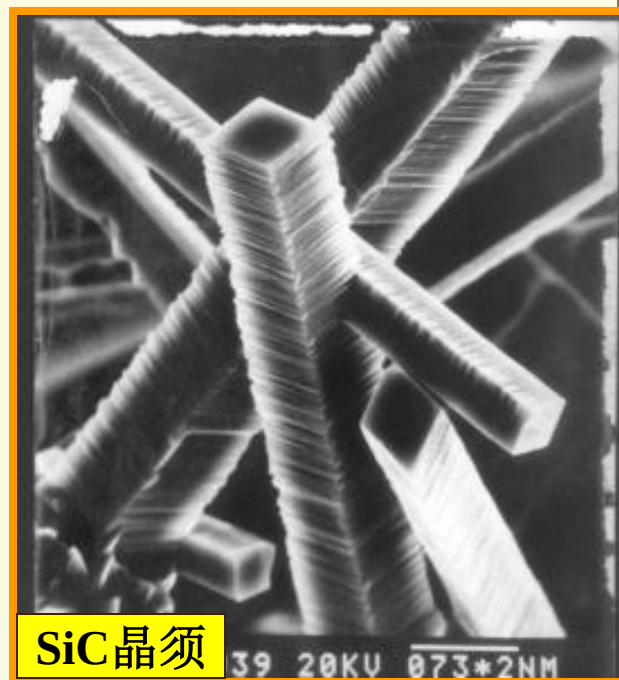
7、聚乙烯纤维：韧性极好，密度非常小。

8、晶须：是直径小于 $30\mu\text{m}$ ，长度只有几毫米的针状单晶体，断面呈多角形，是一种高强度材料。

分为金属晶须和陶瓷晶须。金属晶须中，Fe晶须已投入生产。工业生产的陶瓷晶须主要是SiC晶须。



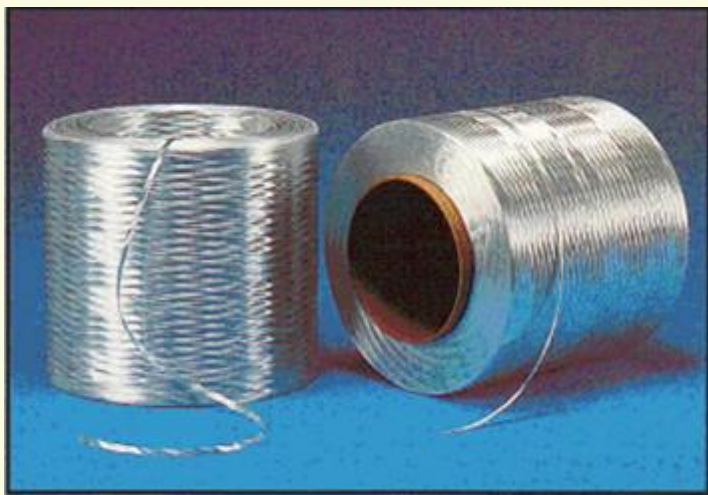
芳纶纤维



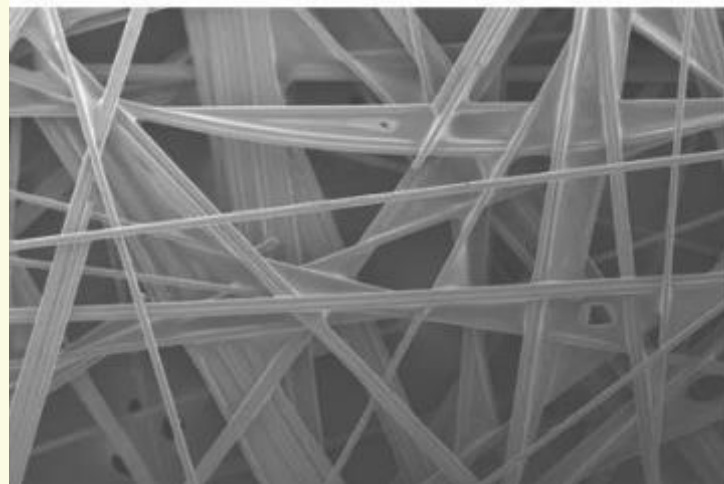
SiC晶须

2.1 玻璃纤维

20世纪20年代末，美国大萧条，政府出台了一条奇葩法令：禁酒令，一禁就是十四年，酒瓶生产商纷纷陷入困境。欧文斯伊利诺斯公司当时是美国最大的玻璃瓶制造商，也只能眼睁睁看着一个个玻璃熔炉被熄火。这时一位贵人——Games Slayter，他偶然经过一台玻璃熔炉，发现一些溢出的液态玻璃被吹成纤维状。Games好像牛顿被苹果砸中脑袋，玻璃纤维从此登上了历史舞台。



