

PIP 法制备 SiBN 纤维增强氮化物陶瓷基复合材料 I ——纤维和先驱体性能分析

余娟丽 王涛 吕毅 赵英民 裴雨辰

(航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

文 摘 利用先驱体聚合物浸渍-裂解(PIP)技术制备 SiBN 纤维增强氮化物陶瓷基复合材料,对 SiBN 纤维、聚硅硼氮烷有机先驱体裂解以及 SiBN 纤维增强氮化物陶瓷基复合材料性能进行了分析。研究表明:聚硅硼氮烷先驱体在氨气气氛下裂解得到的陶瓷产物碳含量较低,其裂解产物介电常数在 3.0 左右,介电损耗小于 0.01;SiBN 纤维中 C 和 O 元素含量均较高,碳的存在对材料介电性能影响明显;制备的氮化物陶瓷基复合材料弯曲强度为 88.52 MPa,弹性模量为 20.03 GPa。

关键词 SiBN 纤维,透波材料,复合材料,先驱体,浸渍—裂解

中图分类号:TB323

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.03.005

Continuous SiBN Fiber Reinforced Nitride Ceramic Matrix Composites Fabricated by PIP I -Performance Analysis of Precursor and Fibers

YU Juanli WANG Tao LV Yi ZHAO Yingmin PEI Yuchen

(Research Institute of Aerospace Special Materials and Technology, Beijing 100074)

Abstract SiBN fiber-reinforced nitride ceramic matrix composite materials were prepared by the precursor polymer infiltration/pyrolysis(PIP) technology, and the performances of SiBN fibers, polyborosilazane organic precursors and SiBN fiber-reinforced ceramic matrix nitride composites were investigated. Experimental results indicated that low-carbon ceramics are prepared by SiBN precursor pyrolysis under ammonia atmosphere. Dielectric constant of pyrolysis products is about 3.2, and the dielectric loss is less than 0.01. The content of C and O elements in SiBN fiber are high, and the presence of carbon element had notable impact on the dielectric properties. The flexural strength and modulus of prepared nitride ceramic matrix composites are 88.52 MPa and 20.03 GPa, respectively.

Key words SiBN fiber, Wave-transparent materials, Composites, Precursor, Infiltration-pyrolysis

0 引言

连续纤维增强陶瓷基透波复合材料具有优异的力学性能、良好的介电性能以及突出的耐高温性能,可满足高超声速飞行器对天线罩透波材料承载透波及防热一体化的要求,已成为目前制备高马赫数导弹天线罩的主要材料体系之一^[1]。

目前,国内中高马赫导弹天线罩的增强纤维主要采用石英纤维,然而石英纤维在高温(>900℃)条件下会发生析晶而导致复合材料力学性能恶化,难以满

足超高速精确制导中远程导弹对其性能的要求,因而迫切需要研发新型的耐高温透波陶瓷纤维^[1]。

目前,最有可能应用的耐高温陶瓷透波纤维包括 Si₃N₄ 纤维、BN 纤维和 SiBN 纤维。Si₃N₄ 纤维具有较高的力学性能,但其介电常数偏高;BN 纤维具有优异的介电性能和耐高温性能,但是其力学性能较差;它们单独作为耐高温陶瓷基透波复合材料的增强纤维都有其各自的缺点。目前,通过先驱体转化法制备的 SiBN 陶瓷纤维有望兼具 Si₃N₄ 纤维和 BN 纤维的优

收稿日期:2015-04-07

作者简介:余娟丽,1978 年出生,博士,高级工程师,主要从事陶瓷基透波材料及多孔陶瓷材料研究。E-mail:yujuanli@126.com

点,该纤维除具有更加优异的耐温性能外,还可在纤维制备过程中通过调节原子比调节纤维的力学性能和介电性能,使得 SiBN 纤维集透波耐高温抗氧化介电性能可调等优点于一身,可取代石英纤维用于耐高温陶瓷基透波复合材料^[2]。

先驱体转化法又称为聚合物浸渍-裂解法(PIP),是具有分子可设计性好、成型方便、低温裂解转化为陶瓷的特点。在该工艺中首先通过化学设计合成制得可经热处理转化为所需陶瓷材料的聚合物被称为陶瓷先驱体(Preceramic polymer)。先驱体转化法在陶瓷材料特别是陶瓷纤维和纤维增韧陶瓷基复合材料的制备中表现出明显的优势,具有传统陶瓷工艺无法比拟的优点^[2-4]。

