

# 不同界面 SiC/SiC 复合材料的断裂行为研究

赵爽<sup>1</sup>, 杨自春<sup>1</sup>, 周新贵<sup>2</sup>

(1. 海军工程大学 舰船高温结构复合材料研究室, 武汉 430033; 2. 国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料国家重点实验室, 长沙 410073)

**摘要:** 碳化硅纤维增强碳化硅复合材料(SiC/SiC)是极具前景的高温结构材料。通过先驱体浸渍裂解(PIP)工艺分别制备了 PyC 界面和 CNTs 界面 SiC/SiC 复合材料, 对两种 SiC/SiC 复合材料的整体力学性能以及界面剪切强度等进行了测试表征, 并对材料中裂纹的产生与扩展进行了原位观测。结果表明, 两种界面 SiC/SiC 复合材料弯曲强度相近, 但 PyC 界面 SiC/SiC 复合材料的断裂韧性约为 CNTs 界面 SiC/SiC 复合材料的两倍。在 PyC 界面 SiC/SiC 复合材料中, 裂纹沿纤维-基体界面扩展, PyC 涂层能够偏转或阻止裂纹, 材料呈现伪塑性断裂特征; 而在 CNTs 界面 SiC/SiC 复合材料中, 裂纹在扩展路径上遇到界面并不偏转, 初始裂纹最终发展为主裂纹, 材料呈现脆性断裂模式。

**关键词:** SiC/SiC 复合材料; 界面; 力学性能; 断裂行为; 原位观测

中图分类号: TB232 文献标识码: A

## Fracture Behavior of SiC/SiC Composites with Different Interfaces

ZHAO Shuang<sup>1</sup>, YANG Zi-Chun<sup>1</sup>, ZHOU Xin-Gui<sup>2</sup>

(1. Institution of High-temperature Structural Composites for Ship, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China; 2. Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** SiC fiber reinforced SiC matrix composites (SiC/SiC) are promising materials for high temperature structural applications. In this work, SiC/SiC composites with Pyrolytic Carbon (PyC) interface or Carbon Nanotubes (CNTs) interface were fabricated by polymer infiltration and pyrolysis (PIP) process. Overall mechanical properties and interfacial shear strength of the SiC/SiC composites were characterized and crack growth processes were observed *in situ* by scanning electron microscope (SEM). The results indicate that flexural strengths of two types of SiC/SiC composites are similar, but the fracture toughness of the SiC/SiC composite with PyC interface is twice as much as that of the SiC/SiC composite with CNTs interface. Cracks propagate along the fibre-matrix interface in the SiC/SiC composite with PyC interface, which can be deflected or arrested by the PyC interface, hence the composite exhibits a pseudo-ductile fracture behavior. However, the CNTs interface fails to cease the crack in the SiC/SiC composite with CNTs interface, so the initial crack propagates rapidly through the fibers leading to final main crack, and a brittle fracture mode.

**Key words:** SiC/SiC composite; interface; mechanical properties; fracture behavior; in situ observation

连续碳化硅纤维增强碳化硅基复合材料(SiC/SiC)具有低密度、高比强度、高比模量、耐高温和抗热震等优异性能, 在航空发动机高温部件上有着

广泛的应用前景<sup>[1-2]</sup>。同时 SiC/SiC 复合材料还具有伪塑性行为、低氚渗透率和良好的辐照稳定性, 是很有前景的聚变堆候选材料<sup>[3]</sup>。航空航天领域对所

