

氮化硅短纤维多孔材料制备与性能研究

宋雪峰¹ 王树浩² 李杨柱² 张大海¹ 周 军¹

(1 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

(2 火箭军驻首都航天机械有限公司军事代表室, 北京 100076)

文 摘 以氮化硼为烧结助剂,采用抽滤成型方法制备氮化硅短纤维多孔材料。通过氮化硼和氮化硅纤维的氧化过程分析,确定了最佳烧结制度。对不同氮化硼含量材料的微观结构、压缩及介电性能进行了测试分析。结果表明:在1 200 ℃时,氮化硼氧化增重达20%,氮化硅纤维表面明显氧化;随着氮化硼含量的增加,氮化硅纤维粘结明显,粘结点主要成分为二氧化硅和硼硅酸盐,氮化硅短纤维多孔材料的 ε 随着密度的增加从1.36增加到1.62, $\tan\delta$ 从 7.8×10^{-4} 增加到 9.5×10^{-4} ,材料10%压缩应变下的压缩强度从0.58 MPa提升到2.03 MPa。

关键词 多孔材料,氮化硅纤维,透波性能

中图分类号:TB33

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.01.011

Fabrication and Properties of Silicon Nitride Short Fibers Porous Materials

SONG Xuefeng¹ WANG Shuhao² LI Yangzhu² ZHANG Dahai¹ ZHOU Jun¹

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

(2 Military Representative Office of Rocket Force in Capital Aerospace Machinery Company, Beijing 100076)

Abstract Silicon nitride short fibers porous materials were fabricated by using boron nitride as sintering assistant with extraction and filtration method. The optimum sintering system was determined by analyzing the oxidation process of boron nitride and silicon nitride fibers. The microstructure, dielectric properties and compressive properties of different boron nitride content materials were investigated and analyzed. The results show that the oxidation weight of boron nitride increases 20%, the oxidation is obvious on the surface of silicon nitride fiber at 1 200 ℃. Silicon nitride short fibers are adhesived markedly along with increasing of the content of the boron nitride, the test result show the main components of bonding points are silicon dioxide and borosilicate. And with the increase of the density, the dielectric constant of silicon nitride short fibers porous materials increases from 1.36 to 1.62, $\tan\delta$ increases from 7.8×10^{-4} to 9.5×10^{-4} , the compressive strength of materials under 10% compressive strain improves from 0.58 MPa to 2.03 MPa.

Key words Porous materials, Silicon nitride fibers, Wave-transparent property

0 引言

氮化硅材料具有高强度、高模量、耐磨性优异的力学性能,同时具有良好的热稳定性、高耐冲蚀、低介电常数和介电损耗等热学和介电性能,是一种综合性能优良的耐高温透波材料^[1-4],这些特点使其在运载火箭、导弹、飞船、卫星等领域具有广阔的应用前景^[5-6]。但是氮化硅材料在工程应用时受到脆性大、可靠性差等陶瓷本征特点的极大制约^[7-10],尤其是对于高气孔率氮化硅陶瓷材料,不仅可靠性较差,而且制备难度很大,一般的气孔率都在60%以下,很

难得到气孔率更高的氮化硅材料。

短纤维多孔材料具有超高气孔率、可靠性高、工程放大难度较低等突出优点^[11],该材料中短纤维彼此连接形成连续空间网状相骨架结构,微裂纹在网状结构中偏转扩展会吸收大量能量,从而避免了陶瓷材料的脆性问题。氮化硅纤维具有高比强度、高比模量、耐化学腐蚀、耐热冲击性等性能^[12],可在1 500 ℃高温环境下长时间使用,不仅可作为增强体与多种陶瓷基体复合^[13],也可作为高性能短纤维多孔材料的增强体。目前,关于短纤维多孔材料的研

