文章编号:1000-324X(2021)01-0055-06

# 界面相对 3D-SiC/SiC 复合材料静态力学性能 及内耗特征的影响

马登浩1,侯振华2,李军平1,孙新1,金恩泽1,尹健3

(1. 航天材料及工艺研究所 先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076; 2. 江西嘉捷信达新材料科技有限 公司,南昌 330096; 3. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

摘要:采用先驱体浸渍裂解工艺制备无界面、SiC、PyC和 PyC/SiC等界面相 SiC/SiC 复合材料,研究了 SiC/SiC 复合材料的微观结构及静态力学性能,并通过强迫振动法系统分析了界面相对复合材料内耗行为的影响。研究结果 表明,引入界面相有效改善了复合材料的微观结构及力学性能,并降低了复合材料的内耗。其中,PyC/SiC 复相界面 中亚层 SiC 限制了 PyC 界面相与纤维的结合及塑性形变,提高了复合材料的力学性能;同时,界面相对 SiC/SiC 复合材料内耗行为有显著影响,材料内耗水平与界面剪切强度成反比。对比 50 和 350 ℃时的材料内耗变化率发现,随界面剪切强度增大,材料内耗呈降低的趋势,且含有 PyC 的 PyC/SiC 界面复合材料具有较低的内耗变化率,说明 PyC/SiC 复相界面的 SiC/SiC 复合材料更适于高温振动环境。

关 键 词: SiC/SiC 复合材料;界面相;内耗;力学性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A

## Interface Type on the Static Mechanical Properties and Internal Friction of 3D-SiC/SiC Composites

MA Denghao<sup>1</sup>, HOU Zhenhua<sup>2</sup>, LI Junping<sup>1</sup>, SUN Xin<sup>1</sup>, JIN Enze<sup>1</sup>, YIN Jian<sup>3</sup>

(1. Science and Technology of Advanced Functional Composite Materials Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China; 2. Jiangxi Jiajie Xinda New Materials Technology Co., Ltd, Nanchang 330096, China; 3. State Key Lab of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Microstructure and static mechanical properties of 3D-SiC/SiC composites with different interfaces, such as PyC, SiC and PyC/SiC and without an interface were prepared *via* polymer infiltration and pyrolysis, and effect of interface type on the internal friction was investigted by means of forced vibration. The results showed that the microstructure and static mechanical properties of SiC/SiC composites with an interphase layer were superior to the composites without an interlayer, and the former also showed a lower internal friction than the later. The sub-layer SiC of the PyC/SiC interface limits the binding state and the plastic deformation of PyC interphase, beneficial to improving the mechanical properties of SiC/SiC composite. Meanwhile, The interface layer of SiC/SiC composites has a significant effect on the internal friction behavior, with interfacial shear strength inversely proportional to the internal friction. By comparing the change rate of internal friction of composites at 50 and 350 °C, the overall trend of internal friction

收稿日期: 2020-05-18; 收到修改稿日期: 2020-07-14; 网络出版日期: 2020-07-21

基金项目:国家自然科学基金(U19A2099);装备预研项目(6142906190101);航天创新基金(CALT201707)

National Natural Science Foundation of China (U19A2099); Equipment Research Foundation (6142906190101); Aerospace Innovation Fund (CALT201707)

作者简介:马登浩(1987-),男,工程师. E-mail: madenghao1987@163.com MA Denghao(1987-), male, engineer. E-mail: madenghao1987@163.com

通信作者: 侯振华, 副研究员. E-mail: houzh88@163.com HOU Zhenhua, associate professor. E-mail: houzh88@163.com

decreases with the increase of interfacial shear strength. In addition, as compared with the composite with PyC interface, the composite with PyC/SiC interface has a lower change rate of the internal fiction, indicating that PyC/SiC interface of SiC/SiC composites is more helpful for high temperature vibration environment.

