

DOI: 10.13957/j.cnki.tcxh.2018.05.008

Si₃N₄/SiBN 复合材料界面设计及制备

门薇薇^{1,2}, 马娜^{1,2}, 张术伟¹, 轩立新^{1,2}

(1. 中国航空工业集团公司济南特种结构研究所, 山东 济南 250023; 2. 高性能电磁窗航空科技重点实验室, 山东 济南 250023)

摘要: 为阻止纤维与基体之间界面反应, 对Si₃N₄/SiBN复合材料进行界面设计, 首先采用500 °C高温热处理的方法去除纤维表面浸润剂, 并以PIP工艺制备了BN界面涂层, 经过4轮PIP工艺后制备出致密的Si₃N₄/SiBN复合材料。结果表明: 500 °C高温热处理的方法基本可去除氮化物纤维表面浸润剂; BN涂层可有效缓解Si₃N₄纤维-SiBN基体之间的强结合; Si₃N₄/SiBN复合材料的密度为1.83 g/cm³, 弯曲强度为96.8 MPa, 介电常数和介电损耗角正切值分别为3.25, 0.012。

关键词: 透波材料; PIP; Si₃N₄/SiBN

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1000-2278(2018)05-0568-06

Interface Design and Preparation of Si₃N₄/SiBN Composites

MEN Weiwei^{1,2}, MA Na^{1,2}, ZHANG Shuwei¹, XUAN Lixin^{1,2}

(1. Research Institute for Special Structures of Aeronautical Composites AVIC, Ji'nan 250023, Shandong, China;

2. The Aeronautical Science Key Lab for High Performance Electromagnetic Windows, Ji'nan 250023, Shandong, China)

Abstract: In order to prevent the interface reaction between fiber and matrix, the interface design of Si₃N₄/SiBN composites was carried out. First, the infiltration agent on the surface of Si₃N₄ fiber was removed by 500 °C heat treatment. Then BN coated Si₃N₄ fiber was prepared by precursor impregnation and pyrolysis technology. After 4 rounds of impregnation, curing and pyrolysis, dense Si₃N₄/SiBN composites were prepared. Study shows: 500 °C heat treatment can remove the infiltration agent on the surface of Si₃N₄ fiber; BN coating can effectively alleviate the strong bonding between Si₃N₄ fiber and SiBN substrate. The density of Si₃N₄/SiBN composite is 1.83 g/cm³, the flexural strength reaches 96.8 MPa, the dielectric constant and the loss tangent are 3.25 and 0.012.

Key words: wave-transparent material; precursor impregnation and pyrolysis; Si₃N₄/SiBN

0 引言

有机树脂基复合材料最高只能在500 °C短期使用。单晶的石英、氮化物类无机陶瓷材料存在韧性低、可靠性差的致命弱点阻碍其工程应用。复相陶瓷材料和短纤维增强的陶瓷复合材料断裂韧性和应变偏低, 在受到极高载荷作用时表现为脆性断裂, 难于胜任高超音速飞行器电磁窗对材料耐热冲击及可靠性的要求。连续纤维增强陶瓷基复合材料(FRCMC)既能避免陶瓷材料本质上的脆性, 又保留了陶瓷基体热膨胀系数小、强度高和热稳定性好等优点, 能有效克服脆性陶瓷基体对裂纹和热冲击的敏感性^[1], 可靠性高。而且可实现承载、透波及防热一体化, 成为近年透波材料领域的研究热点^[2]。

高强度、高模量连续纤维的耐高温性能决定了

复合材料的使用温度, 已成为制约耐高温透波复合材料发展的关键因素。石英纤维是目前较为理想的宽频带透波增强材料之一^[3-6]。但石英纤维在高温条件下强度迅速下降, 450 °C处理后的强度保留率仅约为35%, 900 °C处理后的强度保留率只有约20%, 在900 °C以上便会发生纤维析晶从而导致纤维强度迅速下降, 使用温度不能超过1050 °C, 否则所得复合材料强度完全不能达到设计要求^[7, 8]。耐高温氮化物透波陶瓷纤维包括Si₃N₄纤维、BN纤维和SiBN(C)陶瓷纤维, 均处于研发阶段。Si₃N₄纤维力学性能好, 拉伸强度可达3.1 GPa, 耐高温性能优良(大于1900 °C), 介电常数和介电损耗角正切分别为5.6(10 GHz)和0.004(10 GHz)^[9], 是性能优异的耐高温陶瓷纤维之一。

