

纤维织构对 C_f/SiC 复合材料结构和性能的影响

Effect of Fabric Structure on Mechanical Properties and
Microstructure of C_f/SiC Composites

周长城, 张长瑞, 周新贵, 胡海峰, 张玉娣

(国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

ZHOU Chang-cheng, ZHANG Chang-rui, ZHOU Xin-gui,

HU Hai-feng, ZHANG Yu-di (Key Laboratory of Novel Ceramic Fibers &

Composites Materials, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 以先驱体浸渍裂解工艺制备了 C_f/SiC 复合材料, 在相同工艺条件下, 研究了四种纤维织构: 2. 5D, 三维四向, 三维五向, 三维六向对复合材料结构和性能的影响。研究结果表明, 2. 5D 纤维织构的复合材料, 其力学性能优于其它三种织构的复合材料, 2. 5D 织构的复合材料弯曲强度达到了 406. 25MPa, 三维四向织构复合材料弯曲强度只有 128. 80MPa, 三维五向织构复合材料 159. 74MPa, 三维六向织构复合材料 150. 42MPa, 并结合纺织学的结构理论对这种影响进行了剖析。

关键词: C_f/SiC; PIP; 纤维织构; 复合材料

中图分类号: TB323 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007) 10-0045-04

Abstract: Carbon fiber reinforced silicon carbide composites were fabricated *via* infiltration and pyrolysis of precursor. The effects of different fabric structure on mechanical properties and microstructure of C_f/SiC composites were investigated. The results show that 2. 5D fabric structural composites is superior to other three fabric structural composites remarkably on the aspect of mechanical properties. The flexural strength of 2. 5D reached 406. 25MPa, compared to three dimensional four direction(3D-4d) for 128. 80MPa, and three dimensional five direction(3D-5d) for 159. 74MPa and three dimensional six direction(3D-6d) for 150. 42MPa. And the results were analyzed thoroughly from the point of view of textile technics.

Key words: C_f/SiC; PIP; fabric structure; composite

碳纤维增强碳化硅基(C_f/SiC)复合材料以其低密度、高强度、高温稳定性及优异的抗氧化性能, 被广泛的应用于航空航天等各个领域^[1]。因此, 对 C_f/SiC 复合材料的研究已受到各航天大国的关注, 并取得了显著的成就^[2-4]。复合材料中纤维织构决定了编织物中纤维的体积分数及纤维在各方向的分量, 从而会对复合材料的力学性能有一定的影响^[5]。刘军等研究发现^[6], 提高纤维体积分数有利于复合材料强度和韧性的提高, 对于纤维增强 SiC 基复合材料, 纤维体积分数在 37%~53% 之间变化时, 复合材料的强度和韧性随纤维体积分数的增加而增加。近年来, 随着纺织工业的发展, 纤维编织技术也有了大幅度的提升, 纤维织构类型越来越多, 研究纤维织构对复合材料的影响对于获得高性能的复合材料就显得迫在眉睫。本工作以目前常用的四种纤维编织结构: 2. 5D、三维四向、三维五向和三维六向为研究对象, 研究了纤维织构对复合材

料结构和性能的影响。

1 实验

本研究所用碳纤维是吉林碳素厂生产的 JG-1K 碳纤维, 密度 1. 76g/cm³, 强度 3570MPa, 模量 180~210GPa。纤维编织体由南京玻璃纤维研究院编织, 纤维织构依次为 2. 5D、三维四向、三维五向和三维六向。先驱体聚碳硅烷(PCS) 由国防科技大学 CFC 重点实验室合成, 软化点为 217~227℃。以二甲苯为溶剂溶解聚碳硅烷, 二者配比聚碳硅烷: 二甲苯= 50: 50(质量分数/%)。

复合材料的制备, 首先采用化学气相沉积工艺在碳纤维表面沉积适当厚度的碳涂层, 后经先驱体聚碳硅烷浸渍-裂解工艺致密得到 C_f/SiC 复合材料。化学气相沉积碳涂层在中南大学粉末冶金研究院进行, 以