收稿日期:2018-08-07

第一作者简介:宋雪峰,1993年出生,硕士研究生,研究方向为陶瓷基复合材料。E-mail:2410588956@qq.com

究主要集中在增强体为石英、硼硅酸铝、莫来石和氧化铝等纤维的研究^[14-17],氮化硅短纤维多孔材料方向的研究尚未有公开的报道。

本文采用氮化硅短纤维作为增强体,并针对该纤维特点改进工艺制备氮化硅纤维多孔材料,使氮化硅纤维彼此间连接形成空间网状结构,拟得到高气孔率、高可靠性陶瓷基复合材料。

1 实验

1.1 原材料

表1为氮化硅纤维的化学组成,纤维直径约13 μm。氮化硼由上海水田材料科技有限公司生产,粒径在0.5~0.8 μm,纯度≥99.9%。

表1 氮化硅纤维化学成分

Tab. 1 The chemical compositions of silicon nitride fiber wt%

Si	N	O	C
56.60	33.27	2.02	0.33

1.2 材料制备

将氮化硅纤维切断成一定长度的氮化硅短纤维,在去离子水中超声搅拌处理,使氮化硅短纤维充分分散,随后加入一定含量的氮化硼制成浆料;然后将浆料通过抽滤成型,并按照设定的厚度进行压制成型,通过控制厚度得到不同密度的毛坯,将成型后的湿毛坯在烘箱中烘干后并在1 200 °C处理1 h,得到不同密度的氮化硅短纤维多孔材料。将制得的氮化硅短纤维材料加工并测试性能。

1.3 性能测试

采用Apollo300型扫描电子显微镜(SEM)及电子能谱(EDS)对样品的微观结构进行表征;采用CMT-5205电子万能试验机测试样品的压缩性能,试样尺寸为5 mm×5 mm×3 mm;采用美国METTLER公司生产的DSC差示扫描量热分析仪测试样品的热重(TG)曲线,测温范围从室温到1 400 °C,升温速率10 °C/min;采用德国Bruker公司生产的Tensor27型傅里叶红外光谱仪测试样品的红外光谱,扫描范围为500~4 000 cm⁻¹;采用高Q腔法测试样品的介电常数,测试频率9.4 GHz。

2 结果及分析

2.1 氮化硅纤维和氮化硼氧化过程分析

为确定材料的烧结温度,在空气气氛中对氮化硅纤维和氮化硼进行了热重分析。如图1(a)所示,氮化硅纤维从室温到800 °C出现0.4%的失重,这是由于纤维表面浸润剂中的有机物分解挥发产生的失重;从1 000 °C以后纤维开始出现增重现象,尤其在1 200 °C左右开始出现明显增重,这是因为氮化硅纤维与氧气发生氧化反应生成二氧化硅。图1(b)中的氮化硼热重曲线表明氮化硼在1 000 °C之后出现明显增重,在约1 200 °C时增重最大达到20%,氮化硼完全氧化生成氧化硼的理论增重为40.3%,因此氮化硼在空气中并没有完全氧化成氧化硼,这是因为生成的氧化硼为液体熔融状态,包覆在氮化硼的表面阻止了氮化硼与氧气的进一步接触;温度从1 200 °C到1 400 °C出现严重的失重现象,是因为液态的氧化硼在高温下挥发所致。

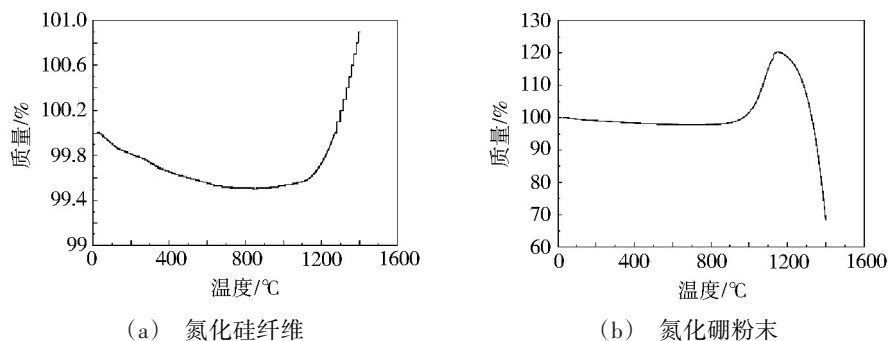


图1 样品热重曲线

Fig. 1 The TG curve of samples

图2(a)表明氮化硅纤维分别在1 000、1 200、1 400 °C处理1 h时纤维并没有出现析晶,图2(b)表明纤维从1 200 °C后开始出现方石英峰,进一步说明氮化硅纤维在高温时表面产生氧化硅,并且处理时间过长时出现方石英。图2(c)表明从500 °C浸润剂挥发分解后到1 300 °C处理后纤维的拉伸强度呈下

降趋势;1 400 °C处理后的拉伸强度为原来的53.09%,氮化硅纤维力学性能出现严重下降。为确保不损伤氮化硅纤维性能前提下,结合氮化硅纤维和氮化硼氧化温度,选择1 200 °C保温1 h热处理制备氮化硅短纤维多孔材料。