本文以聚硅硼氮烷为陶瓷先驱体, SiBN 连续纤维作为增强体,展开先驱体转化法制备 SiBN 纤维增强氮化物陶瓷基复合材料研究,主要对 SiBN 纤维和 SiBN 有机先驱体性能进行分析研究。

1 实验

1.1 原料

SiBN 先驱体由中科院化学所提供,采用共胺解工艺制成,呈淡黄色的固体。SiBN 先驱体可溶于有机溶剂甲苯和苯,试验中所使用的苯为分析纯试剂。SiBN 纤维由国防科技大学提供, SiBN 陶瓷纤维为无定型态^[5-6]。SiBN 纤维织物由天津工业大学编织。图 1 为试验中所使用的 SiBN 陶瓷纤维以及利用此纤维编织的纤维织物。

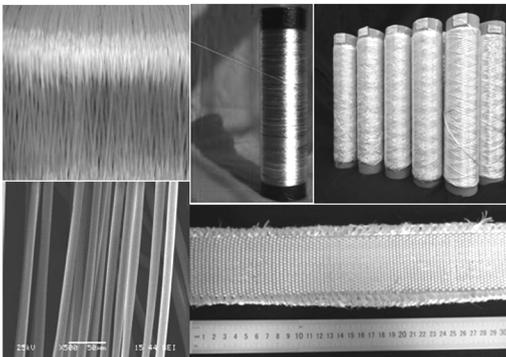


图 1 SiBN 纤维及纤维织物形貌

Fig. 1 Morphology of SiBN fibers and fiber fabrics

1.2 SiBN 纤维增强陶瓷基复合材料的制备

聚合物 PIP 法制备纤维增强陶瓷基复合材料工艺流程见图 2:首先利用有机先驱体聚合物浸渍纤维织物,并在一定压力温度条件下固化,然后在一定温度和气氛条件下使之裂解转化为无机陶瓷基体,重复浸渍-裂解过程数次最终制得致密陶瓷基复合材料。

试验中,首先用丙酮反复浸泡清洗 SiBN 纤维织物,清洗掉可能附着的杂质体(主要是有机胶),干燥;接着将 SiBN 纤维织物置于真空密闭装置中,抽真

空,使先驱体聚硅硼氮烷苯溶液充分浸渍 SiBN 纤维织物,再彻底干燥除去溶剂苯;然后将纤维浸渍板置于密闭容器中,在一定氮气压力下升温至 300℃,并保温 1 h,使纤维织物中所浸渍的聚硅硼氮烷充分交联固化;最后将经交联固化处理的纤维织物置于管式炉中进行高温裂解,裂解气氛为高纯氮气(99.999%),升温速率为 3℃/min,升至 900℃后保温 1 h,自然冷却降温,得到 SiBN 纤维增强的 SiBN 陶瓷基复合材料。由于裂解过程中小分子逸出形成气孔和基体裂解引起收缩,因此,该工艺制备材料需多次实施浸渍-裂解过程才能实现材料的致密化^[7-10]。

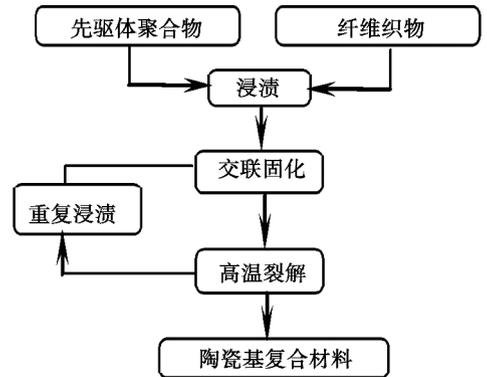


图 2 聚合物浸渍-裂解法制备陶瓷基复合材料工艺

Fig. 2 Preparation process of ceramic matrix composites by precursor impregnation-pyrolysis