在连续纤维增强陶瓷基复合材料中, 界面层是

收稿日期: 2017-09-30。

修订日期: 2018-02-01。

通信联系人: 门薇薇(1980-), 女, 博士, 高工。

Received date: 2017-09-30.

Revised date: 2018-02-01.

Correspondent author: MEN Weiwei(1980-), female, Ph.D., Senior engineer.

E-mail: kyb637@163.com

纤维与基体之间的纽带, 界面层的组分和结构决定纤维与基体之间的结合强度, 决定了增韧效果。界面结合力较强, 陶瓷纤维难以起到增韧的效果, 导致材料在外部载荷冲击下出现脆性断裂, 力学性能下降; 若界面结合强度过低, 基体无法通过界面将外部载荷传递到陶瓷纤维上, 难以起到增强的作用。本文对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiBN}$ 复合材料进行界面设计, 制备了性能较佳的陶瓷基复合材料, 并对复合材料性能进行了表征。

1 实验

1.1 原材料

Si_3N_4 纤维为由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提供, 其中氮、硅元素含量 $\geq 90\text{wt.}\%$, 碳元素含量 $\leq 0.8\text{wt.}\%$ 。复合材料织物为 2.5D Si_3N_4 纤维编织体, 纤维体积分数约 45%。聚硅氮烷 PHPS、聚硼氮烷 PBZ 由中科院化学所提供, 可溶于有机溶剂二氯乙烷。

1.2 试验过程

采用两种工艺对 Si_3N_4 纤维进行处理: (1) 高温热处理, 在空气气氛中按照以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率分别在 400°C 、 500°C 、 600°C 和 700°C 保温处理 1 h, 使浸润剂被氧化。试样编号分别记为 1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] (2) 丙酮、浓度为 20% 的盐酸溶液、浓度为 20% 的硫酸溶液、浓度为 20% 的硝酸溶液、浓度为 20% 的醋酸溶液、丙酮与盐酸混合液(质量比为 9:1, 盐酸浓度为 36%–38%)、丙酮与硫酸混合液(质量比为 9:1, 硫酸浓度为 98%)、丙酮与硝酸混合液(质量比为 9:1, 硝酸浓度为 68%)、丙酮与醋酸混合液(质量比为 9:1, 冰醋酸浓度为 99.5%) 分别在 50°C 浸泡 10 h, 再经用丙酮反复清洗 4 次, 后于 120°C 烘箱中干燥。试样编号依次标记为 5[#]–1^{##}, 未处理的石英布试样编号为 14[#]。

1.3 复合材料制备:

处理后的 Si_3N_4 纤维织物, 采用按照图 1 所示工艺流程制备 BN 涂层, 后真空浸渍先驱体 PHPS, 在惰性气氛中交联固化 (200°C , 3–5 h), 最后在氨气气氛下裂解得到 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiBN}$ 复合材料。裂解升温制度是: 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 800°C , 保温 1 h, 自然冷却。为了提高材料的致密度, 采用若干浸渍裂解周期 ($N \geq 3$)。

1.4 性能表征

采用场发射扫描电镜对 Si_3N_4 纤维表面形貌进行观察; 使用力学性能拉伸仪测量 Si_3N_4 纤维束丝的拉伸性能; 使用精密电子秤称实验前后重量变化;