丙烯(C_3H_6)为碳源气体,沉积温度 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$,涂层厚度 $1.2\mu\text{m}$ 。碳纤维编织体经碳涂层后,以先驱体聚碳硅烷浸渍-裂解 10 个周期得复合材料,裂解温度 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

采用阿基米德排水法测定复合材料密度。CSS-1101 电子万能试验机测试试样的室温力学性能:弯曲强度、剪切强度和断裂韧性。测试标准:弯曲强度跨高比 10,加载速率 0.5 mm/min ;剪切强度跨高比为 5,加载速率 0.5 mm/min ;断裂韧性:跨高比为 4,加载速率 0.1 mm/min ,切口深度为试样高的一半;复合材料力学性能测试取 5 根试样性能的平均值。将复合材料试样断口喷金后,用 JSM-5600(JEOL)型扫描电镜观察试样断口形貌及纤维拔出情况。

2 结果与讨论

2.1 不同纤维织构对复合材料力学性能的影响

在相同工艺条件下,制备了不同纤维织构增强的 C/SiC 复合材料,力学性能测试结果如表 1 所示。从表中可以看出,在相同工艺条件下,2.5D 纤维织构的复合材料,其各项力学性能:弯曲强度、剪切强度、断裂韧性均高于其他三种织构的复合材料,其弯曲强度达到了 406.25 MPa ,韧性达到了 $14.13\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$;其它三种织构的复合材料,其力学性能基本相当,性能普遍偏低。

表 1 不同织构复合材料的力学性能

Table 1 Properties of C/SiC composites with different fabric structure

Fabric	2.5D	3D-4d	3D-5d	3D-6d
Flexual strength/MPa	406.25	128.80	159.74	150.42
Shear strength/MPa	39.81	15.24	11.21	10.83
Fracture toughness/ ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	14.13	3.24	3.99	3.60

2.2 纤维织构分析

纤维编织体作为复合材料的增强体,纤维体积分数及分布将直接影响复合材料的力学性能^[5]。本工作

所采用的四种纤维编织方式,其纤维编织参数见表 2。

表 2 纤维织构参数

Table 2 Parameter of different fabric

Fabric	Total fiber volume of %	Fiber volume of X / %	Fiber volume of Y / %	Fiber volume of Z / %
2.5D	46.3	84.6	11.2	4.2
3D-4d	52.5	63.2	21.1	15.7
3D-5d	53.6	81.9	9.6	8.5
3D-6d	53.1	73.9	17.4	8.7

据文献[6]报道,纤维增强陶瓷基复合材料随纤维体积分数的升高其力学性能是升高的,但结果出乎意料,2.5D 编织结构的纤维体积分数为 46.3%,是四种编织结构中纤维体积分数最低的,但其复合材料力学性能却明显高于其它三种体积分数较高的纤维编织体增强的复合材料。产生如此大反差的原因与两个方面有关:其一,与 2.5D 纤维在 X 方向的纤维体积分数高有关,这正如单向板增强的复合材料弯曲强度很高一样;其二,与各种纤维编织结构整体性有关。

在纺织学中,沿织物长度方向走向的纱线称为经纱,沿织物宽度方向走向的纱线称为纬纱,与经纱和纬纱垂直,并将经纱和纬纱连接起来的称为缝经纱。

图 1^[7]是 2.5D 和 3D 纤维织物中纱线走向示意图。从图 1a 可以看出,对于 2.5D 纤维织物,每组经纱在两组纬纱之间穿梭,每两组纬纱就构成了一个完整的结合体,在编织体的厚度方向,纤维以每两组纬纱为单元相互交错成为一个整体,因此其结构整体性很强;在表层纱线受损的情况下,纤维编织体还依旧保持其结构完整,整个纤维结构没有较大的破坏。而对于 3D 纤维编织结构(图 1b),经纱与纬纱正交排布,在整个厚度方向上,只有一组缝经纱将经纱、纬纱贯穿为一个整体;在表层纱线受损的情况下,即缝经纱断裂时,整个编织体的三维结构就遭到破坏,失去了三维编织