无捻玻璃纤维



玻璃纤维扫描电镜照片

❖ 玻璃纤维是复合材料中应用最早和最为广泛的无机纤维；

❖ 第二次世界大战爆发，常规材料匮乏，为满足军用战备的需求，玻璃纤维成为替代品。人们发现这种年轻的材料有许多优点——质量轻、强度高、绝缘性好、保温、隔热。于是，坦克、飞机、武器、防弹衣等等都用上了玻璃纤维。



玻璃纤维的特性总结

密度： $2.4 \sim 2.8 \text{ g/cm}^3$

抗拉强度： $3 \sim 4.6 \text{ GPa}$ （为高强度钢的2 ~ 3倍）

弹性模量： $70 \sim 110 \text{ GPa}$ （与铝和钛合金模量相当）

比强度为： $12.5 \sim 18.4 \times 10^6 \text{ cm}$ （为高强度钢的6 ~ 10倍）

比模量为： $2.8 \sim 4.0 \times 10^7 \text{ cm}$ （略高于高强度钢）

不燃、不腐、耐热、高拉伸强度、小断裂延伸率、化学稳定性好、电绝缘性能好；但不耐磨、脆而易折。

可加工成纱、布、带、毡等形状



玻璃纤维纱



玻璃纤维布



玻璃纤维毡



纤维短切丝

2.1.1 玻璃纤维的结构与组成

- 玻璃纤维是纤维状的玻璃。
- 玻璃是无色透明具有光泽的脆性固体。

- 定义：

由熔融态过冷时因粘度增加而具有固体物理机械性能的非定形物体，各向同性的均质材料。

- 特点：没有固定的熔点

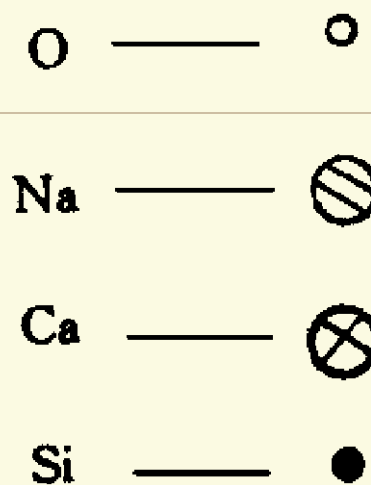
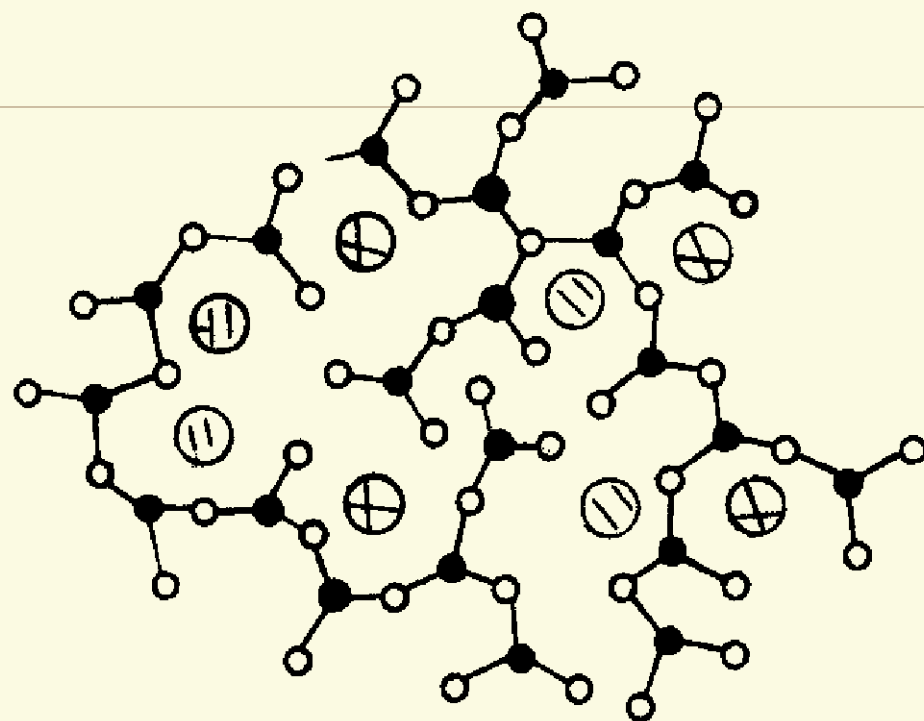
(1) 玻璃纤维的结构