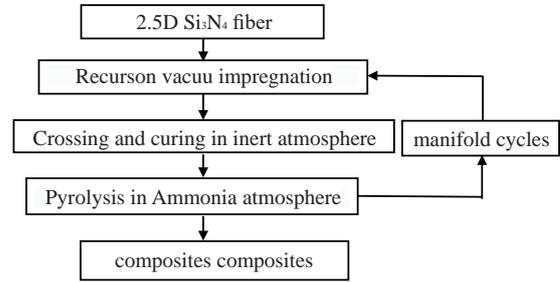


图 1 复合材料的 PIP 工艺流程

Fig.1 Flow chart for preparing composite by PIP process

采用 Archimedes 排水法测试复合材料密度; 采用电子万能试验机测试复合材料力学性能; 采用波导短路法进行复合材料介电性能测试。

2 结果与讨论

2.1 纤维–基体界面设计

2.1.1 纤维浸润剂去除

在对氮化物纤维进行编织时, 为保持纤维的集束性便于编织, 必须在纤维生产过程中加浸润剂, 浸润剂的主要成分为环氧类有机物^[10–12]。在复合材料制备过程中这些有机物一方面将发生碳化影响复合材料的介电性能, 另一方面将影响纤维与界面的结合力, 难以形成合适的界面。因此, 制备氮化物纤维陶瓷基复合材料时必须先将纤维表面浸润剂去除, 同时减小对氮化物纤维的损伤。

表 1 为处理前后 Si_3N_4 纤维失重、外观拉伸性能的变化。浸润剂含量一般在 0.5%–1.5% 之间, 未处理的氮化物纤维的失重为 0.83%, 说明本批次氮化物纤维中的浸润剂含量为 0.83%。氮化物纤维经过热处理, 随着温度的变化, 其外观颜色由淡姜黄色变为黄色, 再变为淡姜黄色, 说明随着温度的升高, 氮化物纤维表面浸润剂发生反应碳化而成黄色, 随着游离碳被氧化, 当浸润剂完全去除之后呈现氮化物本身的淡姜黄色。表 1 表明 500°C 处理 1 h 后的失重为 0.04%, 基本可以认为 500°C 热处理可以完全除去纤维表面的浸润剂。

经过丙酮浸泡的氮化物纤维颜色没有明显的变化, 失重较高 (0.45%), 因此可以说明丙酮浸泡不能完全去除氮化物纤维浸润剂, 这是由于浸润剂中很大部分为环氧树脂, 环氧树脂经过固化之后对一般溶剂都有耐蚀性, 不溶于丙酮。采用酸洗及酸和丙酮的混合液处理后的氮化物纤维的颜色也没有明显的变化, 而且总体对浸润剂的去除效果较好, 其中采用盐酸与丙酮的混合液处理的效果最好, 处理后浸润剂含量仅为 0.04%, 采用醋酸与丙酮的混合

表1 Si_3N_4 纤维处理后的失重、断裂强力和外观
Tab.1 The variation of weight loss, fracture strength and appearance of Si_3N_4 fiber

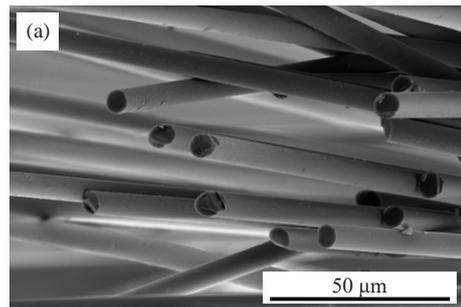
Sample numbers	Fracture strength/N	Strength retention rate/ %	Weight loss/ %	Appearance
#1	1.090	90.1	0.13	Brown
#2	1.094	90.4	0.04	
#3	1.091	90.2	0.02	
#4	1.088	89.9	0.02	
#5	1.1108	91.8	0.45	
#6	1.0688	88.3	0.11	
#7	1.0678	88.2	0.1	
#8	1.065	88.0	0.15	
#9	1.083	89.5	0.08	
#10	1.082	89.4	0.04	
#11	1.074	88.8	0.11	
#12	1.078	89.1	0.24	
#13	1.079	89.2	0.06	
#14	1.210	100	0.83	Light ginger yellow