Key words: SiC/SiC compsite; interphase; internal friction; mechanical property

近年来,连续碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基 (SiC/SiC)复合材料由于具有低密轻质、抗氧化、耐腐蚀、抗热震及高温稳定等优势,而得到广泛关注。 同时,还兼具碳化硅陶瓷高比模、高比强特点以及 类金属的非脆性断裂特征<sup>[1-3]</sup>,已成为航空航天、核 能等高端技术领域亟需的关键材料之一。然而,在 这些领域中,如航空发动机工作时,其内部构件会 受到强烈的振动、噪音等多种动态负荷,在考验设 备的可靠性和稳定性的同时,也对 SiC/SiC 复合材 料动态力学性能提出了更高的要求。

内耗是复合材料动态力学性能的重要参数, 主 要是指材料在机械振动下通过可逆运动或不可逆热 弹性运动而产生的能量耗散, 且与材料的微观结构 有关,对微观结构的变化敏感<sup>[4]</sup>。有关 SiC/SiC 复合 材料静态力学性能的研究较多,但其动态力学性能 的研究相对较少。ZHANG等<sup>[5]</sup>利用强迫振动法对比 了 C/SiC 和 SiC/SiC 复合材料的内耗特征,发现 SiC/SiC 复合材料比 C/SiC 复合材料具有更低的内 耗水平, 其原因是 C/SiC 复合材料中碳纤维与 SiC 基体热匹配性较差,内部结构缺陷较多。除了纤维 种类,纤维编织方式对 SiC/SiC 复合材料的内耗同 样具有显著影响。Hou 等<sup>[6]</sup>对比分析了三维四向和 三维五向 SiC/SiC 复合材料的内耗水平, 发现三维 四向 SiC/SiC 有较高的孔隙率和微观结构缺陷, 因 此比三维五向 SiC/SiC 具有更高的内耗。Sato 等<sup>[7]</sup> 采用不同复合工艺制备 2D-SiC/SiC 复合材料、发现 用先驱体浸渍裂解工艺(PIP)制备的 SiC/SiC 复合材 料含有最多的微裂纹和气孔率,因此其内耗最高; 用 HP 工艺制备的 SiC/SiC 复合材料结构缺陷最少, 内耗最低;用 CVI 工艺制备的 SiC/SiC 复合材料致 密化较高,由于瓶颈效应含有一定的气孔,因此内 耗适中。同时,发现用 CVI 工艺制备的 SiC 基体的 结晶程度对内耗水平也有较大的影响。

界面层是 SiC/SiC 复合材料重要的结构单元, 为了改善性能,已开发出不同类型的界面相。其中 PyC/SiC 多层界面相具有裂纹偏转和消耗断裂能的 特点<sup>[8-10]</sup>,被广泛关注。但是,不同界面对 3D-SiC/SiC 复合材料内耗性能影响的研究相对缺乏, 特别是具有 PyC/SiC 复相界面的 SiC/SiC 复合材料 内耗特征的研究还未见报道。 本研究通过 PIP 工艺获得无界面相、PyC、SiC 和 PyC/SiC 等界面相的 3D-SiC/SiC 复合材料,并对静态力学性能、微观结构和内耗进行系统研究。对比分析了四种不同类型界面对 SiC/SiC 复合材料的力学性能及内耗的影响,通过实验和理论分析,确定这些差异的潜在机制,并揭示 SiC/SiC 复合材料内耗性能与界面剪切强度之间的量化关系,为深入理解在服役过程中 SiC/SiC 复合材料的微观结构及性能演变规律提供数据支撑。

## 1 实验方法

#### 1.1 材料制备

采用先驱体浸渍裂解工艺(PIP)制备 3D-SiC/SiC 复合材料,具体过程如图 1 所示。连续纤维为国防 科技大学研制的 KD-II型 SiC 纤维,由伯龙宇航科 技有限公司进行三维编织成预制体,其中纤维体积 含量约为 40%。PyC、SiC 及 PyC/SiC 界面均采用化 学气相沉积(CVD)工艺制备,厚度分别为 0.17~ 0.35 μm, 0.20~0.45 μm, 0.53~0.75 μm。不同界面相 SiC/SiC 复合材料分别标记为 S1(无界面)、S2(SiC 界面)、S3(PyC 界面)和 S4(PyC/SiC 界面)