微晶结构假说:

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

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。



玻璃纤维结构示意图

(2) 玻璃纤维的化学组成

玻璃纤维的化学组成主要是二氧化硅(SiO_2)、三氧化二硼(B_2O_3)、氧化钙(CaO)、三氧化二铝(Al_2O_3)等。

以**二氧化硅**为主的称为**硅酸盐**玻璃；

以**三氧化二硼**为主的称为**硼酸盐**玻璃。

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，使玻璃溶液中的气泡容易排除，它主要通过破坏玻璃骨架，使结构疏松，从而达到助溶的目的。

氧化钠和氧化钾的含量越高，玻璃纤维的强度、电绝缘性和化学稳定性会相应的降低

加入氧化钙、三氧化二铝能在一定条件下构成玻璃网络的一部分，改善玻璃的某些性质和工艺性。

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。

玻璃纤维 种类	国内外常用玻璃纤维的成分							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
无碱1 [#]	54.1 ±0.7	15.0± 0.5	16.5 ±0.5	4.5± 0.5		9.0± 0.5	<0.5	
无碱2 [#]	54.5 ±0.7	13.8± 0.5	16.2 ±0.5	4.0± 0.5		9.0± 0.5	<2.0	
无碱5 [#]	67.5 ±0.7	6.6± 0.5	9.5± 0.5	4.2± 0.5			11.5 ± 0.5	<0.5
中碱B17	66.8	4.7	8.5	4.2		3	12	
E	53.5	16.3	17.3	4.4		8	0~3	
C	65.0	4	14	3		6	8	
S	64.3	25.0	10.3				0.3	
G-20	71.0	1.0			16.0		2.49	
A	72.0	0.6	10	2.5			14.2	

E—无碱玻璃纤维； C—耐酸； S—高强； G-20抗碱； A—普通有碱

2.1.2 玻璃纤维的性能

(1) 外观和密度

玻璃纤维呈表面光滑的圆柱体，表面光滑，纤维之间的抱合力非常小，不利于和树脂粘结。

玻璃纤维彼此相靠近时，空隙填充得较为密实，有利于提高玻璃钢制品的玻璃含量。

**玻璃钢使用的玻璃纤维直径 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$,
其密度较有机纤维大很多, 但比一般金属密度要低。**

纤维名称	羊毛	蚕丝	棉花	人造丝	尼龙	碳纤维	玻璃纤维	
							无碱	有碱
密度 g/cm^3	1.28~ 1.33	1.30~ 1.45	1.50~ 1.60	1.50~ 1.60	1.14	1.4	2.6~ 2.7	2.4~ 2.6

(2) 力学性能

(a) 拉伸强度

玻璃纤维的拉伸强度比同成分的块状玻璃高几十倍

例：块状有碱玻璃的拉伸强度：40MPa~100MPa

玻璃纤维强度：2000MPa

几种纤维材料和金属材料的强度

	羊毛	亚麻	棉花	生丝	尼龙	高强合金钢	铝合金	玻璃	玻璃纤维
纤维直径 (μm)	~15	16~50	10~20	18	块状	块状	块状	块状	5~8
拉伸强度 (MPa)	100~300	350	300~700	440	300~600	1600	40~460	20~120	1000~3000

影响玻璃纤维强度的因素：

① 纤维直径和长度对拉伸强度的影响

直径越细，拉伸强度越高

随着纤维长度的增加，拉伸强度显著下降

性能 \ 直径(μm)	4	5	7	9	11
拉伸强度 (MPa)	3000~ 3800	2400~ 2900	1750~ 2150	1250~ 1700	1050~ 1250

玻璃纤维长度 (mm)	纤维直径 (μm)	平均拉伸强度 (MPa)
5	13	1500
20	12.5	1210
90	12.7	360
1560	13	720

