透波氮化硅纤维的综合性能评价表征研究

张　娟[1]　　周明星[2]　　张敬义[1]　　周　军[1]　　张大海[1]

（1　航天材料及工艺研究所，北京　100076）

（2　湖北航天技术研究院总体设计所，武汉　430040）

文　摘　系统研究了氮化硅纤维的基本物理性能、力学性能和介电性能，并且探究了各性能的测试方法。结果表明，氮化硅纤维在1 500 ℃的高温强度保留率达到50%以上，介电常数为6.0 左右，说明氮化硅纤维可以作为透波材料在苛刻的高温环境下长时使用。

关键词　氮化硅纤维，评价表征，力学强度，介电性能

中图分类号：TB34　　DOI：10. 12044/j. issn. 1007-2330. 2019. 04. 014

Characterization and Properties of New Silicon Nitride Fibers for Wave-Transmitting

ZHANG Juan[1]　　ZHOU Mingxing[2]　　ZHANG Jingyi[1]　　ZHOU Jun[1]　　ZHANG Dahai[1]

（1　Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology，Beijing　100076）

（2　The General Design Institute of Hubei Aerospace Technology Research Academy，Wuhan　430040）

Abstract　The properties and characterization methods of silicon nitride fibers were investigated，including basic physical properties，diameter，tensile strength and dielectric property. The results indicated that the tensile strength of silicon nitride fibers after treating at 1500℃ was remained above 50% of the original fibers，and the dielectric constant was about 6.0. The results showed that silicon nitride fibers could be used for long time and elevated temperature application.

Key words　Silicon nitride fibers，Characterization，Tensile strength，Dielectric property

0　引言

采用前驱体聚合物制备陶瓷的方法成为陶瓷材料的新热点，目前氮化硅纤维、氮化硼纤维和SiBN 陶瓷纤维引起广泛的关注[1]。氮化硅纤维具有优异的高温热稳定性、高温抗氧化性及高温抗蠕变性，同时具有低的介电常数，被认为是高温高性能陶瓷基复合材料的理想增强体，也是高温环境下电磁波透过的优选材料，可满足高超声速巡航导弹、中远程战略导弹等新一代武器的雷达天线罩的迫切需求，因此氮化硅纤维具有非常广泛的应用背景[2-3]。

国外以Si、N 为主要成分的陶瓷纤维主要有日本原子能研究所开发的Sinber 纤维、日本东燃公司开发的SNF 和SNBF 纤维、法国Domaine 大学开发的SiCN 纤维以及德国马普硅酸盐研究所和贝尔公司共同开发的Siboramic 纤维[4-6]。上述几家研制单位代表着不同的工艺路线，因此组成结构及性能具有较大差异，受碳含量的影响，只有SNF 纤维可以用于透波材料。SNF 纤维是由全氢聚硅氮烷出发，经干法纺丝和陶瓷化制备得到，而Sinber 纤维则是由聚碳硅烷出发，经熔融纺丝、电子束交联、氨气氮化脱碳和陶瓷化制备得到。

对于这种新型的透波纤维还没有成熟的测试方法，需要在借鉴其他纤维测试标准的基础上确定适合氮化硅纤维的测试方案，本文对氮化硅纤维的综合性能进行了评价表征，包括束丝根数、直径、力学性能及介电性能等，并对比了不同测试方法的合理性和局限性。

1　实验

1.1　材料

连续氮化硅纤维（Cansas 4103）由福建立亚新材

收稿日期：2018-12-11

第一作者简介：张娟，1981 年出生，高工，主要从事透波多功能复合材料研究工作。E-mail：0613zj@ 163.com

有限公司提供,采用聚碳硅烷氮化热解法制备。

1.2 制备方法

氮化硅纤维根数和直径的测试制样方法参照GB/T 3364—2008,即将待测纤维束丝固定于包埋材料中,在束丝横截面上磨平、剖光,然后采用显微镜数算纤维的根数或测量纤维的直径。

氮化硅纤维的力学性能采用束丝拉伸强度进行表征(参照 GB/T 3362—2005),首先对束丝纤维进行浸渍上胶处理,浸过胶的束丝,去掉多余的胶液,在一定张力下晾干、固化,最后试样两端贴上加强片。