用材料的寿命提出了严格的要求,而聚变工作环境下材料的安全与可靠性也是重要的考虑方面,因此对 SiC/SiC 复合材料失效行为与机理的研究引起了人们的普遍关注。

目前,对 SiC/SiC 复合材料断口的微观形貌进行观察是分析其断裂行为的主要方法。然而,断口形貌主要反映了复合材料增强体纤维失效后的脱粘和拔出等增韧行为,并不能直接体现复合材料中裂纹的起源与扩展。为此,研究者开发了原位观测这一研究材料失效行为与机理的有效工具。Zhu 等<sup>[4]</sup>最早通过激光光学显微镜原位观测了 SiC/SiC 复合材料室温疲劳失效的过程; Miyashita 等<sup>[5]</sup>通过扫描电镜原位观测了 SiC/SiC 复合材料室温与高温下疲劳失效的过程; Chateau 等<sup>[6]</sup>通过 X 射线断层扫描法原位观测了 SiC/SiC 微复合材料的裂纹扩展情况; Shibayama 等<sup>[7]</sup>通过 TEM 原位观测了 SiC/SiC 复合材料的剪切破坏行为。结果显示,原位观测能够实时、连续地记录裂纹的起源与扩展,为材料的断裂行为研究提供了更加直观且深入的研究手段。

陶瓷基复合材料中界面层的作用主要是对增强相与基体之间的结合进行调整, SiC/SiC 复合材料最常用的界面层是裂解碳(PyC)涂层<sup>[8]</sup>。最近,具有优异性能的一维纳米材料,如 SiC 纳米线和碳纳米管(CNTs)等作为 SiC/SiC 复合材料界面层得到研究者的关注<sup>[9-10]</sup>。König 等<sup>[11]</sup>和周新贵等<sup>[12]</sup>分别通过电泳沉积法(EPD)和化学气相沉积法(CVD)在 SiC 纤维表面制备了 CNTs 界面层,但其对 SiC/SiC 复合材料的增韧效果有待进一步提高。

本工作通过 CVD 工艺在 SiC 纤维表面分别制备 PyC 和 CNTs 两种界面层,然后通过先驱体浸渍裂解工艺(PIP)制备了 SiC/SiC 复合材料,对复合材料的整体力学性能和界面层的力学性能进行了测试表征,使用扫描电镜(SEM)对复合材料的裂纹起源与扩展进行了原位观测,分析了两种不同界面对 SiC/SiC 复合材料断裂行为的影响规律。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

增强体纤维为 KD-I 型国产 SiC 纤维,具体性能参见文献[13-14]。KD-I 型 SiC 纤维与 PIP 工艺所采用的先驱体聚碳硅烷(PCS)均由国防科技大学合成。

通过 CVD 工艺制备界面层, PyC 涂层制备温度为 950℃,碳源为甲烷,驻留时间为 60 min; CNTs 层制备温度为 750℃,碳源为乙炔,采用 Ni-La-Al

系催化剂,反应时间为 60 min。两种界面层的微观形貌如图 1 所示, PyC 涂层呈致密环状,厚度约 0.4~0.5 μm; CNTs 均匀茂密地生长于纤维表面,长度达到微米级,局部弯曲且相互缠绕,形成一种“森林状”的碳纳米管层,厚度约 2.5 μm。

通过 PIP 工艺制备 SiC/SiC 复合材料,具体步骤为:

(1) SiC 纤维三维预制件由常州伯龙三维复合材料有限公司采用四步法进行编织,纤维体积分数约为 40%;

(2) 通过 CVD 在 SiC 纤维表面沉积 PyC 涂层或 CNTs 界面层;

(3) 将先驱体 PCS 溶于二甲苯中,通过真空浸渍法将 PCS 溶液引入纤维编织件;

(4) 将浸渍后的编织件干燥后在 1100℃, N<sub>2</sub> 气氛下裂解,保温时间为 1 h。重复真空浸渍-裂解过程,直至复合材料增重率低于 1%。

### 1.2 测试表征

采用阿基米德法测量材料的密度。参照国家标准 GBT 6569-2006,采用三点弯曲法测试材料的弯曲强度;参照国家标准 GBT 23806-2009,通过单边预裂纹梁法测试断裂韧性,实验结果均为 5 根试样的平均值。通过单纤维顶出测试得到纤维-基体界面