1.3 样品表征

采用热失重法分析材料的陶瓷产率;利用 ZX-YQ-167 型介电性能测试系统,采用谐振腔法(8~18 GHz)测试材料介电性能(高 Q 腔法);利用 dm×400 型宽腔核磁共振谱仪(瑞士 Bruker)对进行材料固体硅谱分析;利用 NDJ-7 型旋转黏度计(上海黏度计厂)对先驱体溶液黏度进行分析(GB/T 5561—94);利用 TC600 型氧氮分析仪(美国力可公司)对 SiBN 纤维进行元素分析。利用 S-2700 型扫描电子显微镜观察样品表面和断口形貌;利用 WDW3020 型电子万能试验机测试样品的三点弯曲强度以及弹性模量(GB/T 6569—2006),跨距 30 mm,跨高比≥10,加载速率为 0.5 mm/min,强度测试取 7 根试样的平均值。

2 结果与分析

2.1 SiBN 陶瓷先驱体、陶瓷纤维性能

2.1.1 先驱体的裂解

裂解条件在很大程度上决定了裂解产物的组成、结构与性能。影响裂解过程及裂解产物的主要因素有:裂解气氛、裂解温度及保温时间等^[11-13]。

2.1.1.1 温度对裂解产物的影响

在氨气气氛下,分别在 600、800、900℃条件下进行先驱体裂解,裂解产物的陶瓷产率、密度及碳含量见表 1。表 1 中陶瓷产率是指裂解前后有机先驱体

质量变化量占裂解前有机先驱体质量的百分率。

表 1 不同温度下裂解产物的陶瓷产率、密度及碳含量

Tab. 1 Ceramic yield rate, density and carbon content of pyrolysis products at different temperatures

温度/℃	陶瓷产率/%	密度/g·cm ⁻³	碳含量/wt%
600	67.6	1.84	3.71
800	62.1	2.30	0.40
900	61.2	2.39	0.29

由表 1 可见,随着裂解温度的升高,裂解产物的陶瓷产率和残碳量降低,而密度增加。600℃ 时陶瓷产率和残碳量较高,裂解温度从 800 ~ 900℃,陶瓷产率和残碳量下降幅度减小,密度的增加幅度亦减小,这表明在 800℃ 时先驱体已裂解完全,与产物的固体硅谱相一致。图 3 为 SiBN 有机先驱体在氨气气氛,不同温度下裂解产物的固体硅谱,可以看出 600℃ 时裂解产物中有较多的有机结构,800℃ 时有机结构基本消失,900℃ 时完全陶瓷化。另外,在之前的相关报道中显示先驱体裂解产物为无定形态^[6]。

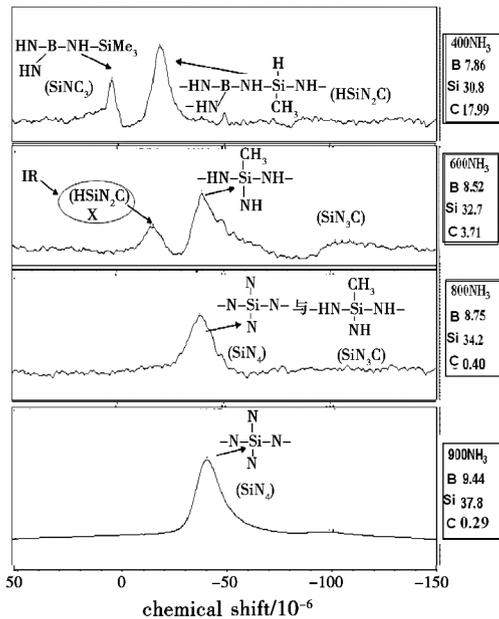


图 3 不同温度下 SiBN 先驱体裂解产物的固体硅谱

Fig. 3 Solid silicon spectra of SiBN precursor pyrolysis products at different temperatures

2.1.1.2 裂解气氛对产物的影响

裂解温度为 900℃,裂解气氛分别为氮气、氨气,研究不同气氛条件对裂解产物的陶瓷产率及组成的影响,结果见表 2。

由表 2 可以看出,不同裂解气氛条件下裂解产物的陶瓷产率:氮气气氛下较氨气下高约 5%;元素组成:对照两种条件下产物中硅元素和硼元素的含量相差不大,产物中的碳含量在氮气气氛下较氨气高出约 10wt% (分别为 9.95wt% 和 0.26wt%);进一步根据产物的表观颜色验证:氨气气氛下裂解产物呈白色,