介电性能的测试要求试样为薄圆片形状,本文采用石蜡法对纤维进行成型,即将氮化硅纤维磨成粉,与熔化后的石蜡混合均匀,再经冷却成型得到可加工的试样。

1.3 测试

纤维的束丝根数和直径通过扫描电镜(SEM)进行观测、测量,束丝拉伸强度在电子万能试验机上测试,以 10 根纤维拉伸强度的平均值作为该条件下的有效数据,高温拉伸强度的升降温速率为 5℃/min,介电性能通过高 Q 腔法测试(GB/T 5597—1999)。

2 结果与讨论

2.1 纤维束丝根数

本文所用氮化硅纤维为 500 孔喷丝板制得,理论上纤维的束丝根数应为 500 根,但经过一系列生产工序会使部分纤维断纱,断头率直接影响纤维束丝的力学性能及编织性能,因此测试纤维束丝根数具有重要意义,但实际应用中该参数测试较少。对于纺织纤维一般采用显微镜投影仪法[7],即将纤维切片制样,再把纤维横截面投影在纸上,根据纤维横截面形态,数出纤维根数。采用投影仪法测试了氮化硅纤维的束丝根数,结果为 508 根/束,测试存在一定误差,说明投影法不太适用于模量高的陶瓷纤维。此外,本文还借鉴了碳纤维根数的测试方法,即包埋、剖光后在显微镜中直接观测(图 1),测试结果为 470~484 根/束,说明氮化硅纤维断头率在 5.2%~6.0%内。对于陶瓷纤维讨论束丝根数的标准或文献很少,碳纤维束丝根数测试结果与本文研究结果一致,即在纤维生产牵引过程中会出现断丝情况,导致实际丝束根数小于理论数值[8]。

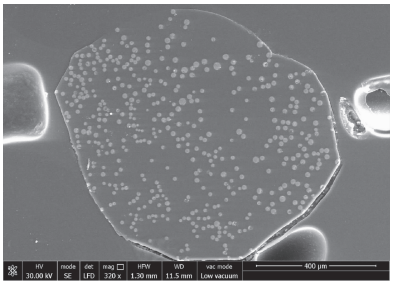


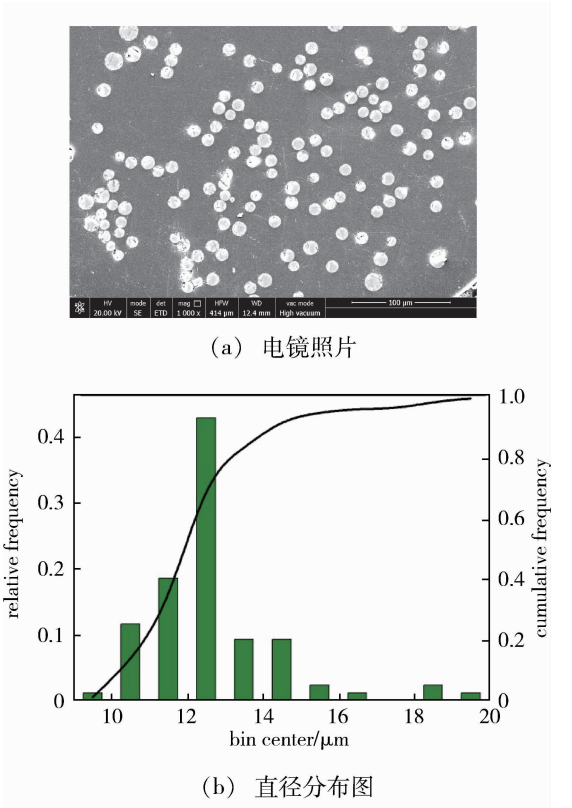
图 1 纤维根数测试图片

Fig.1 Photograph of filament count

2.2 纤维直径

纤维直径的测试方法包括直接法(图像法)和间接法(激光法、红外法等),本文采用图像法观测了氮化硅纤维的直径,并且对比了垂直截面和水平表面的测试差异。

理论上分析,如果氮化硅纤维是标准的圆柱状,那么采用垂直截面与水平表面测量纤维的直径应该是一致的,但由于样品形态和仪器对焦方式有所不同,会导致测试结果有差异。图 2 显示为采用垂直截面测量的直径结果,有效测量纤维数量为 80 个,直径分布在 9~20 μm 范围内,平均直径 12.66 μm,离散系数 13.6%,日本原子能研究所采用相同路线制备的氮化硅纤维平均直径为 15 μm,而东亚燃料公司采用 PHPS 制备的氮化硅纤维平均值均为 10 μm[2]。该方法优点为所有纤维经过剖光后均处于同一平面上,经过一次聚焦可以同时得到几十甚至上百个有效数据,缺点是制样过程较复杂,需要经过包埋、固化、剖光等环节。