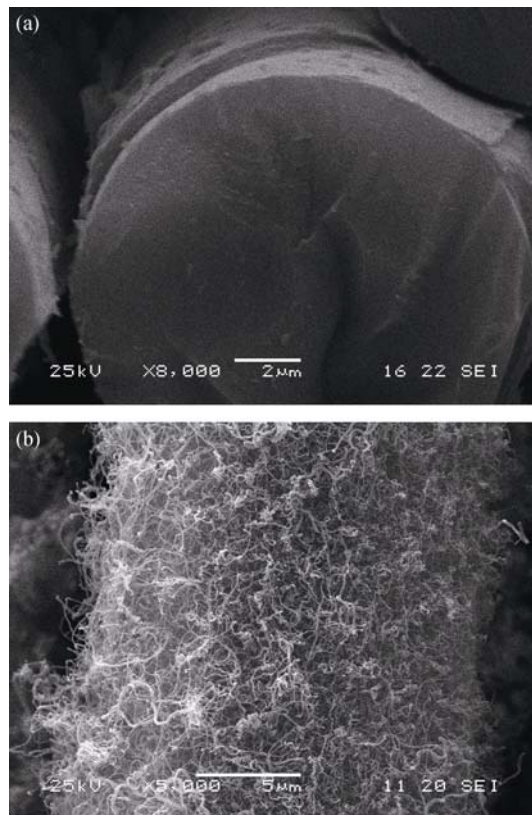


图1 PyC(a)和 CNTs(b)界面层的微观形貌  
Fig. 1 SEM images of (a) PyC coating and (b) CNTs on the SiC fiber surfaces

剪切强度,测试所用仪器为 HIT-100 型微脱粘测试仪,每个试样选择 150 根纤维进行顶出测试。

使用 Philips XL30 FEG 扫描电镜观察复合材料的断口形貌。原位观测实验采用的扫描电镜为 Camscan Maxim FEGSEM,该系统具备一个大的样品室,可以放置加载或加热装置,实现样品原位观察。实验使用了 Kammrath & Weiss 加载装置,载荷记录精度 1 N,位移记录精度 1  $\mu\text{m}$ ,加载速度 0.1~20  $\mu\text{m/s}$ 。采用背散射电子模式观察裂纹。

试样尺寸约为 20 mm×10 mm×4 mm,表面抛光。加载前,使用 Struers Accutom-5 型切割机在样品中部切割一个狭缝作为预裂纹,长度为 10 mm,尖端曲率半径约 0.2 mm。双悬臂梁样品一端固定,有狭缝一端用螺丝刀头加载,制备试样时使纤维垂直于加载方向。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SiC/SiC 复合材料的力学性能

表 1 为不同界面层 SiC/SiC 复合材料的力学性能,两种复合材料分别根据界面层不同分别命名为 P-SiC/SiC 和 C-SiC/SiC。P-SiC/SiC 的密度为 2.18 g/cm<sup>3</sup>,C-SiC/SiC 的密度为 2.06 g/cm<sup>3</sup>。两者弯曲强度相近,但 P-SiC/SiC 的断裂韧性为 C-SiC/SiC 的 202.6%。P-SiC/SiC 的界面剪切强度为 105.9 MPa,而 C-SiC/SiC 中界面剪切强度较低,只有 72.1 MPa。根据前期研究结果<sup>[15]</sup>,界面剪切强度适中(80~120 MPa)时,界面可以有效传递载荷和消耗断裂功,而过弱或过强的界面结合均易导致基体裂纹穿过纤维扩展,从而使复合材料断裂韧性大幅下降。

载荷-位移曲线(图 2)可以体现出两种界面层 SiC/SiC 复合材料的断裂过程。由图 2 可见,P-SiC/SiC 复合材料呈现出“伪塑性断裂”的特征,当外加应力超过基体开裂应力时,复合材料基体产生微裂纹,由于 PyC 界面层的作用,基体裂纹在扩展过程中偏转、分岔或被阻止,随着载荷继续上升,复合材料的模量逐渐降低,表现为曲线斜率降低,此时纤维通过桥联基体使材料继续承受载荷。载荷

