

(SiC)C_f/Si₃N₄ 复合陶瓷的制备及性能

肖伟玲^{1,2} 肖鹏¹ 周伟¹ 罗衡¹ 李杨¹

(1 中南大学粉末冶金研究院,长沙 410083)

(2 航天科工武汉磁电有限责任公司,武汉 430050)

文 摘 采用 CVD 法制备了 SiC 涂层包覆短碳纤维,并通过凝胶注模成型工艺制备了 (SiC)C_f/Si₃N₄ 复合陶瓷,探讨了烧结温度对复合陶瓷中 (SiC)C_f 形貌的影响。同时研究了 (SiC)C_f 的含量对复合陶瓷力学以及介电性能的影响,当 (SiC)C_f 含量达到 10wt% 时,样品的抗弯强度比纯 Si₃N₄ 陶瓷降低了 112 MPa,但断裂韧性显著提高,增加了 11.5 MPa·m^{1/2},介电常数实部和虚部达到最大,介电实部约为 15~18,虚部约为 6~8;反射衰减随 (SiC)C_f 的含量和厚度的增加而向低频移动。

关键词 SiC, C_f, Si₃N₄, 力学性能, 介电性能

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.03.008

Preparation and Properties for (SiC)C_f/Si₃N₄ Composite

XIAO Weiling^{1,2} XIAO Peng¹ ZHOU Wei¹ LUO Heng¹ LI Yang¹

(1 State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083)

(2 Wuhan Electromagnetism Ltd. Company of China Aerospace Science and Industry Corporation, Wuhan 430050)

Abstract SiC coating modified C_f by CVD, then fabricated (SiC)C_f/Si₃N₄ composite by gelcasting. The effect of (SiC)C_f content toward the mechanical and absorbing properties of the composite were investigated. The flexure strength of (SiC)C_f/Si₃N₄ composites reduced 112 MPa compare with Si₃N₄ ceramic and the fracture toughness increase 11.5 MPa·m^{1/2} when the (SiC)C_f content is 10wt%, meanwhile both the real (ϵ') and imaginary (ϵ'') permittivity of (SiC)C_f/Si₃N₄ composite ceramics reached maximum, the dielectric constant ϵ' is about 15 to 18 and ϵ'' is about 6 to 8; the reflectivity of the composites moved to a lower frequency with the (SiC)C_f content and thickness increased.

Key words SiC, C_f, Si₃N₄, Mechanical property, Dielectric property

0 引言

随着我国新一代装备的快速发展,对其隐身性能提出了越来越高的要求,某些装备的特殊部位工作温度超过 1 000℃,急需发展高温结构吸波材料^[1-6]。高温结构吸波材料具有承载和吸波的双重功能,通过调整各组分的组成对材料的力学和吸波性能有较强的可设计性^[7-9]。

氮化硅(Si₃N₄)基陶瓷具有较低的介电常数,它的分解温度为 1 900℃,抗高温、抗烧蚀性能好,用于航天飞行器方面,能在 6~7 马赫飞行条件下抗热震^[10-12]。由于其良好的绝缘性,因此作为透波材料被广泛应用^[13-15]。

短碳纤维(C_f)在 400℃时发生氧化,有着较高的拉伸强度^[16-17],但在陶瓷中,由于碳纤维与基体界面间的结合状态及氧化等方面的原因,碳纤维所起的补强作用并不显著。有研究证明,采用表面包覆过渡层的碳纤维补强陶瓷材料,取得了显著的效果^[18]。同时短碳纤维电阻率较低(10⁻⁶ Ω·cm 以下),相互搭接的短碳纤维易形成导电网络,引起电磁波的强反射^[19-20]。采用 CVD 法在碳纤维表面沉积一层 SiC 涂层,既能阻止短碳纤维之间相互搭接引起电磁波反射,又能防止短碳纤维和氮化硅基体发生反应,同时对于复合陶瓷的力学性能有很大影响。