(a) 电镜照片

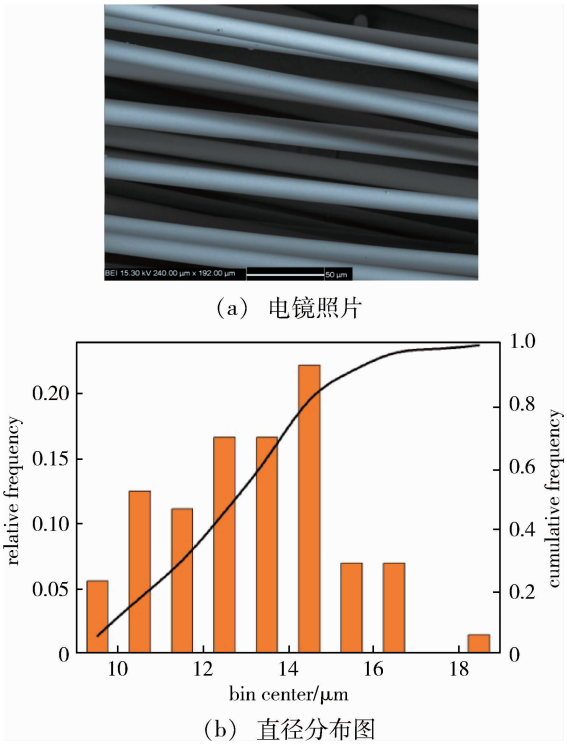
(b) 直径分布图

图 2 氮化硅纤维直径测试结果(垂直截面)

Fig.2 Diameter of silicon nitride fibers (vertical section)

图 3 显示为采用水平表面测量的纤维直径结果,有效数据同样为 80 根纤维,平均直径 13.16 μm,离散系数 14.7%,与垂直截面相比平均直径大了 0.5 μm,这是由于纤维为圆柱的立体形状,聚焦时两个边缘线可能不在同一平面,会导致边线粗化,因此测试

直径结果偏大，但由于该方法制样简单，在可以接受的误差范围内，水平表面法也是可行的，但每张图片仅有 6~10 个有效数据，因此需要多张图片才能满足数据要求。



（a） 电镜照片

（b） 直径分布图

图 3 氮化硅纤维直径测试结果（水平表面）

Fig.3 Diameter of silicon nitride fiber (horizontal surface)

2.3 纤维力学性能

由于氮化硅中存在非常强的 Si—N 共价键，导致氮化硅纤维具有优异的力学性能（图 4），纤维的室温束丝拉伸强度为 1 600 MPa，1 200℃热处理后纤维强度几乎没有下降，即使在 1 500℃热处理后，纤维仍有 700~800 MPa 的强度，强度保留率高于 50%，说明氮化硅纤维可以在苛刻的高温环境下长时使用。

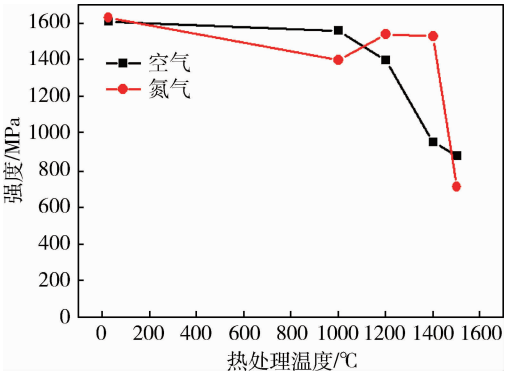


图 4 氮化硅纤维在不同温度热处理后的强度

Fig.4 Strength of silicon nitride fibers after treating at different temperature

纤维在使用过程中需要进行反复的“升温-恒温-降温”操作，为了考察此工艺过程对氮化硅纤维强度的损伤，将纤维进行反复的“升温-恒温-降温”处理后再测试纤维的拉伸强度（图 5）。结果发现，氮化硅纤维不论是在氮气还是空气中，即使经过 5 次反复的热处理过程后，纤维强度几乎没有下降，这说明纤维抗热震性能优异，在使用过程中即使反复热处理，也不会对纤维强度造成影响。此外，还发现在空气中热处理后的强度略高于氮气中的，这是由于空气中热处理后纤维表面会形成一层致密氧化层，导致纤维强度略高。