液处理后氮化物纤维的浸润剂含量为0.06%，采用醋酸处理后氮化物纤维浸润剂含量为0.08%。

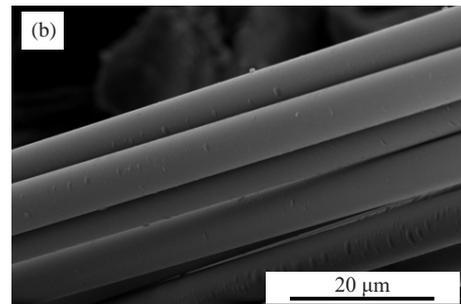
经过不同的处理工艺后氮化物纤维的强度都有一定程度的降低，但总体强度保留率在88%–90%之间。丙酮浸泡对其没有很大的损伤，强度保留率最高。采用酸洗工艺氮化物纤维的强度下降幅度最大，强度保留率在88%左右。采用酸洗及酸和丙酮的混合液处理后的氮化物纤维的强度总体优于纯酸洗后的氮化物纤维的强度，强度保留率在89%左右。

由于浸润剂在纤维中只占约1%的含量，在纤维表面仅为几十纳米的薄层，很难看出表面浸润剂去除前后的变化^[13]。但随着处理温度的升高会引起纤维形貌变化。图2为 Si_3N_4 纤维表面SEM图，从图中可以看出 Si_3N_4 纤维均为圆柱形，表面较为光滑，部分单丝表面沿纵向有一些突起，这可能是制备过程带来的缺陷。 Si_3N_4 纤维经400 °C热处理后，表面出现了大量的熔融物突起或碎屑，可推断是由纤维表面的浸润剂发生反应及脱落造成的，这与此时纤维表面浸润剂发生碳化反应而成茶褐色相符合；500 °C时碎屑及“脱皮”现象明显减少，与纤维颜色由茶褐色变浅到茶色的变化相对应，但相应的纤维表面开始出现裂纹缺陷；500 °C时纤维表面光滑，碎屑、突起已消失，证明浸润剂碳化反应已完成，纤维浸润剂已基本完全去除与纤维亮白色相对应。

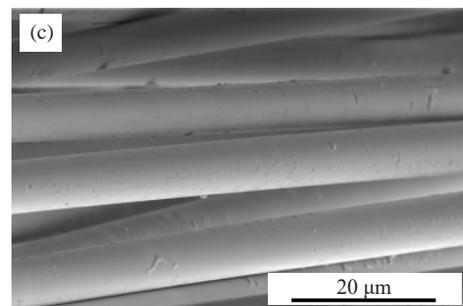
通过以上试验分析可以看出，采用热处理工艺400 °C处理不能完全去除浸润剂，由于浸润剂被氧化氮化物纤维的颜色变为茶褐色，500 °C处理后氮



(a) Si_3N_4 fiber



(b) Si_3N_4 fiber by 400 °C heat treatment



(c) Si_3N_4 fiber by 500 °C heat treatment

图2 Si_3N_4 纤维热处理SEM图

Fig.2 SEM micrographs of the surface of Si_3N_4 fiber

化物纤维表面浸润剂基本完全去除,且工艺操作简单可行。丙酮浸泡虽然对氮化物纤维的强度损伤不大,采用酸洗、酸和丙酮混合液处理工艺对浸润剂的去除效果较好,但强度保留率较低。综合对比各项处理工艺,采用 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 高温热处理的方法对氮化物纤维表面进行处理。

2.1.2 BN界面涂层制备

项目团队前期采用图1所示工艺制备 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合材料时发现四轮裂解后复合材料密度达到了 1.70 g/cm^3 ,但其力学性能较差,弯曲强度仅为 29.74 MPa 。对复合材料的位移-载荷曲线、断口SEM进行研究。图3所示 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合材料的位移-载荷曲线表明随着位移的增加载荷呈线性变化,达到最大载荷时迅速下降,后载荷随位移缓慢降低并维持在一个较低的水平,呈现典型脆性断裂特征。图4复合材料断口SEM图表明材料的致密度较高,仅有少量气孔存在,断面平整,没有纤维拔出现象,纤维与基体发生了较强的界面结合导致无法分辨界面的存在,进一步证明了界面反应的存在^[14]。