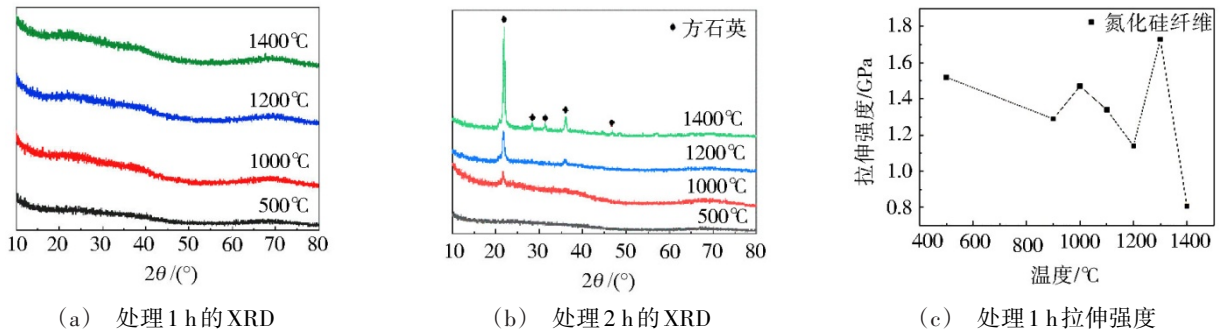


图2 氮化硅纤维XRD和拉伸强度

Fig. 2 XRD and tensile strength of the silicon nitride fiber

2.2 氮化硼含量对纤维粘接影响

氮化硼质量分数为0.1%、1%和2%的三种样品(1#、

2#和3#)扫描图片见图3。1#样品的纤维不粘结,2#样品的纤维部分粘结,3#样品的纤维有效粘结起来。

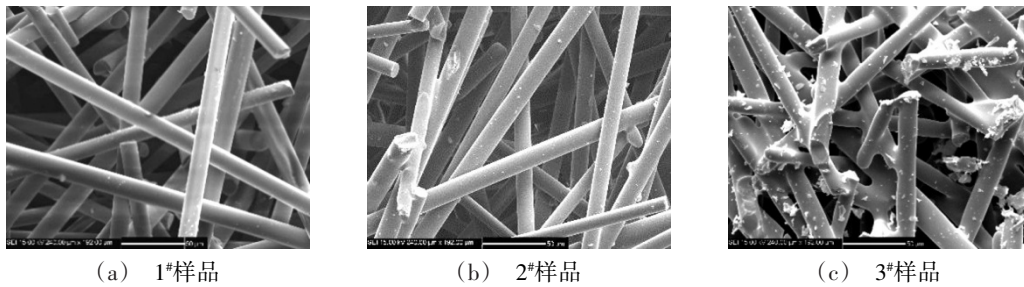


图3 不同氮化硼含量样品

Fig. 3 The samples with different boron nitride contents

纤维粘结点能谱分析结果见图4。可看出纤维粘结点处主要成分为Si和O元素,其中Si和O的原子分数分别为47.7%和52.3%。由于能谱局限性并没有得到B元素,为了测试分析B元素,参见几种纤维的红外光谱分析结果(图5)。通过样品测试对比,在波数 1020 cm^{-1} 时出现Si—O—Si的反对称伸缩振动峰; 786 cm^{-1} 时出现O—Si—O伸缩振动峰; 1385 cm^{-1} 位置出现 $[\text{BO}_3]$ 基团的反对称伸缩振动; 900 cm^{-1} 出现 $[\text{BO}_4]$ 弯曲振动峰, 655 cm^{-1} 出现有 $[\text{BO}_4]/[\text{BO}_3]$ 比值为1/4的五硼酸盐基团的弯曲振动。红外光谱说明样品3#有 SiO_2 和硅硼酸盐的产生。