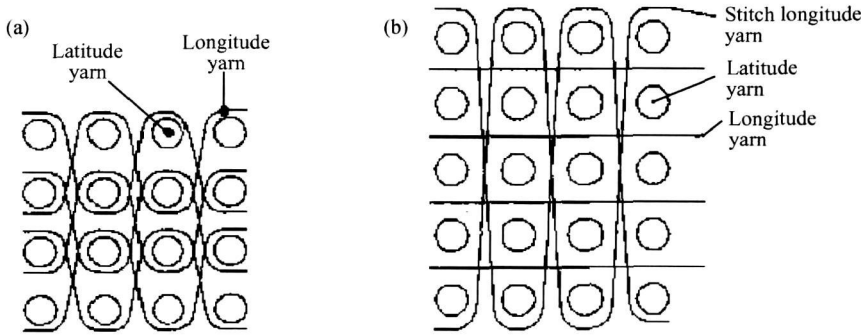


图 1 纤维织构示意图 (a) 2.5D 纤维织构; (b) 3D 纤维织构

Fig. 1 Sketch of fabric structure (a) fabric of 2.5D; (b) fabric of 3D

的意义,其实质相当于单向纤维的正交铺排,因此其整体性很差。综上所述,对于以 2.5D 和 3D 纤维织物为增强体的复合材料,在材料弯曲断裂模式下,表层基体和纤维首先发生断裂,这对 3D 纤维编织体所造成的整体结构破坏比 2.5D 大的多,因此,复合材料性能差别明显。

对于 3D 纤维(三维四向、三维五向、三维六向)编织体,其结构整体性差别不大,编织结构差异仅仅在于经纱和纬纱的取向不同,因此,所制备的复合材料性能差异不大。在 3D 纤维编织体中^[5],纤维可供选择的主要方向有 13 个,它们是笛卡尔坐标系中的三个主轴(X, Y, Z),正立方六面体的 4 个主对角线(T, U, V, W)和正立方体在各个坐标平面的对角线(K, L, M, N, R, S)。纤维主要方向见图 2。

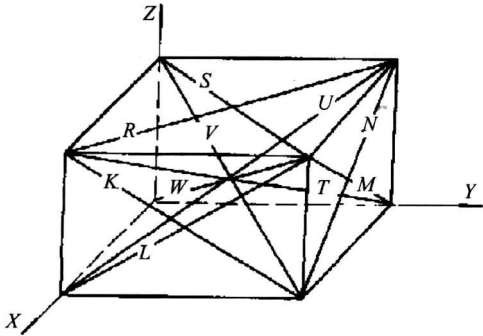


图 2 3D 纤维编织体可供选择的纤维取向
Fig 2 Directions for 3D fabric

在 3D 编织结构中,纱线只在改变方向时才发生弯曲,此外均保持准直状态,因此,以 3D 编织结构件制备的复合材料,其性能是各向异性的。表 3 是 3D 织物(三维四向、三维五向、三维六向)中的纤维取向。

在一个结构单元内,随着编织结构的向数增多,纤维之间的相互交错程度增加,并且纤维之间的交错是有秩序的,从而使编织体的结构整体性更好。以 3D 编织体增强的复合材料,在承受弯曲载荷时,整体性较大的三维五向和三维六向编织体增强的复合材料,其强度和韧性比三维四向编织体增强的复合材料性能高;而对于三维六向编织体,其六个纱线走向是沿着正立方体的各面对角线,其中有两组纱线走向是与织物走向相垂直的,沿纤维轴向的纤维体积分数相应的较低。因此,三维六向编织体增强的复合材料,其弯曲强度和断裂韧性较三维五向反而降低。对于层间剪切强度,其数值的高低,反映了复合材料层间结合的强弱。对三维四向编织结构,所有的纱线都沿正立方体体对角线方向走向,以一定角度交错排布,并且其基本走向都沿母向;三维五向编织结构,除增加了一组与母向平