徐鸿照^[15]等制备 $\text{BN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合材料、余娟丽^[16]等制备 SiBN/SiBN 复合材料时出现复合材料致密、

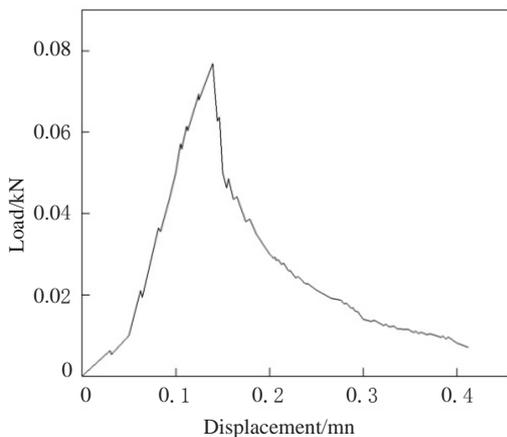


图3 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合材料位移载荷曲线^[14]

Fig.3 Displacement load curve of $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ composite

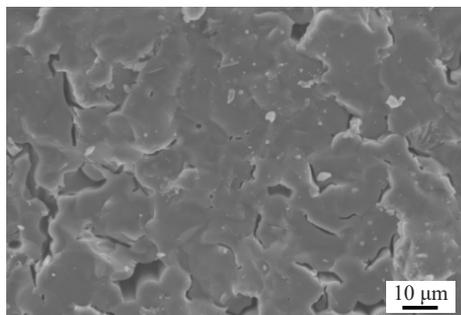


图4 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合材料断口SEM图

Fig.4 SEM micrograph of the fracture surface of $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ composite

力学性能较低的现象,分析认为基体与纤维之间的界面反应导致基体与纤维之间的结合力过强也是其主要原因之一。据文献[17]报道,PHPS先驱体中含有大量 Si-H 键和 N-H 键,其化学活性高,同时纤维比表面积大,在高温裂解过程中纤维与先驱体会发生较强的界面反应,致使纤维的增强作用不能得到充分发挥,造成材料变脆力学性能下降。因此,需在纤维表面制备界面层,阻止纤维和基体之间的化学反应。

BN界面是目前性能最为优异的候选材料。作为界面材料使用的 h-BN 具有抗化学侵蚀性质,不被无机酸和水侵蚀,在热浓碱中 B-N 键断开。 BN 作为与纤维接触的层界面时,可大大降低纤维和界面的脱粘速率,提高陶瓷基复合材料的韧性。按照图1所示工艺制备 BN 涂层,对 Si_3N_4 纤维进行界面设计。图5为1轮浸渍-固化-裂解后所制备的 BN 涂层SEM图。由图可知,氮化物纤维表面并未形成完整的涂层,仅有一层疏松间断的片层状结构,由于采用的聚硼氮烷先驱体陶瓷化产率较低,在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时的陶瓷产率仅为 $40\text{ wt.}\%$,无法形成均匀、致密的涂层。图6为3轮轮浸渍-固化-裂解后制备的 BN 涂层SEM图,涂层均匀、致密。