本文通过 CVD 在碳纤维表面制备 SiC/C 复合涂

收稿日期:2015-03-31

基金项目:973 计划项目(2011CB605804)

作者简介:肖伟玲,1983 年出生,博士研究生,主要从事高温复合陶瓷研究。E-mail:11100304@qq.com

层,然后以 Al_2O_3 和 Y_2O_3 为烧结助剂,采用凝胶注模成型工艺制备 $(\text{SiC})\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷,分析了烧结温度对复合陶瓷显微结构的影响,并研究了短切碳纤维的含量对复合材料力学及介电性能的影响。

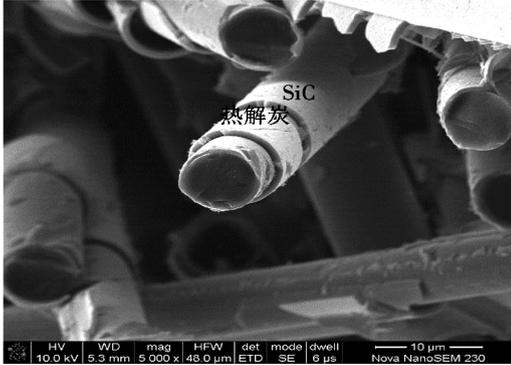
1 实验

1.1 原材料

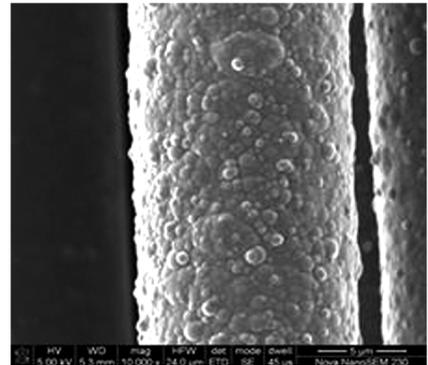
Si_3N_4 ,北京紫光方大高技术陶瓷有限公司(α 含量约为 $>93\%$,平均粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 左右);T700,12K 碳纤维,日本东丽公司;添加剂 Y_2O_3 和 La_2O_3 均为常州卓群纳米新材料有限公司生产;丙烯酸胺(AM)和 N,N-亚甲基双丙烯酸胺(MBAM)均为国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 仪器设备

场发射扫描电子显微镜,Nova Nano SEM 230;万能材料试验机,美国 Instron, Instron 336;矢量网络分析仪,美国 Agilent, N5230A。



(a) 碳纤维表面热解炭和 SiC 涂层



(b) SiC 涂层放大后的 SEM 图

图 1 短碳纤维表面沉积 SiC 和热解炭涂层的 SEM 图

Fig. 1 SEM micrographs and high magnification of SiC/C coating modified C_f

1.4.2 $(\text{SiC})\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷的制备

按一定配比将 AM、MBAM 和分散剂溶解于水中,配制成预混液,加入 Si_3N_4 粉球磨 2 h,然后加入 $(\text{SiC})\text{C}_f$ 及聚丙烯酰胺(APAM)球磨 10 min,取出后抽真空 10 min,加入过硫酸铵搅拌均匀。注模后在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 固化 1 h,固化后的生坯在无水乙醇中干燥

1.3 性能测试

弯曲强度测试参照 ISO 14704—2000;断裂韧性测试参照 ISO 23146—2012;利用相对复介电常数和复磁导率计算并画出了反射损失曲线,计算过程根据传输线理论进行^[21],公式如下:

$$R = 20 \lg \left| \frac{Z_{\text{in}} - Z_0}{Z_{\text{in}} + Z_0} \right| \quad (1)$$

$$Z_{\text{in}} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh \left[j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right]} \quad (2)$$