曲线上升至最高点时纤维断裂,此后纤维通过脱粘和拔出实现复合材料的伪塑性断裂,表现为曲线上的台阶状下降阶段。C-SiC/SiC 复合材料则呈现出脆性断裂模式,随着载荷的提高,复合材料基体产生初始裂纹,由于基体与纤维之间结合过弱,裂纹未经偏转即迅速扩展,导致材料脆性断裂。

SiC/SiC 复合材料的断口形貌同样能够反映材料的断裂行为。图 3 为两种界面层 SiC/SiC 复合材料的断口形貌。从 P-SiC/SiC 复合材料断口上可以看到明显的纤维拔出,且拔出数量和长度相当可观(图 3(a)),说明裂纹在界面相中发生了有效的分岔和偏转,从而使裂纹尖端应力场得到很好地消散,消耗了大量的断裂功,显著改善了复合材料的断裂韧性。此外,PyC 涂层也有明显的撕裂和剥落等破坏现象(图 3(b)),说明裂纹在 PyC 平行于纤维轴向的层状结构中发生偏转,转化为大量的微裂纹,显著消耗了断裂能<sup>[16]</sup>。C-SiC/SiC 复合材料断口较为平整,难以观察到纤维拔出(图 3(c))。前期研究表明<sup>[17]</sup>,

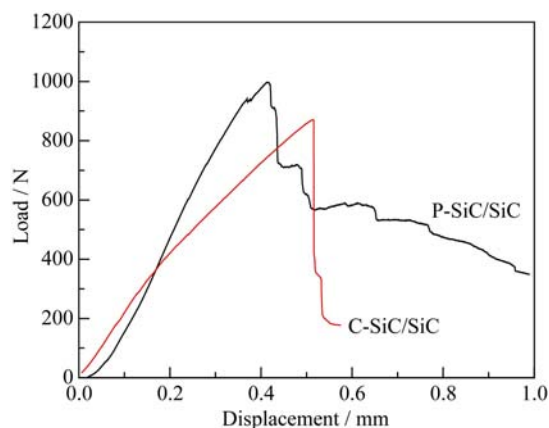


图 2 SiC/SiC 复合材料的载荷-位移曲线

Fig. 2 Load/displacement curves of the SiC/SiC composites

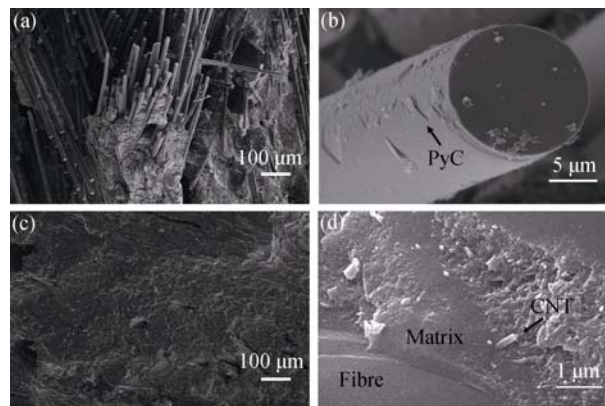


图 3 SiC/SiC 复合材料的断口形貌

Fig. 3 Fracture surface of the SiC/SiC composites  
(a, b) P-SiC/SiC composite, (c, d) C-SiC/SiC composite

表 1 SiC/SiC 复合材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of SiC/SiC composites

Composites	P-SiC/SiC	C-SiC/SiC
Interface	PyC	CNTs
Flexural strength /MPa	330.2	324.4
Fracture toughness /(MPa·m <sup>1/2</sup> )	15.6	7.7
Interfacial shear strength /MPa	105.9	72.1