② 化学组成对拉伸强度的影响

含碱量越高，强度越低。

无碱玻璃纤维比有碱玻璃纤维的拉伸强度高20%。

玻璃纤维	纤维直径(μm)	拉伸强度(MPa)
无碱	5.01	2000
有碱	4.70	1600

无碱玻璃纤维成型温度高、硬化速度快、结构键能大。

氧化钠、氧化钾等碱性氧化物为助熔氧化物，它主要通过破坏玻璃骨架，使结构疏松，从而达到助溶的目的。

氧化钠和氧化钾的含量越高，玻璃纤维的强度越低。

③ 存放时间对强度的影响

玻璃纤维存放一段时间后其强度会降低——纤维的老化。

原因：空气中的水分和氧气对纤维侵蚀

④ 施加负荷时间对强度的影响

玻璃纤维强度随着施加负荷时间的增长而降低，环境湿度较高时，尤其明显

原因：吸附在微裂纹中的水分，在外力作用下，使微裂纹扩展速度加速。

(b) 玻璃纤维的弹性

玻璃纤维的延伸率

纤维的延伸率(又称断裂伸长率)是指纤维在外力作用下直至拉断时的伸长百分率。

玻璃纤维的延伸率比其它有机纤维的延伸率**低**，一般为3%左右。

玻璃纤维的弹性模量

玻璃纤维的弹性模量是指在弹性范围内应力和应变关系的比例常数。

玻璃纤维的弹性模量约为 $7 \times 10^4 \text{ MPa}$,
与铝相当, 只有普通钢的三分之一, 致使复合材料的刚度较低。

对玻璃纤维的**弹性模量**起主要作用的是

其化学组成。

实践证明，加入BeO、MgO能够提高玻璃纤维的弹性模量。如含BeO的高弹玻璃纤维(M)，其弹性模量比无碱玻璃纤维(E)**提高60%**。

(c) 玻璃纤维的耐磨性和耐折性

玻璃纤维的耐磨性和耐折性能很差，尤其在潮湿环境下玻璃纤维表面吸附水分后能加速微裂纹的扩展

改进玻璃纤维的柔性措施：表面处理

0.2%阳离子活性剂水溶液处理

(3) 玻璃纤维的热性能

(a) 玻璃纤维的导热性

玻璃导热系数： $0.7\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})\sim 1.3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

玻璃纤维导热系数： $0.034\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

原因：纤维间的空隙较大，容积密度较小，空气导热系数低

(b) 玻璃纤维的耐热性

玻璃纤维的耐热性较高，软化点为 $550^{\circ}\text{C}\sim 580^{\circ}\text{C}$ ，

热膨胀系数为 $4.8\times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}$ ； $200^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 以下，玻

璃纤维强度不变

(4) 玻璃纤维的电性能

玻璃纤维的导电性主要取决于**化学组成**、**温度**和**湿度**。

无碱纤维的电绝缘性能比**有碱**纤维优越得多。

这主要是因为无碱纤维中碱金属离子少的缘故。碱金属离子越多，电绝缘性能越差；

玻璃纤维的电阻率随着温度的**升高**而**下降**。

(5) 玻璃纤维及制品的光学性能

玻璃是优良的透光材料，但制成玻璃纤维制品后，其**透光性**远不如玻璃。

由于**玻璃纤维**具有优良的光学性能，因而可以制成透明玻璃钢，进而制成各种**采光材料**、**导光管**以传送光束或光学物像。这在现代**通信技术**等方面也得到了广泛应用。

(6) 玻璃纤维的化学性能

化学成分对玻璃纤维化学稳定性的影响：

玻璃纤维除氢氟酸(HF)、浓碱(NaOH)、浓磷酸外，对所有化学药品和有机溶剂有很好的化学稳定性。

无碱与中碱玻璃纤维性能对比

种类	耐酸性	耐水性	机械强度	防老化性	电绝缘性	成本	浸润剂	适用条件
无碱	一般	好	高	较好	好	较高	树脂易渗透	强度高的场合
中碱	好	差	较低	较差	低	低	树脂渗透性差	强度低的场合