1.4 实验方法

1.4.1 $(\text{SiC})\text{C}_f$ 的制备

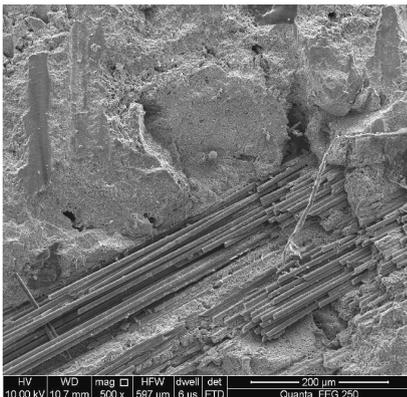
以丙烯为炭源,采用 CVD 在长碳纤维表面制备一层热解炭作为过渡层,然后以三氯甲基硅烷(MTS)为原料再沉积 SiC 涂层对其进行包覆(图 1),表层 SiC 涂层呈致密的颗粒状覆盖在碳纤维表面。将改性后的长纤维剪成 2 mm 左右备用。

12 h,然后在 N_2 气氛保护下 600°C 排胶并升温至 1500°C (1600°C) 保温 1.5 h,得到烧结陶瓷。

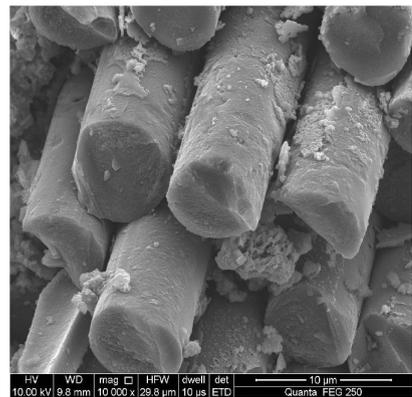
2 结果与讨论

2.1 $(\text{SiC})\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷的微观结构

图 2 为在 N_2 气氛中,碳纤维表面没有改性时与 Si_3N_4 混合制备复合陶瓷的形貌。



(a) Si_3N_4 复合陶瓷的形貌



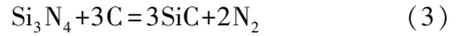
(b) 放大后的 SEM 图

图 2 短碳纤维/ Si_3N_4 复合陶瓷的形貌及短碳纤维放大后的 SEM 图(1500°C)

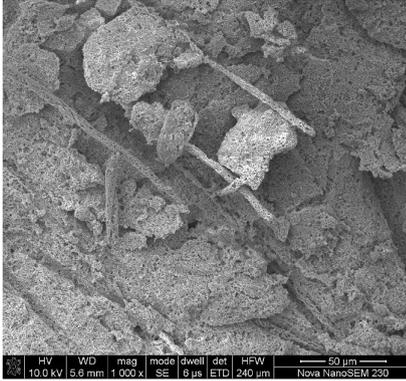
Fig. 2 SEM of $\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ composites and high magnification of C_f at 1500°C

碳纤维在制备过程中有一部分未被分散开,成束状,在 1 500℃ 时并未和 Si_3N_4 基体发生反应。从图 3 可以看出,没有改性的碳纤维在烧结后表面形成大量孔洞,且基体也呈疏松状态。这主要是因为 Si_3N_4 和

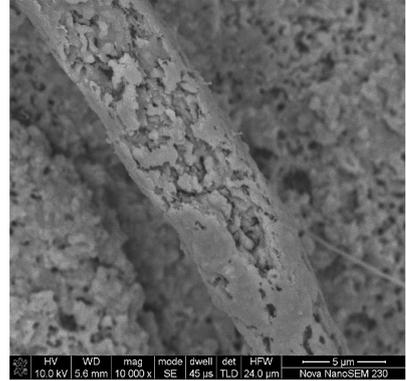
碳纤维发生如下反应:



生成的 N_2 通过扩散到达纤维与基体的界面。随温度的升高,扩散的气体导致界面结构变得更加疏松。



(a) Si_3N_4 复合陶瓷的形貌



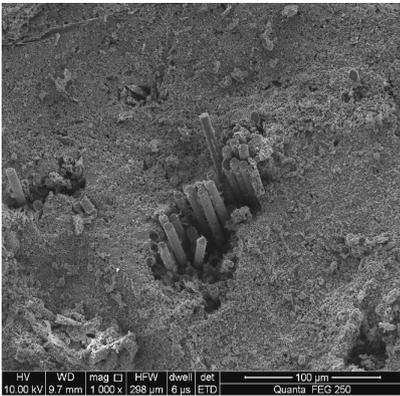
(b) 放大后的 SEM 图

图 3 短碳纤维/ Si_3N_4 复合陶瓷的形貌及短碳纤维放大后的 SEM 图(1 600℃)

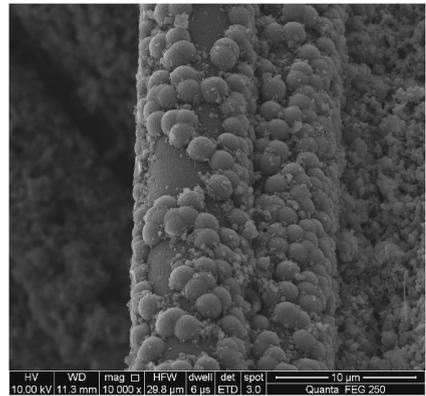
Fig. 3 SEM of $\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ composites and high magnification of C_f at 1 600℃

从图 4 可以看出,(SiC)碳纤维束分散在陶瓷基体中,且陶瓷基体结构致密,从图 4(b)可以看出,SiC 涂层有少量脱落,这可能是由于 SiC 在高温下具有较高的蒸气压,而 CVD SiC 的晶粒极为细小,再加之晶

格畸变大,更增加了 SiC 的活性,使其以气体的方式挥发,从而产生脱落^[22]:



(a) (SiC) $\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷形貌



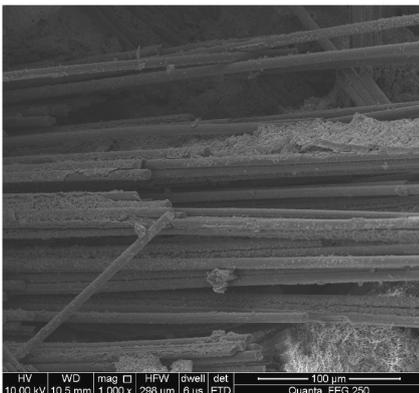
(b) 放大后的 SEM 图

图 4 (SiC) $\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷的形貌及(SiC) C_f 放大后的 SEM 图(1 500℃)

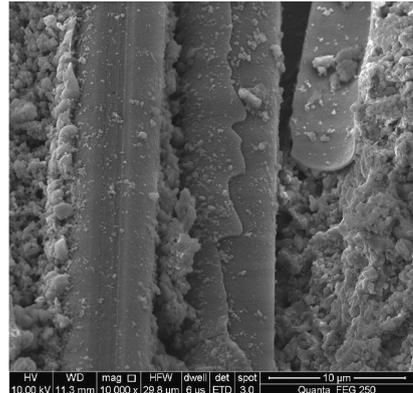
Fig. 4 SEM of (SiC) $\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ composites and high magnification of (SiC) C_f at 1 500℃

图 5 中,(SiC) C_f 在 1 600℃ 由于 2 层界面层的

保护,并未出现明显损伤。



(a) (SiC) $\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷形貌



(b) 放大后的 SEM 图

图 5 (SiC) $\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷的形貌和放大后的 SEM 图(1 600℃)

Fig. 5 SEM of (SiC) $\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ composites and high magnification of (SiC) C_f at 1 600℃

图中可见 SiC 和热解炭涂层基本剥落,这可能是氮化硅分解产生的 N_2 和 SiC 涂层发生反应,进而热解炭在高温下分解脱落,因此可知高于此烧结温度, $(SiC)C_f$ 由于涂层脱落会被高温腐蚀。