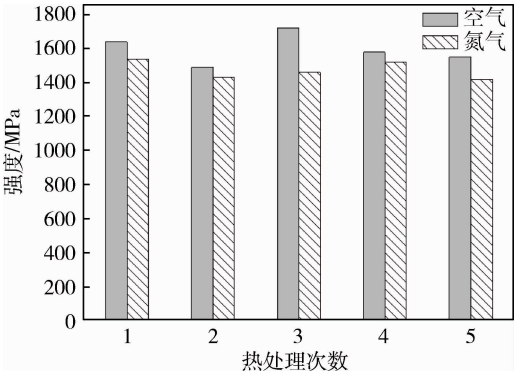
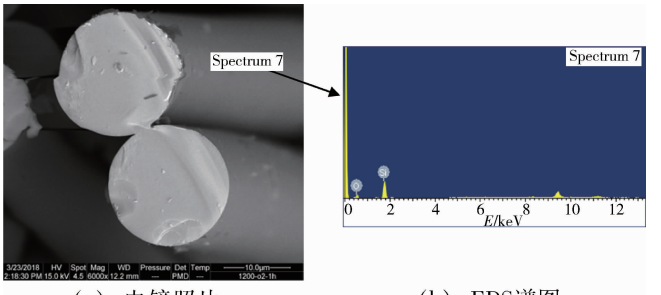


图 5 氮化硅纤维多次热处理后的强度（1 200℃，20 min）

Fig.5 Strength of silicon nitride fiber after heat treating for several times (1 200℃, 20 min)

通过扫描电镜可以观测到空气中热处理后氮化硅纤维表面氧化层的存在（图 6），氧化层非常致密，但只有几十纳米厚，对纤维表面进行能谱分析，EDS 结果表明纤维表面成份主要由硅和氧组成，证明了氮化硅纤维在空气中热处理后表面会生成氧化层，氧化层可以阻止氧气与纤维接触，避免氧化的进一步发生。



（a） 电镜照片 （b） EDS谱图

图 6 氮化硅纤维空气中多次热处理后的结果

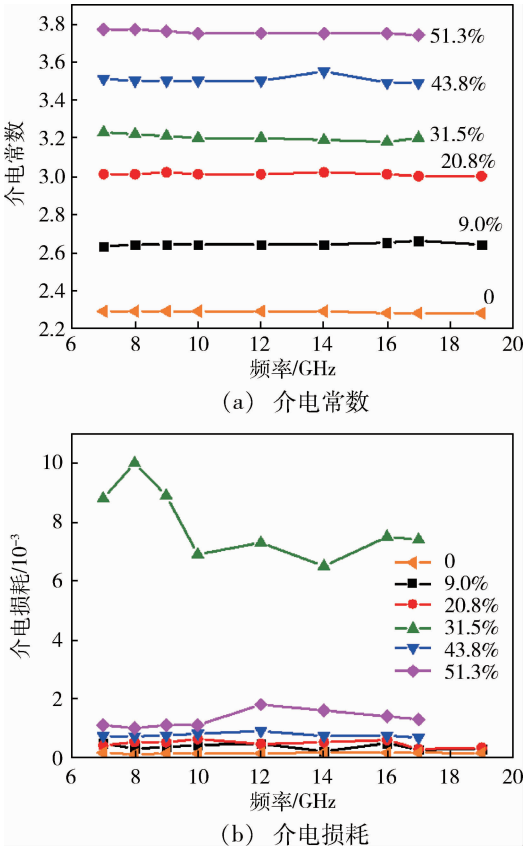
Fig.6 Silicon nitride fibers after heat treating in air for several times

2.4 纤维介电性能

具有较低的介电常数和介电损耗是氮化硅纤维可以作为透波材料使用的前提，因此需要对纤维的介电性能进行测试。但氮化硅烧结困难，必须添加适量

辅助成型的物质，石蜡具有较小的介电损耗角，而且粘接性、成型性良好，所以将石蜡作为成型基体。测试了不同纤维/石蜡体积分数试样的介电性能（图7），纯石蜡的介电常数为2.29，介电损耗1.6×10^{-4}，随着氮化硅纤维体积分数从9.0%、20.8%、31.5%、43.8%、47.4%、51.3%逐渐增加，试样介电常数也从2.46、2.64、3.01、3.50、3.63、3.75逐渐增大。