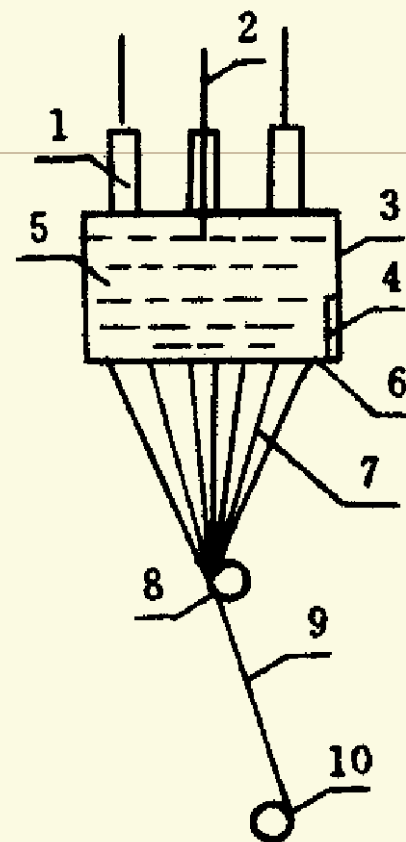
2.1.3 玻璃纤维的生产工艺

(1) 坩埚法拉丝工艺

生产工艺由制球和拉丝两部分组成：

先将玻璃原料（砂、石灰石、硼酸等）混匀后，装入熔炼炉，在 1260°C 左右熔融，流入造球机制成玻璃球；然后将合格的玻璃球再放入坩埚中熔化拉丝制成玻璃纤维。

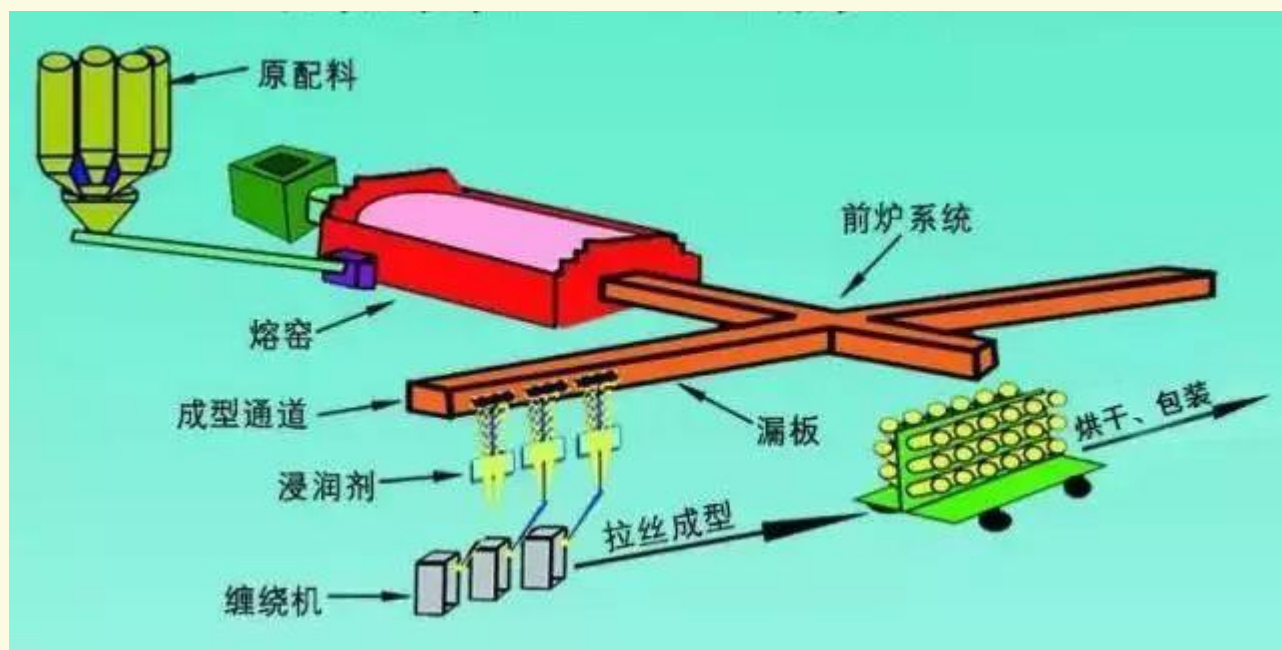
整个拉丝过程中加球和拉丝温度控制是由自动控制装置来完成的



- 1—加料孔；2—铂针；3—坩埚；
4—电极板；5—玻璃液；6—漏板；
7—玻璃纤维单丝；8—集束轮；
9—玻璃纤维原纱；10—拉丝卷筒

(2) 池窑漏板法拉丝工艺

池窑拉丝是连续玻璃纤维生产的一种新的工艺方法。池窑拉丝是将玻璃配合料投入熔窑熔化后直接拉制成各种支数的连续玻璃纤维。这种一次成型方法具有能耗低、工艺稳定、产量质量提高等优点，使玻纤工业迅速实现了规模化生产，被业界誉为“玻纤工业的一次技术革命”。