## 1.2 微观结构表征与性能测试

采用单悬臂梁型动态机械分析仪(DMA, TA, Q800)对不同界面相 SiC/SiC 复合材料进行内耗测试。测试温度区间为室温至 350 ℃, 升温速率为 5 ℃/min; 测试振动频率从 0.1 Hz 增加到 10 Hz; 测试振幅范围从 0.0002%到 0.1%。采用 TM3030 和 SU-8100 型扫描电子显微镜观察试样截面形貌。利用 INSTRON 5565-5kN 型多功能疲劳试验机测试样品的弯曲强度和断裂韧性, 施加的载荷垂直于纤维编织方向, 加载速度为 1.0 mm/min。利用纤维压出



图 1 不同界面相 3D SiCr/SiC 复合材料制备流程图 Fig. 1 Preparation process of the 3D SiCr/SiC composites with various interphase

实验表征纤维与基体的界面脱粘及纤维滑移,具体 方法是将纤维增强复合材料沿着纤维径向切割成片 状,截面研磨抛光。选择合适形状的压头,沿单根纤 维的轴向施压,直至发生纤维与基体的界面脱粘及 纤维滑移现象。在此过程中,纳米压痕仪完整地记 录压出过程中的位移-载荷关系,由此计算出表征 界面力学性能的参数。

## 2 结果与讨论

## 2.1 不同界面相 SiC/SiC 复合材料的微观结构

图 2 给出了不同界面相 SiC/SiC 复合材料的截 面形貌。由图 2(a)可以看出, S1 样品的纤维与基体 之间有明显的裂纹和脱粘现象,这是由于样品中纤 维与基体间热膨胀系数不匹配,热应力集中导致材 料内部产生了结构缺陷。S2 样品具有清晰的 SiC 界 面,且为瘤状结构(图 2(b)),这是由于 CVD 工艺制 备 SiC 界面以岛状三维生长模式为主。S3 样品具有 致密均匀的 PyC 界面,并且材料微结构整体相对完 整(图 2(c))。S4 样品具有 PyC/SiC 复相界面,从图 2(d)中可以发现 PyC 和 SiC 分别为亚层界面,且纤 维、基体和界面相紧密结合,无微结构缺陷。通过 对比不同界面 SiC/SiC 复合材料的形貌可以发现, 引入界面层能够有效缓解纤维与基体的应力集中, 改善复合材料的微观结构。

## 2.2 不同界面相 SiC/SiC 复合材料力学性能

图 3 给出了不同界面相 SiC/SiC 复合材料的界 面剪切强度、断裂韧性及弯曲强度。S1 样品中纤维





Fig. 2 Cross-sectional SEM images of the composites with different interface layers (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4



图 3 不同界面层 SiC/SiC 复合材料的界面剪切强度、断裂 韧性和弯曲强度

Fig. 3 Interface shear strength and fracture toughness, flexural strength of the composites with different interface layers

与基体之间存在微结构缺陷,弱化了界面结合强度,导致界面剪切强度最低为78.7 MPa,不利于纤维发挥增韧作用,基体裂纹贯穿至纤维产生材料脆断,断裂韧性及弯曲强度最低。由于SiC界面相表面粗糙及自身抗剪切能力最大,因此S2样品界面剪切强度最高为206.3 MPa,但不利于裂纹偏转和吸收断裂功,导致断裂韧性及弯曲强度较低。

S3 和 S4 样品均具有 PyC 界面层, 有效缓解了 纤维与基体因降温发生收缩产生的热应力,同时 PyC 具有层状晶体结构,只有在界面厚度为临界值 (约为 220 nm)时剪切强度最大,当 PyC 界面超过临 界厚度时其内部滑移几率变大, 削弱了复合材料的 界面剪切强度<sup>[11]</sup>。S4 样品中 PyC 界面厚度是 S3 样 品 PyC 界面厚度的 2~3 倍,但 S3 和 S4 样品的界面 剪切强度变化不大,说明 S4 样品中引入的亚层 SiC 界面相有利于提升材料整体的界面结合强度。另外, Miller 等<sup>[12]</sup>研究发现 PyC 界面厚度对 SiC/SiC 复合 材料的断裂强度有显著影响。PvC 厚度为 0.13 μm 时,弯曲强度最高(420 MPa); PyC 厚度为 0.58 µm 时, 弯曲强度骤减至 275 MPa。这主要是由于 PyC 过厚, 复合材料界面内部缺陷增多导致的。然而,本研究 发现 S3 和 S4 样品的弯曲强度及断裂韧性相近,表 明相对单一PyC界面层,亚层SiC界面对PyC界面 层起到了一定的约束作用,有效降低了 PyC/SiC 复 相界面整体的内部滑移及缺陷,进而提升了复合材 料的性能。