采用X射线能谱分析(EDS)纤维的元素组成,图7为 BN 涂层的EDS图谱,在EDS能谱分析图中出现了少量的氧元素。由于 PIP 制备工艺的过程中

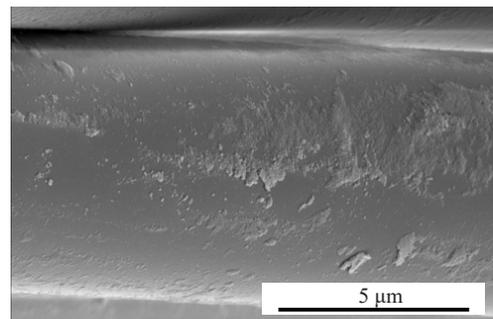


图5 一轮PIP工艺制备的 BN 涂层SEM

Fig.5 SEM micrograph of BN coating by one round of PIP process

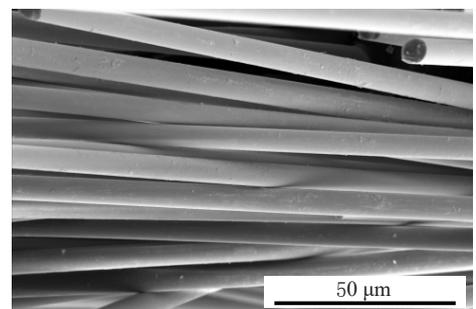


图6 三轮PIP工艺制备的 BN 涂层

Fig.6 SEM micrograph of BN coating by three rounds of PIP process

表2 Si₃N₄/SiBN复合材料性能
Tab.2 Properties of Si₃N₄/SiBN composites

Number of PIP cycles	Density (g/cm ³)	Bending strength (MPa)	Dielectric constant (10 GHz)	tanδ (10 GHz)
1	1.59	64.6	2.96	0.008
2	1.70	79.5	3.03	0.010
3	1.79	91.4	3.12	0.010
4	1.83	96.8	3.25	0.012

不可避免地与空气接触,且BN容易与空气中的水和氧发生反应,因此在检测的过程中,会发现少量的氧元素。

2.2 复合材料性能分析

PHPS先驱体陶瓷化产率大于90%,且与Si₃N₄纤维浸润性好,不仅能够浸入纤维束之间较大的孔隙,也能浸入纤维束内部单丝之间的细小孔隙。因此,制备出的复合材料外观致密,见图8所示。表2列出了Si₃N₄/SiBN复合材料性能,从表2中可以看出, Si₃N₄/SiBN复合材料密度在第一轮浸渍-裂解过程中密度增长最快,但经两次循环后,增长就逐渐趋于缓慢。随着浸渍次数的增加,密度增加缓慢,裂解过程中复合材料内部形成闭孔,先驱体

无法进入,导致效率降低,因此密度变化不大。Si₃N₄/SiBN复合材料弯曲性能随密度的增大而逐渐增高,由于气孔的减少介电常数逐渐增大。四轮裂解后Si₃N₄/SiBN复合材料密度达到了1.83 g/cm³,弯曲强度为96.8 MPa。10 GHz条件下的介电常数和介电损耗角正切值分别为3.25, 0.012。

3 结论

为防止纤维与基体发生界面反应,对Si₃N₄/SiBN复合材料进行界面设计,首先采用高温热处理方法去除纤维表面浸润剂,以PIP工艺制备了较为致密的BN界面涂层,经过4轮PIP工艺后制备出致密复合材料。研究表明:采用500℃高温热处理的方法基本可去除氮化物纤维表面的浸润剂;BN涂层可有效缓解Si₃N₄纤维-SiBN基体界面强结合,起到改善力学性能的作用; Si₃N₄/SiBN复合材料的密度为1.83 g/cm³,介电常数和介电损耗角正切值分别为3.25, 0.012。

参考文献:

- [1]LIU H K, HUANG C C. Impact response and mechanical behavior of 3-D ceramic matrix composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, (21): 251-261.
- [2]马娜, 门薇薇, 王志强, 等. SiBN(C)透波陶瓷纤维研究进展[J]. 陶瓷学报, 2015, 36(3): 227-232.
MA N, MEN W W, WANG Z Q, et al. Journal of Ceramics, 2015, 36(3): 227-232.
- [3]CHEN H, ZHANG L M, LI Y, et al. Study on the property of three-dimensional SiO₂ composites[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2003, 31(10): 919-922.
- [4]YANG X B, HUANG Y D, ZHANG J, et al. Preparation and properties of phosphate base heat-resisting composites[J]. Chemistry and Adhesion, 2005, 27(2): 67-70.
- [5]CHAWLA N, YAHYA K T, HOLMES J W, et al. High frequency fatigue behavior of woven-fiber-fabric-reinforced polymer-derived ceramic-matrix composites[J]. Journal of the