行的经纱以外,其纤维编织结构与三维四向基本一致,但由于所增加的一组纱线与其他纱线结合程度不够,并且所增加的第五向纱线相互间是平行的,不能有效的结合为一个整体,因此其层间结合没有三维四向编织体紧密,其剪切强度降低;三维六向编织结构,纱线沿立方体面对角线走向,其中两组纱线与织物层面相平行,对复合材料的层间剪切强度基本没有贡献,因此,采用三维六向编织体增强的复合材料其剪切强度是最低的。

表 3 3D 纤维织物的纤维取向
Table 3 Directions for 3D fabric

Preform fabric	Fiber tropism
3D-4d	T, U, V, W
3D-5d	X, T, U, V, W
3D-6d	K, L, M, N, R, S

2.3 复合材料微观结构分析

纤维脱粘和纤维拔出是纤维增强陶瓷基复合材料的主要增韧机制,而纤维拔出的长短与多少,可以直接反映纤维拔出功的大小,因此从复合材料断口形貌中,只要观察纤维拔出情况,即可以大致确定复合材料的断裂模式,并可相对确定复合材料性能的高低。

图 3 是不同编织结构纤维增强复合材料的断口形貌。可以看出,对于 2.5D 纤维编织结构(图 3a),复合材料断口有较多的纤维拔出,且纤维拔出较长,复合材料的断裂功较大,呈现一定的韧性断裂;对于其他三种 3D 纤维编织结构增强的复合材料(图 3b, c, d),材料断口平整,几乎没有纤维拔出,复合材料的断裂功明显小的多,呈现脆性断裂。这就从材料的微观结构印证了 2.5D 纤维织物增强的复合材料力学性能比 3D 纤维织物增强的复合材料高。

此外,从图 3b, c, d 可以看出,复合材料断口有明显的分层断裂现象,这说明复合材料的层间结合较弱,层间性能较差,这也是 3D 纤维织物增强的复合材料剪切强度低的原因。同时,分层断裂的现象也恰恰印证了纤维织构的整体性分析。