而氮气气氛下的产物呈黑褐色,充分说明了氮气气氛下裂解物中碳残留较严重,碳含量过高会严重影响材料的介电性能。在氨气气氛下, SiBN 有机先驱体裂解产物中碳残留量小,因此考虑作为制备透波材料使用时,裂解气氛应选用氨气比较合理。因为先驱体裂解时 NH₃ 能够与有机先驱体分子中的甲基 (-CH₃) 发生置换,脱除先驱体中的碳元素,降低产物中的碳含量,置换上去的 -NH₂ 又可以发生缩合反应从产物中脱出 NH₃,最终产物的陶瓷产率降低。

表 2 氮气和氨气气氛下先驱体裂解产物对比

Tab. 2 Comparison of ceramic precursor pyrolysis products under nitrogen and ammonia atmosphere

条件	陶瓷产率/%	Si/wt%	B/wt%	C/wt%	表观颜色
900℃/N ₂	66.16	31.9	12.7	9.95	黑褐色
900℃/NH ₃	61.20	37.8	9.44	0.29	白色

2.1.1.3 裂解产物介电性能

图 4 为 900℃ 裂解产物的介电性能随测试频率的变化。从图 4 中可见,在 8 ~ 18 GHz,产物的介电常数变化幅度较小,在整个测试频率范围内介电常数 ε 保持在 3.0 左右,而介电损耗在高频范围有小幅降低。

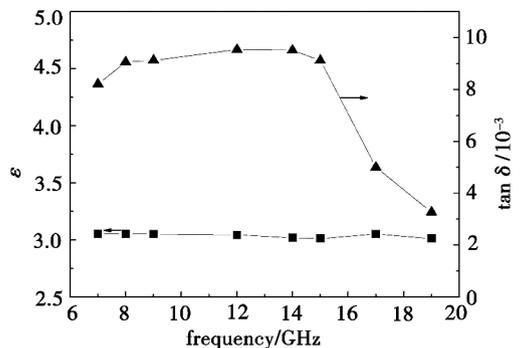


图 4 裂解产物介电性能随测试频率的变化

Fig. 4 Change of dielectric properties with test frequency of pyrolysis products

2.1.2 SiBN 陶瓷纤维性能

试验中所使用的 SiBN 陶瓷纤维是由先驱体转化法制备而成。首先合成出具有一定加工性能的 SiBN 陶瓷先驱体聚硅硼氮烷,再经熔融纺丝得到聚硅硼氮烷纤维,然后经不熔化处理使其具有一定的交联度,最后经过高温裂解得到所需的 SiBN 陶瓷纤维。对 SiBN 陶瓷纤维的元素组成、单丝直径、断裂强力以及纤维介电性能表征结果见表 3 ~ 表 5。

从表 3 结果可见, SiBN 纤维中 C 元素含量为 0.56wt%, O 元素含量为 30.74wt%, 根据透波材料使用要求(尽量不含 C 和 O),目前的纤维中 C 和 O 两元素含量均较高。从表 4 可见,纤维单丝材料断裂强力在去除有机浸润剂前后分别为 38.7 和 18.8 N,其中浸润剂含量为 2.08wt%。

表3 SiBN 纤维的元素组成
Tab.3 Elements of SiBN fiber wt%

Si	B	N	C	O
46.98	0.12	18.78	0.56	30.74

表4 SiBN 纤维的性能
Tab.4 SiBN fiber properties

直径/ μm	浸润剂含量/wt%	去除浸润剂前断裂强力/N	去除浸润剂后断裂强力/N
10~15	2.08	38.7 \pm 0.2	18.8 \pm 0.2

表5 SiBN 纤维的介电常数及介电损耗 ($\tan\delta$)
Tab.5 Dielectric constant and dielectric loss ($\tan\delta$) of SiBN fiber

碳含量/wt%	介电常数	介电损耗
0.1	3.5	<0.01
0.3	4.0	<0.01
1.1	5.0	0.01~0.06
8.5	7.0	0.01~0.06

结果表明纤维中残碳的存在对纤维介电性能有明显影响,当纤维中残碳量小于0.3%时,其介电常数小于4,介电损耗小于0.01;当残碳量大于0.3wt%时,介电常数明显增加,介电损耗大于0.01。当材料介电损耗大于0.01时,已不适于作为透波材料使用。