PIP 过程中, 碳纳米管逐渐被基体所包裹, 复合材料的界面层实际为纤维与基体的直接结合。此时过弱的界面结合使得纤维和基体之间不能有效传递载荷, 到达纤维-基体界面的基体主裂纹的尖端应力场不能够得到有效耗散, 造成了裂纹穿过纤维的脆性模式断裂(图 3(d))。

## 2.2 裂纹起源与扩展的原位观测

通过 SEM 对 SiC/SiC 复合材料的裂纹起源与扩展过程进行原位观测, 采用双悬臂梁样品压缩加载的方式。该方式下裂纹扩展为稳态扩展模式, 对其失稳扩张的判别式如下:

$$T = \frac{dJ}{da} \cdot \frac{E}{\sigma_s^2} \leq \frac{4b^2 S}{W^3} - \frac{\theta E}{\sigma_s} \quad (1)$$

式中  $T$  为撕裂模量, 是失稳扩展的判据,  $J$  为  $J$  积分,  $a$  为裂纹半尺寸,  $E$  为弹性模量,  $\sigma_s$  为拉伸屈服应力,  $b$  为韧带宽度,  $S$  为力臂,  $W$  为板宽,  $\theta$  为相对转动角度。由式(1)可见, 当裂纹发生失稳时,  $b$  值将减小, 裂纹重新恢复稳态扩展, 发生止裂现象。该加载方式稳定性更好, 且加载方便(如图 4)。

对 P-SiC/SiC 复合材料进行了原位观察, 如图 5 所示, 当载荷达到 107 N 时裂纹起源于狭缝顶端附近的侧边(图 5(a))。随着载荷增加, 界面逐渐脱粘, 裂纹沿纤维-基体界面扩展; 然而初始裂纹很快被阻止, 二次裂纹陆续出现和停止扩展(图 5(b)、(c)); 最终裂纹则形成于远离狭缝根部的纤维束间(图 5(d))。在最终断裂的材料上可以观察到大量的二次裂纹与微裂纹。

上述现象证明了 P-SiC/SiC 复合材料的伪塑性断裂模式。初始裂纹起源于界面相处, 纤维-基体界面结合强度适中, 裂纹在扩展过程中发生偏转, 消耗大量能量, 材料得到增韧。初始裂纹容易被阻止, 二次裂纹大量形成于材料各处, 而最终裂纹往往不是初始裂纹。

对 C-SiC/SiC 复合材料的失效过程同样进行了原位观察, 如图 6 所示。载荷达 90 N 时, 裂纹起源

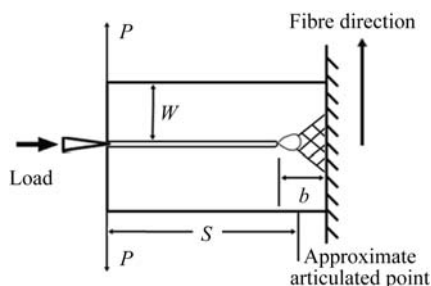


图 4 双悬臂梁样品压缩加载示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the double-cantilever specimen