以上分析可以得知,短碳纤维和 Si_3N_4 在 $1500^\circ C$ 时没有发生明显的反应,当温度达到 $1600^\circ C$ 时,纤维发生反应已经失去了本身的特征;而经过 SiC 改性后的碳纤维在 $1500^\circ C$ 时, SiC 涂层和碳纤维同时保持完整,当温度达到 $1600^\circ C$ 时, SiC 涂层部分脱落,但是碳纤维依然保持形态完整。

2.2 $(SiC)C_f/Si_3N_4$ 复合陶瓷的力学性能

从图 6 可以看出,随着 $(SiC)C_f$ 含量的增多,试样的弯曲强度减小,但断裂韧性显著增大。当 $(SiC)C_f$ 含量达到 10wt% 时,样品的弯曲强度比纯 Si_3N_4 陶瓷降低了 112 MPa,但断裂韧性显著提高,增加了 $11.5 MPa \cdot m^{1/2}$ 。原因是加入的碳纤维使材料的密度降低、孔隙率增加,从而使材料的强度降低。对于碳纤维增韧 Si_3N_4 来说,通过基体扩展进入纤维束的裂纹将首先遭遇纤维-基体界面。当外加载荷提供的能量超过裂纹扩展所需能量,基体迅速发生开裂,之后裂纹传播至纤维束中。图 7 为 $(SiC)C_f/Si_3N_4$ 复合陶瓷断裂时的微观形貌图。

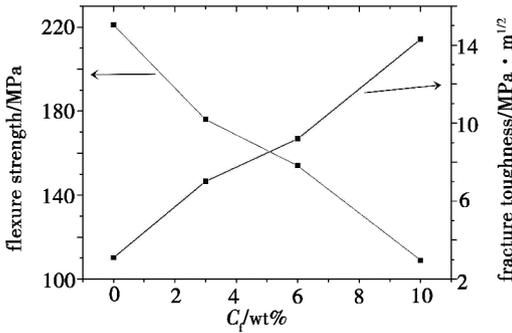


图 6 $(SiC)C_f/Si_3N_4$ 复合陶瓷的弯曲强度和断裂韧性

Fig. 6 Flexure strength and fracture toughness of $(SiC)C_f/Si_3N_4$ composites

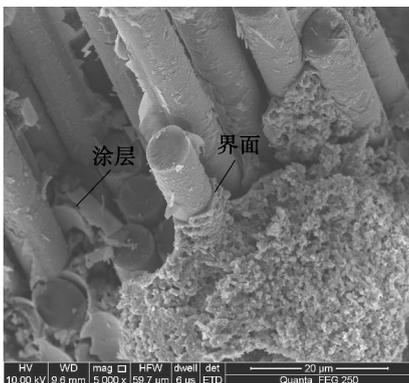


图 7 $(SiC)C_f/Si_3N_4$ 复合陶瓷断裂形貌

Fig. 7 Fracture surface of $(SiC)C_f/Si_3N_4$ composites

可以明显的看到有纤维束的存在,碳纤维表面光滑无损伤,说明在纤维上制备 C/SiC 双涂层可有效地保护碳纤维,防止高温下碳纤维与 Si_3N_4 发生反应。同时在断口处可以观察到纤维长短不一,有明显的纤维拔出,纤维、涂层及基体之间结合适当,保证了纤维的增韧作用。复合陶瓷断面上亦可观察到少量的涂层脱落,裂纹绕过纤维扩展也说明纤维和基体之间存在断裂前的脱粘^[23]。

2.3 $(SiC)C_f/Si_3N_4$ 复合陶瓷的介电性能

从图 8 可以看出纯 Si_3N_4 陶瓷虚部接近 0,对电磁波基本没有损耗,而复合陶瓷介电常数实部和虚部均随 $(SiC)C_f$ 含量的增加而提高,当 $(SiC)C_f$ 质量分数为 10wt% 时,介电常数实部和虚部达到最大,分别为 15~18 和 6~8。