2.2 工艺参数对 SiBN 纤维/氮化物陶瓷基复合材料密度的影响

2.2.1 先驱体浓度的影响

提高复合材料密度有利于改善材料的力学性能和耐烧蚀性能。采用 PIP 工艺制备纤维增强氮化物复合材料,在先驱体溶液的黏度不影响真空浸渍效果的前提下,提高先驱体溶液浓度有助于提高浸渍效率,以降低反复浸渍-裂解对纤维的损伤。因此先驱体溶液必须具备较高的浓度和适宜的黏度。

试验以苯为溶剂,研究了先驱体溶液浓度对溶液黏度的影响,其结果见图5。

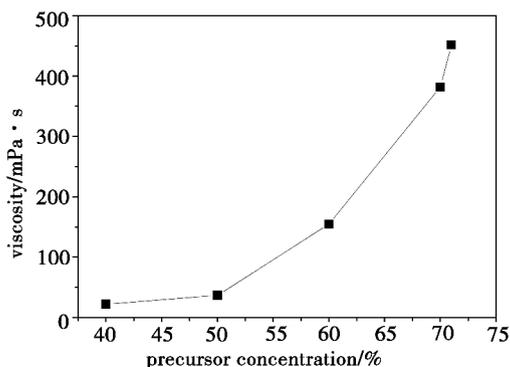


图5 先驱体溶液浓度对黏度的影响

Fig.5 Influences of precursor concentration on viscosity

可以看出溶液浓度在40wt%~60wt%时,其黏度<200 mPa·s,适于浸渍;而先驱体浓度>70wt%时,先

驱体黏度陡升到450 mPa·s,影响浸渍效果。

采用不同浓度的先驱体溶液(A-50wt%, B-60wt%, C-70wt%)作为浸渍液进行纤维增强复合材料的致密化,制备的复合材料密度如表6所示。可以看出:随先驱体溶液浓度的升高(A~C),复合材料两次浸渍-裂解后的密度均较低,经反复浸渍,B试样5次浸渍-裂解后产物密度不再增加(1.63 g/cm³),A试样则需6次以上;C试样5次浸渍-裂解后产物密度也不再增加(1.55 g/cm³),但最终产物密度较B试样低5%,因为浓度越高后期浸渍致密化越困难。分析表明:选用60wt%浓度的先驱体溶液进行纤维增强复合材料的致密化,浸渍效率较高,材料达到了较高的致密度。

表6 不同浓度的先驱体溶液6次浸渍-裂解产物密度

Tab.6 Density changes with liperces concentrations of precursor solution with 6 times PIP processes g/cm³

试样	0	1	2	3	4	5	6
A	1.08	1.25	1.36	1.45	1.51	1.56	1.58
B	1.08	1.29	1.42	1.52	1.59	1.63	1.63
C	1.08	1.32	1.44	1.50	1.53	1.55	1.55

2.2.2 固化压力的影响

选用浓度为60wt%的先驱体溶液,采用常压(工艺I)和加压(工艺II,压力为3 MPa)两种固化工工艺,6次反复浸渍-裂解制备复合材料,复合材料密度结果见表7。

表7 两种固化工工艺裂解产物的密度随浸渍次数变化

Tab.7 Density changes of pyrolysis products with PIP times at two crosslinking processes g/cm³

固化工工艺	0	1	2	3	4	5	6
I	1.08	1.29	1.42	1.52	1.59	1.63	1.63
II	1.08	1.29	1.45	1.59	1.68	1.75	1.76

从表7中可以看出,第一次浸渍-裂解后,两种不同工艺处理后,材料密度的增量接近;经进一步反复浸渍-裂解,采用工艺I制备的复合材料密度增幅较小,而工艺II产物密度增幅较大。6次浸渍-裂解,采用工艺II制备的材料最终密度为1.76 g/cm³,较工艺I(1.63 g/cm³)高约7.6%。从而证实采取加压固化的方式可抑制气泡的产生及逸出,保证了后期的浸渍效率,提高了材料的密度。