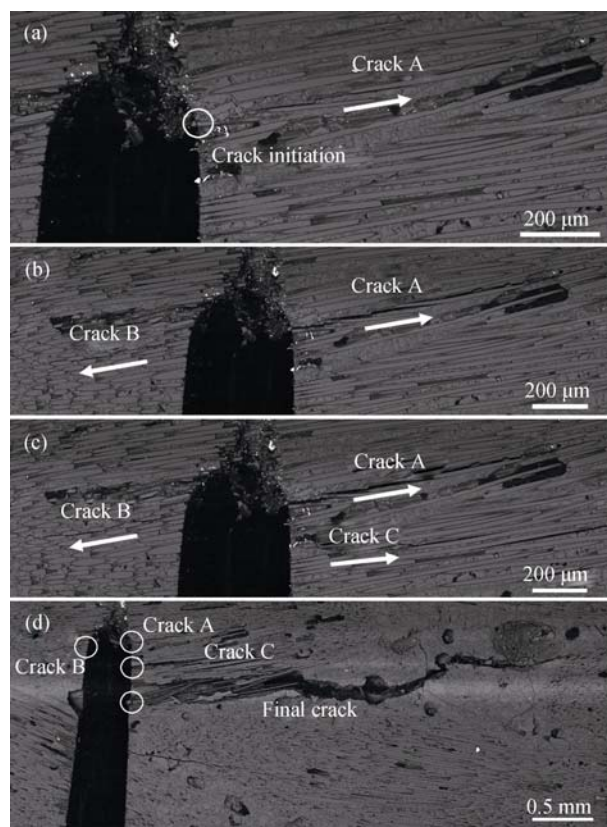


图 5 P-SiC/SiC 复合材料的裂纹萌生与扩展

Fig. 5 Crack initiation and propagation in P-SiC/SiC composite

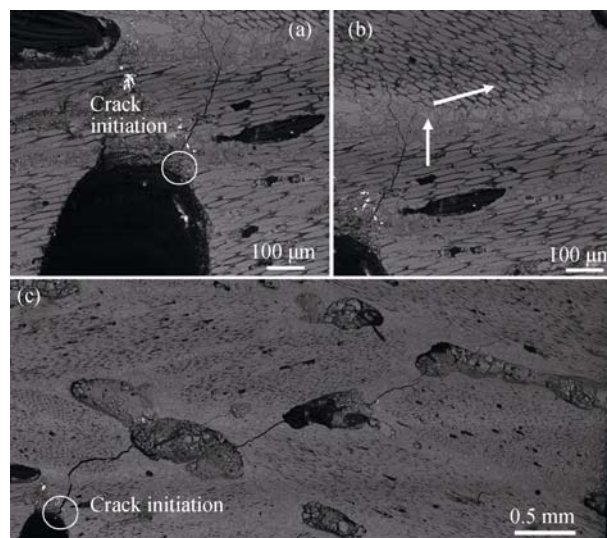


图 6 C-SiC/SiC 复合材料的裂纹萌生与扩展

Fig. 6 Crack initiation and propagation in C-SiC/SiC composite

于狭缝顶端应力集中处, 迅速沿加载方向扩展(图 6(a)); 此后裂纹偏向悬臂梁单侧受力合力方向(图 6(b))并继续扩展直至材料最终断裂(图 6(c))。由此可以看到裂纹在扩展途中并未在界面处偏转, 而是直接穿过纤维。并且, 在最终断裂的材料上除主裂纹外未能发现二次裂纹与其它微裂纹。

根据以上现象, 可以认为 C-SiC/SiC 复合材料中应力集中始终处于裂纹尖端, 过弱的纤维-基体界面导致裂纹无法偏转分岔而释放能量。因此, 一旦初始裂纹形成, 即迅速扩展并成为最终裂纹, 材料呈现脆性断裂模式。

### 3 结论

1) 通过 PIP 工艺分别制备了 PyC 界面和 CNTs 界面的 SiC/SiC 复合材料。两种复合材料强度相近, 但 PyC 界面 SiC/SiC 复合材料的断裂韧性约为 CNTs 界面 SiC/SiC 复合材料的两倍;

2) PyC 界面 SiC/SiC 复合材料中, 纤维-基体界面结合强度适中, 裂纹在起源、扩展过程中被界面偏转甚至阻止, 最终破坏处并非初始裂纹发源地, 材料呈伪塑性断裂模式;

3) CNTs 界面的 SiC/SiC 复合材料中, 纤维-基体界面结合强度过弱, 裂纹在应力最大处萌生, 扩展路径上遇到界面不偏转, 初始裂纹即为最终破坏处, 材料呈脆性断裂模式。