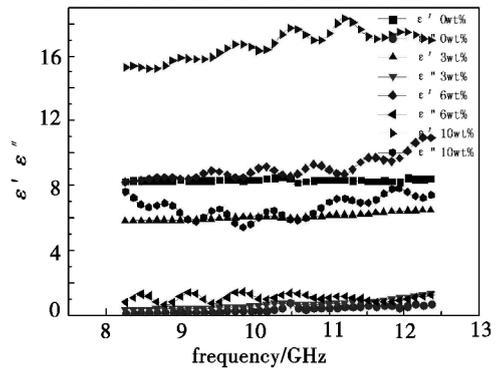


图 8 $(SiC)C_f/Si_3N_4$ 复合陶瓷 ($1500^\circ C$) 的介电性能

Fig. 8 Permittivity of $(SiC)C_f/Si_3N_4$ composites at $1500^\circ C$

为了评估 $(SiC)C_f/Si_3N_4$ 的介电性能,计算了厚度为 1.5 和 3 mm 时复合陶瓷的反射率,结果如图 9 所示,可以看出当 $(SiC)C_f$ 质量分数为 10% 时,吸波效果较好,厚度为 1.5 mm 时,吸波频率大于 10 GHz 时,反射率均小于 -6 dB。当厚度为 3 mm 时,反射衰减向低频移动,吸波频率 ≤ -8 dB 时,反射率达到 -6 dB。因此,适当增加材料的厚度,使材料在低频波段得到较好的衰减,有利于电磁波在低频段的吸收。

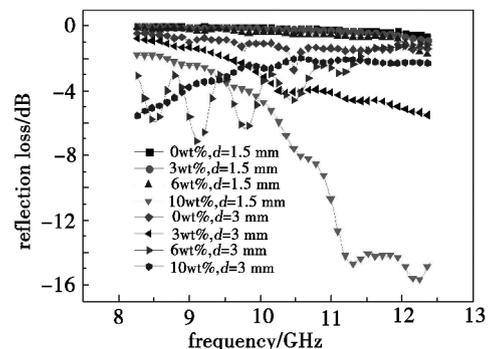


图 9 $(SiC)C_f/Si_3N_4$ 复合陶瓷 ($1500^\circ C$) 的反射率曲线

Fig. 9 Reflectivity curves of $(SiC)C_f/Si_3N_4$ composites at $1500^\circ C$

3 结论

采用 CVD 法在短碳纤维表面制备了 SiC 和热解炭涂层,并通过凝胶注模成型工艺将 (SiC)C_r 和 Si₃N₄ 陶瓷复合制备耐高温陶瓷。结果表明,短碳纤维和 Si₃N₄ 陶瓷在 1 500℃ 时没有发生明显的反应,当温度达到 1 600℃ 时,纤维发生反应已经失去了本身的特征;而经 SiC 涂层改性后的短碳纤维在 1 500℃ 时,SiC 涂层和碳纤维同时保持完整,当温度达到 1 600℃ 时,SiC 涂层部分脱落,但是碳纤维依然保持形态完整。在复合陶瓷中,随着 (SiC)C_r 含量的增多,试样的弯曲强度减小,但断裂韧性显著增大。当 (SiC)C_r 含量达到 10wt% 时,样品的弯曲强度比纯 Si₃N₄ 陶瓷降低了 112 MPa,但断裂韧性显著提高,增加了 11.5 MPa·m^{1/2},断裂机制为纤维拔出和裂纹绕过界面扩展。复合陶瓷介电常数实部和虚部均随 (SiC)C_r 含量的增加而有所提高,当 (SiC)C_r 质量分数为 10% 时,介电常数实部和虚部达到最大,介电实部约为 15~18,虚部约为 6~8。反射率计算可以得出,反射衰减随 (SiC)C_r 含量的增加和厚度的增加而向低频移动。