## 2.3 不同界面相 SiC/SiC 复合材料内耗特征

复合材料是一种复相材料,影响其内耗行为的 因素较多。研究表明,复合材料内耗特征与其各组 成分自身的本质属性及相互结合状态密切相关<sup>[13]</sup>。 一般而言,传统的复合材料内耗可以通过式(1)进行 描述<sup>[14]</sup>。

$$Q^{-1} = Q_{\rm m}^{-1} + Q_{\rm f}^{-1} + Q_{\rm i}^{-1} \tag{1}$$

其中,  $Q_m^{-1} 和 Q_f^{-1} 分别表示基体和纤维的内耗; <math>Q_i^{-1}$ 表示纤维与基体界面的内耗。根据能量耗散机理可 知, 内耗机制主要包括两种形式, 即热滞弹性内耗 和静滞后型内耗。研究表明, 热滞弹性内耗与测试 频率相关; 静滞后型内耗主要与复合材料的内部缺 陷相关, 进而表现出应变振幅依赖特征<sup>[14]</sup>。

## 2.3.1 内耗与温度响应特征关系

图 4 为不同界面相 SiC/SiC 复合材料的内耗与 温度的关系,测试频率为1 Hz,应变振幅为0.001%。 由图 4 可以看出,不同样品内耗水平差异较大,顺 序为 S1>S4>S3>S2。同时,S1、S2 和 S4 样品的 内耗均随着温度的升高呈单调上升趋势,而 S3 样 品的内耗先减小后增大,约在 160 ℃时达到最低 值。另外,通过对比 S3 和 S4 样品发现二者虽然均 具有 PyC 界面层,但内耗行为存在较大的差异,表 明 PyC/SiC 复相界面中亚层 SiC 对复合材料整体内 耗行为具有一定的影响。

研究表明,复合材料内耗特征一方面与材料内 部缺陷密切相关,另一方面也受界面处的摩擦和滑移 的影响。如在纤维增强陶瓷基复合材料中,纤维与基 体界面处的摩擦和滑移会提供额外的内耗源<sup>[7,15]</sup>。

由图 4 可知, S1 和 S2 样品的内耗随测试温度的 升高逐渐增大,由于二者各组分均为 SiC 材质,且 随温度升高内部结构变化较小,因此表现出 SiC 材 料的本征内耗特征。但结合微观形貌可知, S1 界面 区域及基体的缺陷较多,界面结合强度最弱,最容 易发生界面滑移和摩擦,因此,内耗水平最高。对于 PyC 界面,由于石墨层内的共价键相对层间的范德 华力作用更强,材料呈各向异性,因此,当处于动 态应力状态时,PyC 也易发生层间滑移和摩擦。S4 样品中的复合界面相,由于亚层 PyC 和 SiC 界面相之



图 4 不同界面 SiC/SiC 复合材料内耗与温度的关系 Fig. 4 Temperature dependence of internal friction in SiC/SiC composite with different interface layers

间也存在一定的滑移和摩擦,产生内耗。另外,SiC 复合材料是刚性的非层状材料,其内部发生滑移和 摩擦的难度较大,所以结合 PyC 自身较高的内耗特 征、层间滑移及摩擦引起的内耗源,说明 S4 相对 S2 和 S3 样品具有较大的内耗水平。