2.3 纤维增强氮化物陶瓷基复合材料性能

表8为利用先驱体聚合物浸渍-裂解技术制备的纤维增强陶瓷基复合材料性能结果。裂解气氛为氨气,900℃裂解,并与石英纤维增强的复合材料性能结果进行了对比。

由表 8 可见, SiBN 纤维增强氮化物陶瓷基复合材料弯曲强度为 88.52 MPa, 弹性模量为 20.03 GPa, 性能接近现有成熟的石英纤维增强的氮化物复合材料(弯曲强度为 106.42 MPa)。另据文献报道, 国防科技大学以聚硅硼氮烷为先驱体, 以石英纤维作为增强纤维, 制备的石英纤维增强氮化物的复合材料弯曲强度、弹性模量分别为 130.2 MPa 和 22.6 GPa。

表 8 纤维增强陶瓷基复合材料的性能

Tab. 8 Properties of fiber-reinforced ceramic matrix composites

复合材料	弯曲强度 /MPa	弹性模量 /GPa	密度/ $g \cdot cm^{-3}$	拉伸强度 /MPa
石英纤维/SiO ₂	72.84	22.29	1.56	53.19±0.2
石英纤维/氮化物	106.42	13.31	1.42	30.2±0.2
SiBN 纤维/氮化物	88.52	20.03	1.48	6.62±0.2

3 结论

利用先驱体聚合物浸渍-裂解(PIP)技术制备 SiBN 纤维增强氮化物陶瓷基复合材料, 对 SiBN 纤维、SiBN 有机先驱体聚硅硼氮烷裂解及复合材料性能进行分析研究, 得到以下结论。

(1) 在氨气气氛下, SiBN 有机先驱体裂解产物中碳残留量小, 因此其作为制备透波材料使用时, 裂解气氛应选用氨气比较合理;

(2) 浓度为 60wt% 的 SiBN 先驱体溶液满足浸渍的浓度和黏度要求, 浸渍效率高;

(3) 在浸渍过程中, 加压固化有助于提高复合材料的密度, 提高浸渍效率;

(4) 目前所使用的 SiBN 纤维中碳元素含量有待进一步降低, 纤维力学性能有待提高;

(5) 通过 PIP 法制备的 SiBN 纤维增强氮化物陶瓷基复合材料弯曲强度为 88.52 MPa, 弹性模量为 20.03 GPa。

参考文献

[1] 邹春荣, 张长瑞, 肖永栋, 等. 高性能透波陶瓷纤维的研究现状和展望[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(2): 274-279

[2] 王小宙. SiBN 透波陶瓷纤维的制备[D]. 湖南: 国防科学技术大学, 2008

[3] 谢征芳, 陈朝辉, 肖加余, 等. 先驱体陶瓷[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6): 7-12

[4] 谢征芳, 陈朝辉, 肖加余. 活性填料在先驱体转化法纤维增强陶瓷基复合材料中的应用 I: 复合材料的致密化模型[J]. 复合材料学报, 2002, 19(6): 37-42

[5] 黄新松, 李文钦. 耐高温陶瓷透波纤维研究进展[J]. 安全与电磁兼容, 2010(2): 53-56

[6] 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, Doi: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20140704.002

[7] Kikuo N, Akira K, Yoichi N, et al. Fabrication and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced silicon carbide and silicon nitride composites[J]. J Am. Ceram. Soc., 1995, 78(10): 2811-2814

[8] Haug T, Knale H, Ehrmann U. Processing, properties and structure development of polymer-derived fiber-reinforced SiC[J]. J Am. Ceram. Soc., 1989, 72(2): 104-110

[9] Sheppard L M. Progress in composites processing[J]. Am. Ceram. Soc. Bull., 1990, 69(4): 666-673

[10] Boisvert R P, Diefendorf R J. Polymer precursor SiC matrix composites[J]. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1988, 9(7/8): 873-880

[11] 胡海峰. 陶瓷先驱体的分子设计与合成及其在 CMCs 制备中的应用[D]. 湖南: 国防科学技术大学, 1998

[12] Bahloul D, Pereira M, Goursat P, et al. Preparation of silicon carbonitrides from an organosilicon polymer: I Thermal decomposition of the cross-linked polysilazane[J]. J Am. Ceram. Soc., 1993, 76(5): 1156-1162

[13] 马青松. 聚硅氧烷先驱体转化制备陶瓷基复合材料研究[D]. 湖南: 国防科学技术大学, 2003

(编辑 吴坚)