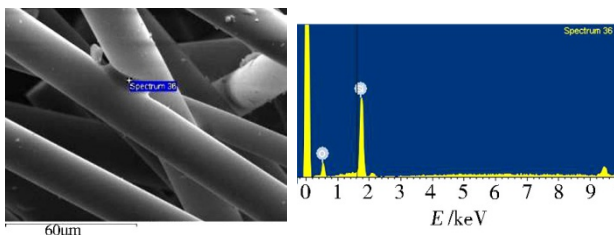


图4 粘结点的能谱

Fig. 4 Energy spectrum of the bonding points

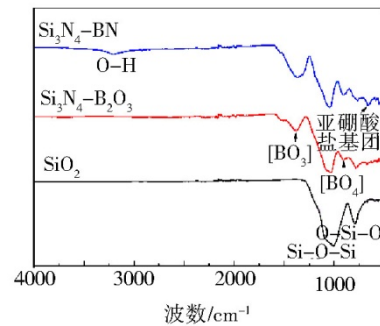


图5 红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectrogram

2.3 短纤维等效密度对粘结结构及介电性能的影响

短纤维等效密度(不计算氮化硼质量,只采用短纤维质量计算出的密度)是氮化硅短纤维多孔材料的纤维骨架的密度表征,氮化硼含量不高时,短纤维等效密度决定样品的力学性能,区分氮化硼含量高对样品密度的影响。

采用2%(质量分数)氮化硼制备出不同短纤维等效密度的样品见表2,烧结温度 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 。

样品扫描电镜观察结果见图6。可看出随着宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2019年 第1期

表2 样品密度对应关系

样品编号	短纤维等效密度	坯体密度	热处理后样品密度
4#	0.25	0.26	0.27
5#	0.35	0.36	0.36
6#	0.45	0.46	0.46

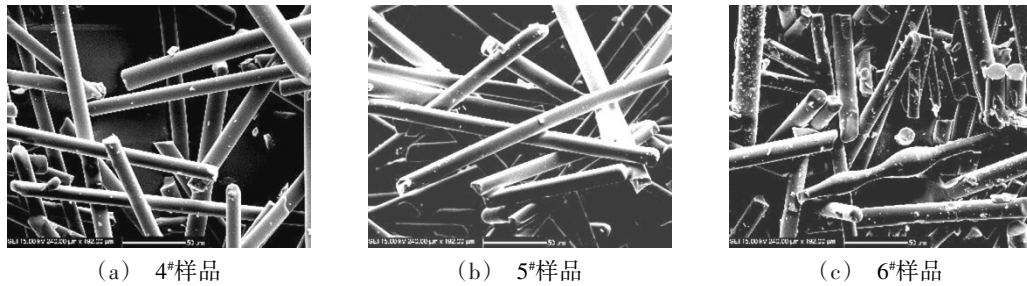


图6 不同密度样品显微形貌照片

Fig. 6 The morphologies of the samples with different densities

不同等效密度的样品介电性能见表3。可看出随着样品密度增大, ϵ 和 $\tan\delta$ 逐渐增大。 $\epsilon \in (1.36, 1.62)$, $\tan\delta < 10^{-3}$, 该材料满足低介电低损耗的介电性能要求。

表3 不同密度样品的介电性能(频点9.4 GHz)

短纤维等效密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	ϵ	$\tan\delta/10^{-4}$
0.27	1.36	7.80
0.36	1.48	8.40
0.46	1.62	9.50

2.4 短纤维等效密度对压缩强度的影响

不同密度样品常温下的压缩强度见表4。

表4 不同氮化硼含量的压缩强度

Tab. 4 Compression strength of samples with different boron nitride contents

压缩应变 /%	压缩强度/MPa		
	4#	5#	6#
10	0.58	1.05	2.03
20	0.70	1.12	2.44
30	0.84	1.21	2.74

可以看出,密度从0.27增加到0.36 g/cm^3 , 10%压缩应变下的压缩强度从0.58增加到1.05 MPa, 提高了81%。当密度增加到0.46 g/cm^3 , 压缩强度增加到2.03 MPa, 6#比5#提高了93%。20%和30%应变下变化规律相似。这表明随着纤维等效密度增加, 纤维有效粘结点增多, 纤维间承载力的作用明显提升。

品短纤维等效密度增加, 相同面积内纤维数量增加, 纤维间有效粘结点增多, 纤维间孔隙呈减小趋势。随着短纤维等效密度增加, 纤维平均长度减小, 这是由于在制得高密度湿坯时, 纤维间彼此靠近, 纤维碰撞的概率增加, 氮化硅纤维耐剪切力差导致部分纤维在压力作用下发生断裂。

应变即使到30%, 出现了裂纹, 载荷仍在上升, 说明具有很高的承载压力。氮化硅短纤维多孔材料压缩载荷下应变很大, 与致密陶瓷断裂模式完全不同, 压缩试验后并未出现明显回弹, 说明该材料具有一定的塑性。