随着纤维体积含量增加，试样的介电损耗也逐渐增大，纯石蜡的损耗角正切值为$(1.1\sim1.7)\times10^{-4}$，当纤维体积含量为51.3%时介电损耗增大至$(1.0\sim1.8)\times10^{-3}$。



（a） 介电常数

（b） 介电损耗

图7 石蜡法试样介电性能

Fig.7 Dielectrical property of samples formed by paraffin

根据下式中的Lichtenecker对数混合定律[9]，可以反算得到氮化硅纤维的介电参数，计算结果如图8所示，纤维体积分数分别为9.0%、20.8%、31.5%、43.8%、47.4%和51.3%时，得到氮化硅纤维的介电常数分别为11.12、8.52、6.58、6.06、6.04和6.02。理论上氮化硅纤维的介电参数是固定的，不同纤维含量计算得到的介电常数应该一致，现在结果出现差异，一方面是由于纤维和石蜡混合后，会存在一些影响多相材料介电性能的非本征因素，如缺陷、气孔和界面等，它们的存在会使电磁波发生散射，导致测试结果与材料本征参数出现偏差[10]。另一方面是因为Lichtenecker公式模型存在一定的适用性，曲宝龙等[11]采用有限元法计算得出，对于两相复合材料只有当介电常数较高的组成相，其体积分数达到一定时，两相复合材料的介电性能才有意义，因此纤维体积分数为9.0%和20.8%时所得数据会偏差比较大，而当纤维含量增加至43.8%、47.4%和51.3%时，计算得到的室温介电常数分别为6.06、6.04和6.02更接近氮化硅纤维的本征参数，其值低于致密氮化硅陶瓷的介电常数（7.9），这是由于氮化硅纤维的体密度为2.3 g/cm^{3}左右，远低于致密氮化硅陶瓷的密度（3.2 g/cm^3）。胡暄等[12]通过测试计算得到氮化硅纤维的介电常数为6~7（纤维与石蜡质量比为1∶4时），与本文测试结果基本一致。

$$\ln \varepsilon_{eff} = V_f \ln \varepsilon_f + V_p \ln \varepsilon_p$$

式中，ε_{eff}为测试得到的试样的等效介电常数，V_f和ε_f分别为试样中纤维的体积分数和介电常数，V_p和ε_p分别为试样中石蜡的体积分数和介电常数。

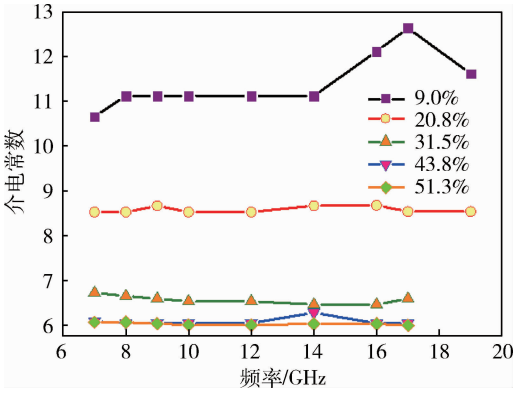


图8 根据纤维体积含量反算得到的氮化硅纤维介电常数

Fig.8 Dielectrical constant of silicon nitride fiber calculated by volume fraction

3 结论

（1）氮化硅纤维平均直径为12.66 μm，采用垂直截面观测氮化硅纤维直径更准确，水平表面观测得到的纤维直径会粗0.5 μm左右；

（2）氮化硅纤维具有优异的力学性能，即使在1 500 ℃热处理后，纤维仍有700~800 MPa的强度，强度保留率高于50%，即使在空气气氛中热处理纤维仍然具有良好的高温强度，是因为纤维表面可以形成一层致密氧化层，防止氧化的进一步发生；

（3）通过测试不同石蜡/纤维含量试样的介电参数，计算得到氮化硅纤维的介电性能，结果表明纤维含量较低时会存在较大偏差，而当纤维含量增加至43.8%、47.4%和51.3%时，计算得到的室温介电常数6.06、6.04和6.02更接近氮化硅纤维的本征参数。

（下转第94页）