池窑拉丝工艺

2.1.4 玻璃纤维的应用

玻璃纤维是所有可用复合材料中使用最广泛的，这主要是由于其相对较低的成本和适中的物理性能。

玻璃纤维重量轻，具有中等的拉伸和压缩强度，可承受损坏和循环载荷，并且易于处理。

玻璃纤维非常适合日常项目和不需要太高要求的纤维织物增加强度和耐用性的部件。

为了最大限度地提高玻璃纤维的强度性能，它可以与环氧树脂一起使用，并且可以使用标准层压技术进行固化。它非常适用于汽车、船舶、建筑、化工和航空行业的应用，并且常用于体育用品。

(1) 船艇

玻璃纤维复合材料具有耐腐蚀性、重量轻、增强效果优越等特点，被广泛用于制造游艇船体、甲板等。



(2) 风能领域

玻璃纤维具有优越的增强效果、重量轻等特点，是用于制造玻璃钢叶片和机组罩的一种良好材料。



(3) 电子电气

玻璃纤维增强复合材料在电子电气方面的运用主要是利用了它的电绝缘性、防腐蚀性等特点。主要有以下几个部分：

- 1、**电器罩壳**：包括电器开关盒、电器配线盒、仪表盘罩等。
- 2、**电器原件与电部件**：如绝缘子、绝缘工具、电机端盖等。
- 3、**输线电**包括复合电缆支架、电缆沟支架等。



(4) 航天航空、军事国防

玻纤复合材料所具有的重量轻，强度高，耐冲击及阻燃性好等特色能为航空航天、军事等领域提供广泛的解决方案。

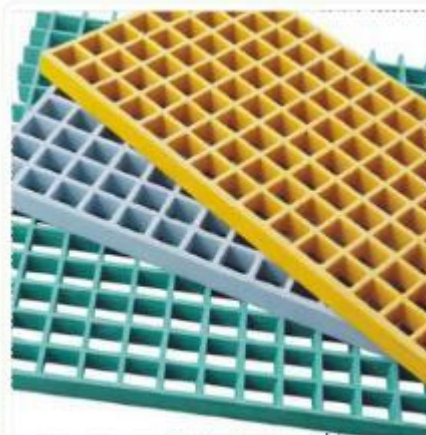
如：

- 小飞机机身
- 直升机外壳和旋翼桨叶
- 飞机次要结构部件（地板、门、座椅、辅助油箱）
- 飞机发动机零件
- 头盔
- 雷达罩
- 救援担架



(5) 化学化工

玻璃纤维复合材料具有耐腐蚀性好、增强效果优越等特点，被广泛应用于化工领域，制造化工容器（如储罐）、防腐格栅等。



(6) 基础设施

玻璃纤维具有尺寸性好、增强性能优越，与钢铁、混凝土等材料相比重量轻、耐腐蚀等特点，使得玻璃纤维增强材料成为制造桥梁、码头、高速公路路面、栈桥、临水建筑、管道等基础设施的理想材料等。



(7) 建筑

玻璃纤维复合材料具有强度高、重量轻、耐老化、阻燃性能好、隔音隔热等特点，可被广泛用于制造多种建筑材料。

如：

增强混凝土、
复合材料墙体、
保温纱窗与
装饰、FRP钢筋、
卫浴、游泳
池、顶棚、采
光板、FRP瓦、
门板、冷却塔
等。



(8) 汽车

由于玻璃纤维复合材料在韧性、耐腐蚀性、耐磨性及耐温性等方面与传统材料相比具有明显的优势，且满足运输工具对质轻高强的要求，其在汽车领域的应用越来越广，典型的应用有：

——汽车前后保险杠、挡泥板、发动机盖板、卡车顶棚

——汽车仪表盘、座椅、驾驶舱、装饰

——汽车电子电器元件



(9) 消费品和商业设施

与铝和钢等传统材料相比，玻纤增强材料耐腐蚀、轻质、强度高的特点给复合材料带来性能更佳、重量更轻等效果。玻璃纤维复合材料在该领域的应用包括：

- 工业齿轮
- 工业用、
民用气压瓶
- 笔记本电脑、手机外壳
- 家用电器的零部件



(10) 运动休闲

玻璃纤维复合材料具有重量轻、强度高、可设计自由度大、易加工成型、低摩擦系数、良好的耐疲劳性等特点，在体育器材方面获得了广泛的应用，典型应用有：

- 滑雪板
- 网球拍、羽毛球拍
- 赛艇
- 自行车
- 摩托艇