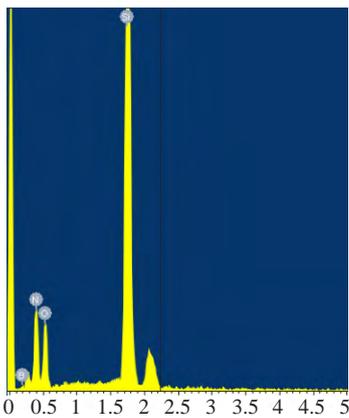


图7 BN涂层EDS能谱分析
Fig.7 EDS spectra of the BN coating

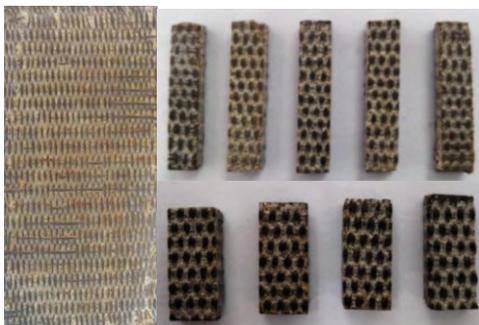


图8 Si₃N₄/SiBN复合材料
Fig.8 Si₃N₄/SiBN composites

- American Ceramic Society, 1998, 81(5): 1221-1230.
- [6] QI G J, ZHANG C R, HU H F, et al. Crystallization behavior of three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitride composite[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 284: 293-296.
- [7] LI B, ZHANG C R, CAO F, et al. Effects of curing atmospheric pressure on properties of silica fiber reinforced silicon-boron nitride matrix composites derived from precursor infiltration and pyrolysis[J]. Materials Technology, 2007, 22(2): 81-84.
- [8] QI G J, ZHANG C R, HU H F, et al. Preparation of three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitride composites using perhydropolysilazane as precursor[J]. Materials Letters, 2005, 59: 3256-3258.
- [9] 宋永才, 冯春祥, 薛金根. 氮化硅纤维研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(2): 6-11.
SONG Y C, FENG C X, XUE J Y. Hi-Tech Fiber & Application, 2002, 27(2): 6-11.
- [10] 张肇英, 黄玉惠. 环氧树脂水基化学改性的研究[J]. 广州化学, 2000, 25: 7-11.
ZHANG Z Y, HUANG Y H. Guangzhou Chemistry, 2000, 25: 7-11.
- [11] 陈平, 张明艳. 玻璃纤维浸润性能和玻璃纤维/环氧基复合材料介电性能的研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 1997, 8: 30-32.
CHEN P, ZHANG M Y. Journal of Harbin University of Science and Technology, 1997, 8: 30-32.
- [12] 王健. 国内外浸润剂技术的最新进展[J]. 玻璃纤维, 2001, 6: 20-26.
WANG J. Fiber Glass, 2001, 6: 20-26.
- [13] 陈帮, 张长瑞, 王思青, 等. 石英纤维的表面处理[J]. 硅酸盐通报, 2007, 25(6): 187-190.
CHEN B, ZHANG C R, WANG S Q, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007, 25(6): 187-190.
- [14] 马娜, 门薇薇, 周凯运, 等. 2.5DSiO₂/SiN复合材料制备及其界面分析[J]. 电磁窗技术, 2017, 2: 64-67.
MA N, MEN W W, ZHOU K Y, et al. Electromagnetic window technology, 2017, 2: 64-67.
- [15] 徐鸿照, 王重海, 张铭霞, 等. BN纤维织物增强陶瓷透波材料的制备及其力学性能初探[J]. 现代技术陶瓷, 2008, 2: 10-12.
XU H Z, WANG C H, ZHANG M X, et al. Advanced Ceramic, 2008, 2: 10-12.
- [16] 余娟丽, 李森, 吕毅, 等. 先驱体浸渍-裂解法制备SiBN纤维增强SiBN陶瓷基复合材料[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2): 484-490.
YU J L, LI S, LU Y, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 2(32): 484-490.
- [17] 齐共金, 张长瑞, 胡海峰, 等. 三维石英织物增强氮化硅基复合材料的制备及其力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(12): 1527-1530
QI G J, ZHANG C R, HU H F, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(12): 1527-1530.