此外, 在低温区(<160 ℃), S3 样品的内耗随着 温度升高而减小, 这可归因于在升温过程中其界面 相及附近区域热应力逐渐减小、热应变微裂纹逐渐 减少, 界面结合增强。在高温区(>160 ℃), 由于热 膨胀系数差异, 界面相及复合材料内部随着温度升 高逐渐引发新的缺陷和裂纹, 致使样品整体内耗上 升。同时, 对于 S4 样品, 由于亚层 SiC 附着在 PyC 表面, 限制了 PyC 界面及其与纤维之间的热应变和 塑性变形, 有效降低了界面相及复合材料因热应变 引起的位错密度和结构缺陷, 从而导致 S4 样品表 现出 SiC 材料的内耗行为, 在高温区随着温度升高 而内耗变化率低于 S3 样品。

#### 2.3.2 内耗与频率响应特征关系

图 5 为不同界面相 SiC/SiC 复合材料的内耗与 频率的关系、测试温度为 25 ℃、测试应变振幅为 0.001%。由图 5 可以看出,随着频率的增大,样品 的内耗均呈现先降低后增加的趋势,约在1Hz时达 到最低值,表明复合材料具有与频率相关的内耗机 制,即热滞弹性内耗。当频率<1 Hz 时,外加机械 振动无法满足界面摩擦能量消耗机制的驱动条件, 导致样品内耗降低, 各样品内耗的降低率基本一致; 当频率为(1~10 Hz)时, 随频率增大, S1 和 S4 样品 内耗的增长率趋于相近, 且高于 S2 和 S3 样品, 表 明复合材料内耗对频率的依赖性与界面相的本质属 性有关。另外,对比 S3 和 S4 样品,发现在高频区 域二者内耗变化率差异较小。一般而言, PvC 界面的 层状结构使其内耗变化率随厚度增加而增大,但本 研究结果出现反常,因此,进一步证明亚层 SiC 对 PyC 界面层具有约束作用。



图 5 不同界面 SiC/SiC 复合材料内耗与频率的关系 Fig. 5 Internal friction of SiC/SiC composites with different interface layers as a function of frequency

#### 2.3.3 内耗与应变振幅响应特征关系

图 6 为不同界面相 SiC/SiC 复合材料内耗与应 变振幅的关系,测试温度为 25 ℃,测试频率为 1 Hz。由图 6 可知,样品内耗均呈现随应变振幅增 加先增大后减小的趋势,说明复合材料内部不仅具 有热值弹性内耗机制,还存在静滞后型内耗机制。 相对 S2 和 S3 样品, S1 和 S4 样品的内耗在较低应变 振幅时达到最大值,且随着振幅的变化,内耗变化 更为明显。另外,对比 S3 和 S4 样品,发现在适中 的应变振幅区域, S4 样品的内耗显著高于 S3 样品的 内耗,说明在较高的应变振幅作用下,亚层 SiC 降 低了对 PyC 界面层的限制,在复合界面处产生了更 多的界面滑移和摩擦,增大了整体内耗。

#### 2.4 内耗与界面相剪切强度的关系

图 7 给出了不同界面的剪切强度与材料内耗的 关系。随着界面剪切强度的增大,材料内耗水平逐 渐降低。另外,结合样品微观结构可知,结构缺陷的 数量对界面剪切强度具有一定的负作用。综上可知, 影响内耗机制的主要因素是由结构缺陷的数量及行 为引起的界面滑移和摩擦。同时,随着测试温度升 高,样品内耗水平均显著增加。通过对比各样品内



图 6 不同界面 SiC/SiC 复合材料内耗与应变振幅的关系 Fig. 6 Internal friction *vs* strain amplitude in SiC/SiC composites with different interface layers



图 7 不同界面 SiC/SiC 复合材料的剪切强度与内耗的关系 Fig. 7 Internal friction at 50 ℃ and 325 ℃ as a function of interface shear strength



图 8 不同界面剪切强度与内耗变化率的关系 Fig. 8 Change rate of internal friction at 50℃ and 325℃ as a function of interface shear strength

耗变化率,发现随着剪切强度的增大,内耗变化率 整体呈现降低趋势(图 8)。结果表明,在升温过程中, 材料内部不同程度地增加了结构缺陷,同时揭示了 材料内耗机制与外界因素导致的缺陷变化有一定的 关系。

S3 和 S4 样品出现的反常现象(S4 比 S3 内耗变 化率低),是因为 PyC/SiC 复相界面对抑制结构缺陷 有一定的作用,不仅有助于改善 SiC/SiC 复合材料 的力学性能,而且提升了材料在高温振动环境中的 适应性。