3 结论

(1) 纤维织构对复合材料的性能影响颇大,在相同制备工艺条件下,2.5D 纤维织构的复合材料其力学性能高于三维四向、三维五向、三维六向三种织构的复合材料。

(2) 复合材料纺织结构分析表明,2.5D 纤维织构整体性较好,在外加载荷的作用下,复合材料可以承受更高的极限应力,大大提高了复合材料的承载能力。

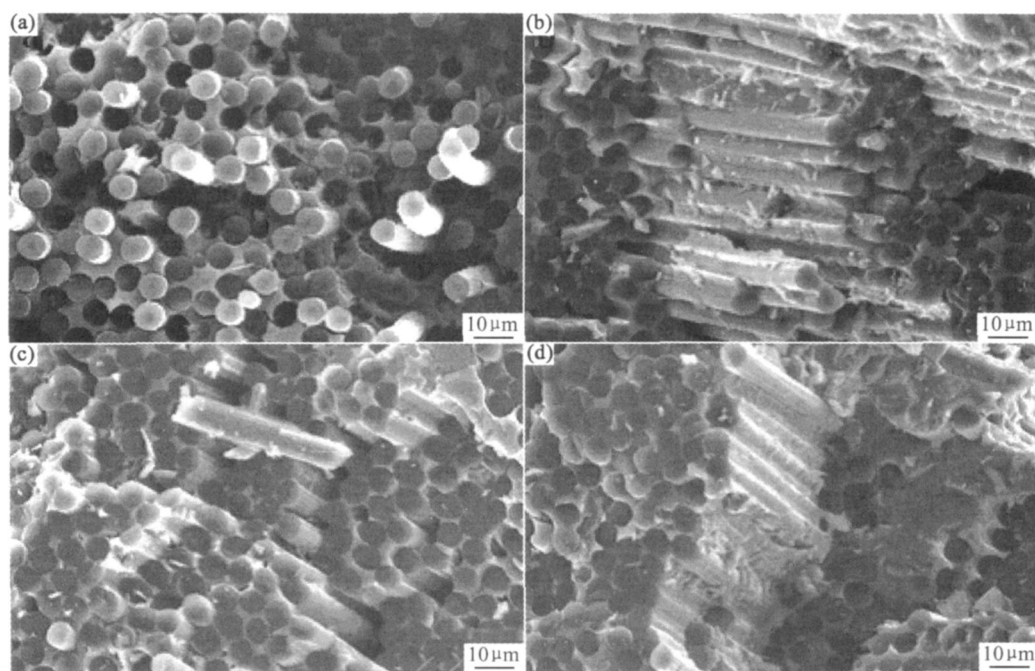


图3 不同结构纤维复合材料断面口形貌 (a) 2. 5D; (b) 三维四向; (c) 三维五向; (d) 三维六向
Fig 3 SEM micrograph of composites fracture face (a) 2. 5D; (b) 3D-4d; (c) 3D-5d; (d) 3D-6d

参考文献

- [1] MIN B, MIKE C. Effect of 1600℃ heat treatment on C/SiC composites fabricated by polymer infiltration and pyrolysis with allylhydridopoly carbosilane[J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(7): 1891 - 1902.
- [2] FILIPUZI L, NASLAIN R. Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite material: approach[J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77(2): 467- 472.
- [3] MORAES K V, INTERRANTE L V. Processing, fracture toughness and vickers hardness of allylhydridopolycarbosi-lane derived silicon carbide[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(2):342- 351.
- [4] 孙丽虹, 朱其芳, 王瑞坤, 等. SiC 纳米及晶须增强 Si₃N₄ 基复相陶瓷断裂行为的研究[J]. 稀有金属, 2000, 24(5): 330- 334.
- [5] 何新波. 连续纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 2000.
- [6] 刘军. 三维碳纤维编织物增强碳化硅的工艺与性能[D]. 长沙: 国防科技大学, 1997.
- [7] 崔俊芳. 三维机织物织造方法的研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2002.
- 收稿日期: 2006-08-02; 修订日期: 2006-12-18
- 作者简介: 周长城(1980-), 男, 博士研究生, 现从事陶瓷基复合材料研究工作, 联系地址: 湖南长沙国防科技大学航天与材料工程学院 CFC 重点实验室(410073).
- (上接第 38 页)
- [6] WANG X L, XU B S, XU Y, et al. Preparation of nano-copper as lubricating oil additive [J]. Journal of Central South University of technology, 2005, 12(S2): 203- 206.
- [7] 刘谦, 徐滨士, 许一, 等. 纳米 Cu 添加剂润滑摩擦表面分析[J]. 材料工程, 2005, (2): 13- 16.
- [8] YU H L, XU B S, XU Y, et al. Design for in-situ repair of wear-out-failure parts by environment-friendly nanocopper additive[J]. Journal of Central South University of Technology, 2005, 12(S2): 215- 220.
- [9] 乔玉林. 纳米微粒的润滑和自修复技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [10] ZHOU J F, YANG J J, ZHANG Z J, et al. Study on the structure and tribological properties of surface-modified Cu nanoparticles [J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(9): 1361- 1367.
- [11] 马剑奇, 王小波, 付兴国, 等. 油溶性 Cu 纳米微粒作为 15W/40 柴油机油添加剂的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(2): 134- 137.
- [12] 邱孙青, 董俊修, 陈国需. 分散介质对铜纳米粒子润滑油添加剂摩擦学性能的影响[J]. 润滑与密封, 1999, (3): 14- 16.
- [13] 徐滨士. 纳米表面工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [14] 刘伟, 邓晓燕, 张志琨. 纳米铜粒子的热稳定性研究[J]. 理化检验-物理分册, 2004, 40(2): 64- 67.
- [15] BOWDON F P, TABORD. The Friction and Lubrication of Solids [M]. U K: Clarendon Press, 1964.
- [16] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002.
- 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50235030, 50575225)
- 收稿日期: 2006-05-08; 修订日期: 2006-12-10
- 作者简介: 于鹤龙(1979-), 男, 硕士, 目前主要从事纳米润滑材料和再制造工程技术应用研究, 联系地址: 北京市长辛店杜家坎 21 号装备再制造技术国防科技重点实验室(100072).