### 参考文献:

- [1] MADAR ROLAND. Materials science: silicon carbide in contention. *Nature*, 2004, **430(7003)**: 974–975.
- [2] NASLAIN ROGER. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview. *Composites Science and Technology*, 2004, **64(2)**: 155–170.
- [3] IVEKOVIĆ ALJAŽ, NOVAK SAŠA, DRAŽIĆ GORAN, *et al.* Current status and prospects of SiCf/SiC for fusion structural applications. *Journal of European Ceramic Society*, 2013, **33(10)**: 1577–1589.
- [4] ZHU S, KAGAWA Y, MIZUNO M, *et al.* In situ observation of cyclic fatigue crack propagation of SiC-fiber/SiC composite at room temperature. *Materials Science and Engineering: A*, 1996, **220 (1/2)**: 100–108.
- [5] MIYASHITA Y, KANDA K, ZHU S, *et al.* Observations of fatigue damage process in SiC/SiC composites at room and elevated temperatures. *International Journal of Fatigue*, 2002, **24 (2/3/4)**: 241–248.
- [6] CHATEAU C, GÉlébart L, BORNERT M, *et al.* In situ X-ray microtomography characterization of damage in SiCf/SiC minicomposites. *Composites Science and Technology*, 2011, **71(6)**: 916–924.
- [7] SHIBAYAMA T, MATSUO G, HAMADA K, *et al.* In-situ observation of fracture behavior on nano structure in NITE SiC/SiC composite by HVEM. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2011, **18(16)**: 162013–162016.
- [8] ZHAO SHUANG, YANG ZI-CHUN, ZHOU XIN-GUI, *et al.* Design, fabrication, characterization and simulation of PIP-SiC/SiC composites. *CMC: Computers, Materials & Continua*, 2014, **42(2)**: 103–124.
- [9] YANG WEN, ARAKI HIROSHI, TANG CHENG-CHUN, *et al.* Single-crystal SiC nanowires with a thin carbon coating for stronger and tougher ceramic composites. *Advanced Materials*, 2005, **17(12)**: 1519–1523.
- [10] YU HAI-JIAO, ZHOU XIN-GUI, ZHANG WEI, *et al.* Properties of carbon nano-tubes-C<sub>f</sub>/SiC composite by precursor infiltration and pyrolysis process. *Materials and Design*, 2011, **32(6)**: 3516–3520.
- [11] KÖNIG KATJA, NOVAK SAŠA, IVEKOVIĆ ALJAŽ, *et al.* Fabrication of CNT-SiC/SiC composites by electrophoretic deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30(5)**: 1131–1137.
- [12] SUN KE, YU JIN-SHAN, ZHANG CHANG-RUI, *et al.* In situ growth carbon nanotube reinforced SiCf/SiC composite. *Materials Letters*, 2011, **66(1)**: 92–95.
- [13] WANG DE-YIN, SONG YONG-CAI, JIAN KE. Effect of composition and structure on the specific resistivity of continuous silicon carbide fibers. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(2)**: 162–168.
- [14] WANG DE-YIN, MAO XIAN-HE, SONG YONG-CAI, *et al.* Preparation and properties of sic fiber with a stable excess carbon layer on the surface. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(6)**: 1209–1213.
- [15] YU HAI-JIAO, ZHOU XIN-GUI, ZHANG WEI, *et al.* Mechanical properties of 3D KD-I SiC<sub>f</sub>/SiC composites with engineered fibre matrix interfaces. *Composites Science and Technology*, 2011, **71(5)**: 699–704.
- [16] ZHAO SHUANG, YANG ZI-CHUN, ZHOU XIN-GUI, *et al.* Microstructure and mechanical properties of compact sic/sic composite fabricated with an infiltrative liquid precursor. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98(4)**: 1332–1337.
- [17] ZHAO SHUANG, ZHOU XIN-GUI, YU JIN-SHAN, *et al.* SiC/SiC composite fabricated with carbon nanotube interface layer and a novel precursor LPVCS. *Fusion Engineering and Design*, 2014, **89(2)**: 131–136.