# 3 结论

1)结合材料的微观结构及力学性能,发现 PyC/SiC 复相界面中亚层 PyC 厚度约为单一 PyC 界面层 2~3 倍,但二者界面剪切强度分别为118 和 124 MPa,弯曲性能相当,表明亚层 SiC 有利于增 强 PyC/SiC 复合界面结合强度及改善材料的力学 性能。

2)界面相对 SiC/SiC 复合材料内耗行为有显著 影响,内耗水平顺序为无界面>PyC/SiC>PyC> SiC。界面剪切强度的升高对内耗起负作用。

3)SiC/SiC 复合材料同时具有热滞弹性和静滞 后型内耗机制。PyC/SiC 复相界面不仅能够提升材 料力学性能,而且有助于复合材料适应高温振动 环境。

#### 参考文献:

- ZOU SHI-QIN, ZHANG CHANG-RUI, ZHOU XIN-GUI, et al. Application of continuous fiber reinforced ceramic matrix composites in aeroengine. Aeroengine, 2005, 31(3): 55–58.
- [2] WANG PENG-REN, LIU FENG-QI, WANG TAO. A review of third generation SiC fibers and SiC<sub>#</sub>/SiC composites. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, **35(12)**: 2743–2750.
- [3] YUAN QIN, SONG YONG-CAI. Research and development of

continuous SiC fibers and SiC<sub>4</sub>/SiC composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(11):** 1157–1165.

- [4] HOU X, Li H, SHEN J, et al. Effffects of microstructure on the internal friction of carbon-carbon composites. *Materials Science & Engineering A*, 2000, 286: 250–256.
- [5] ZHANG JUN, XU YONG DONG, ZHANG LI TONG, et al. Internal friction of continuous fiber reinforced SiC matrix composites .Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(4): 889–891.
- [6] HOU ZHEN HUA, LUO RUI YING, YANG WEI, et al. Effect of fiber directionality on the static and dynamic mechanical properties of 3D SiC/SiC composites. *Materials Science & Engineering A*, 2016, 658: 263–271.
- [7] SATO S, SERIZAWA H, ARAKI H, et al. Temperature dependence of internal friction and elastic modulus of SiC/SiC composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 355: 142–147.
- [8] YANG HAI TANG, LU ZI LONG, BIE BI XIONG. Microstructure and damage evolution of SiCf/PyC/SiC and SiC<sub>f</sub>/BN/SiC mini-composites: a synchrotron X-ray computed microtomography study. *Ceramics International*, 2019, **45(9)**: 11395–11402.
- [9] CHAI YU XIN, ZHANG HUA YU. Effects of silicon ion irradiation on the interface properties of SiCf/SiC composites. *Ceramics*

International, 2018, 44(2): 2165-2169.

- [10] ZHOU WEI, LONG LAN, LI YANG. Mechanical and electronmagnetic wave absorption properties of Cf-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics with PyC/SiC interphases. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, **35**(12): 2089–2813.
- [11] ZHANG QING, CHENG LAI FEI, ZHANG LI TONG, et al. Effects of interphases on thermal expansion of 3D-C/SiC composites. Acta Aeronautica & Astronautica Sinica, 2004, 25(5): 508–512.
- [12] MILLER J H, LIAW P K, LANDES J D. Influence of fiber coating thickness on fracture behavior of continuous woven Nicalon fabricreinforced silicon-carbide matrix ceramic composites. *Materials Science & Engineering A*, 2001, **317**: 49–58.
- [13] HOU X, LI H, WANG C, et al. Internal friction behavior of carboncarbon composites. Carbon, 2000, 38: 2095–2101.
- [14] WANG FU YUAN, CHENG LAI FEI, LIANG SHU HUA. Effects of microstructure defects on the internal friction of C/SiC composites. *Materials Science & Engineering A*, 2019, **750:** 1–6.
- [15] KAYA C, KAYA F, MORI H. Damage assessment of alumina fibre-reiforced mullite ceramic matrix composites subjected to cyclic fatigue at ambient and elevated temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(4): 447–452.