参考文献

[1] Qing Y, Zhou W, Luo F, et al. Microwave electromagnetic properties of carbonyl iron particles and Si/C/N nano-powder filled epoxy-silicone coating[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 405: 1181-1184

[2] 周晓群. 反隐身雷达技术及其对抗[J]. *舰船电子工程*, 2006(1): 11-18

[3] 罗发, 周万城, 焦桓, 等. 高温吸波材料研究现状[J]. *宇航材料工艺*, 2002, 32(1): 8-11

[4] 王自容, 余大斌. 雷达隐身技术概述[J]. *上海航天*, 1999(3): 52-56

[5] 刘献明, 付绍云, 张以河, 等. 雷达隐身复合材料的进展[J]. *材料导报*, 2004, 18(5): 8-11

[6] 宋永才, 李斌. 由有机-无机混杂先驱体制备 SiC 纳米微粉[J]. *材料科学与工程学报*, 2004, 22(3): 341

[7] Luo Heng, Xiao Peng, Huang Long, et al. Dielectric properties of C_r-Si₃N₄ sandwich composites prepared by gelcasting[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(6): 8253-8259

[8] Song Weili, Cao Maosheng, Hou Zhiling, et al. High-temperature microwave absorption and evolutionary behavior of multiwalled carbon nanotube nanocomposite[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 61(2): 201-204

[9] Luo F, Zhu D, Zhou W. A two-layer dielectric absorber covering a wide frequency range [J]. *Ceramics International*,

2007, 33: 197-200

[10] 张伟儒, 王重海, 刘建, 等. 高性能透波 Si₃N₄-BN 基陶瓷复合材料的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2003, 3: 3-6

[11] 高晓菊, 王红洁. 高温微波功能复合材料研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2007(5): 975-979

[12] 齐共金, 张长瑞, 胡海峰, 等. 陶瓷基复合材料天线罩制备工艺进展[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(5): 632-638

[13] Zhang Li L, Yin X., et al. Effect of chemical vapor infiltration of SiC on the mechanical and electromagnetic properties of Si₃N₄-SiC ceramic[J]. *Scr. Mater.*, 2010, 63: 657-660

[14] 李瑞, 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): 4-6

[15] Li X M, Yin X W, Zhang L T, et al. Mechanical and dielectric properties of porous Si₃N₄-SiO₂ composite ceramics [J]. *Materials Science Engineering A*, 2009, 500: 63-69

[16] Walter Krenkel. Carbon fiber reinforced CMC for high-performance structures[J]. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2004, 1(2): 188-200

[17] JU C P, Wang C K, Cheng H Y, et al. Process and wear behavior of monolithic SiC and short carbon fiber-SiC matrix composite[J]. *J. Mater. Sci.*, 2000, 35: 4477-4 484

[18] Kohyama A, Kotani M, Katoh Y, et al. High-Performance SiC/SiC composites by improved PIP processing with new precursor polymers[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 283-287(part 1): 565-569

[19] Zhou Wei, Xiao Peng, Li Yang, et al. Dielectric properties of BN modified carbon fibers by dip-coating[J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 6569-6576

[20] Zhou Wei, Xiao Peng, Li Yang. Preparation and study on microwave absorbing materials of boron nitride coated pyrolytic carbon particles[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 8455-8459

[21] Sumfleth J, Prehn K, Wichmann M H G, et al. A comparative study of the electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by CVD and arc-grown multi-wall carbon nanotubes[J]. *Composite Science Technology*, 2010, 70: 173-180

[22] 张显, 成来飞, 张立同, 等. 石墨上化学气相沉积 SiC 组织特征与性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36: 960-963

[23] Miller J H, Liaw P K, Landes J D. Influence of fiber coating thickness on fracture behavior of continuous woven nicalon fabric-reinforced silicon-carbide matrix ceramic composites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 317(1/2): 49-58

(编辑 吴坚)