3 结论

以氮化硼为烧结助剂制备出高气孔率氮化硅短纤维多孔材料, 不同氮化硼含量和不同密度下材料的微观结构及相关性能如下:

(1) 在1200 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛中氮化硅纤维表面开始出现明显氧化, 氮化硼在1000 $^{\circ}\text{C}$ 出现明显氧化, 在1200 $^{\circ}\text{C}$ 的氧化增重约为20%;

(2) 随着氮化硼含量增多, 氮化硅纤维的有效粘结点增多, 当氮化硼质量分数为2%时, 短纤维之间被有效连接, 粘结点主要成分为硅硼酸盐;

(3) 随着样品等效密度增大, 纤维有效连接点增多, 当等效密度过大时(0.46 g/cm^3), 纤维出现断裂现象; 当等效密度从0.27增加到0.46 g/cm^3 , 材料 ϵ 从1.36增加到1.62, $\tan\delta$ 从 7.8×10^{-4} 增加到 9.5×10^{-4} , 材料10%压缩应变下的压缩强度从0.58提升到2.03 MPa。

参考文献

[1] LI Ling, GU Li, YUAN Wuhua, et al. Effect of magnesium titanate content on microstructures, mechanical performances and dielectric properties of Si_3N_4 -based composite ceramics[J]. Ceramics International, 2017, 43(13): 9906-9911.

[2] LI Bin, LIU Kun, ZHANG Changrui, et al. Fabrication and properties of borazine derived boron nitride bonded porous silicon aluminum oxynitride wave-transparent composite [J].

Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(15): 3591–3595.

[3] 李端, 张长瑞, 李斌, 等. 氮化硅高温透波材料的研究现状和展望[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(6): 4–9.

[4] KANDI K K, THALLAPALLI N, RAO S P, et al. Development of silicon nitride-based ceramic radomes—a review [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology. 2015 (12): 909–920.

[5] 王思青, 张长瑞, 王圣威, 等. Si_3N_4 基复相陶瓷天线罩材料的制备及性能[J]. 国防科技大学学报, 2006, 28(2): 44–47.

[6] 夏明凯, 刘谊, 侯瑞, 等. 氮化硅材料在空空导弹天线罩上的应用研究[J]. 弹箭与制导学报, 2014, 34(1): 24–26.

[7] SUN Siyuan, GE Yiyao, WANG Qi, et al. Synthesis and growth mechanism of single crystal β - Si_3N_4 particles with a quasi-spherical morphology [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(10): 1–12.

[8] SYLENKO P M, SHLAPAK A M, Petrovska S S, et al. Direct nitridation synthesis and characterization of Si_3N_4 nanofibers [J]. Res. Chem. Intermed, 2015, 41(12): 10037–10048.

[9] LIANG Hanqin, ZENG Yuping, ZUO Kaihui, et al. The effect of oxidation on the mechanical properties and dielectric properties of porous Si_3N_4 ceramics [J]. Ceramics International

2017, 43(7): 5517–5523.

[10] WANG Feng, YIN Jinwei, YAO Dongxu, et al. Effects of oil on gelcasting of oil-in-water Si_3N_4 suspensions [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 699: 268–273.

[11] 杨春艳, 卢森, 刘培生. 多孔隔热陶瓷的研究进展[J]. 陶瓷学报. 2014, 35(2): 132–138.

[12] HOU Yubo, LI Bin, SHAO Changwei, et al. Effect of high-temperature annealing in air and N_2 atmosphere on the mechanical properties of Si_3N_4 fibers [J]. Materials Science & Engineering A, 2018, 724: 502–508.

[13] 黎阳, 杨莲, 洪流, 等. 惰性气氛中含氧氮化硅陶瓷纤维的热稳定性研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(7): 1798–1802.

[14] 李俊宁, 胡子君, 孙陈诚, 等. 高超声速飞行器隔热材料技术研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(6): 10–13.

[15] 王亮, 冯坚, 姜勇刚, 等. 高温透波隔热功能一体化材料的研究进展[J]. 材料导报 A, 2012, 26(19): 1–4.

[16] 杨杰, 隋学叶, 刘瑞祥, 等. 航天飞机及高超飞行器用刚性隔热材料研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2015(3): 25–29.

[17] ANAS R P, CREEDON J F, CUNNINGTON J R. The rmophysical mechanical properties of the HTP family of rigid ceramic sulation materials[R]. 1985. AIAA-85-1055.