

# 涂层对 3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料力学性能的影响

管艳丽 张大海 范锦鹏 陈莉

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 采用有机先驱体真空浸渍裂解法制备了三向石英纤维编织体/涂层/氮化硅复合材料。采用 SEM、电子拉伸试验等测试手段研究了涂层对 3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料力学性能的影响。结果表明:保护涂层可明显改善纤维与氮化硅的界面结合性能,使复合材料的拉伸强度、断裂韧性得到显著提高,拉伸强度从无保护涂层的 5.1 MPa 提高到有涂层的 120 MPa;裂纹扩展和断口分析表明,复合材料的强韧化机理为纤维的拔出、脱粘和诱导裂纹偏转。

**关键词** 涂层,3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料,界面结合性能,力学性能

## Influence of Coatings on Mechanical Properties of 3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite

Guan Yanli Zhang Dahai Fan Jimpeng Chen Li

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** The preceramic polymer impregnation pyrolysis method was used to prepare 3D quartz fiber braid/coatings/silicon nitride composite. The influence of the coatings on the mechanical properties of 3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite was studied by SEM, electronic tensile test, etc. The results show that the coatings improve the interface-bonding of SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite effectively, which causes the mechanical properties of SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite to increase tremendously. The tensile strength of SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite is just 5.1 MPa, while the tensile strength of SiO<sub>2</sub>/coatings/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite is 120 MPa. The results of SEM show that pulling-out and bridging of fiber and crack deflection induced by fiber are the fracture mechanism of the composites.

**Key words** Coatings, 3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite, Interface-bonding properties, Mechanical properties

### 1 引言

氮化硅陶瓷是共价键强的陶瓷材料,具有高的原子结合强度,不仅具有优异的力学性能、很高的热稳定性能(分解温度 1 900℃),而且具有较低的介电常数(7.9)和介电损耗(0.002~0.0025)<sup>[1]</sup>。因此,石英纤维增强氮化硅复合材料成为高温透波材料的重要发展方向。

氮化硅先驱体浸渍裂解法制备的复合材料具有制备温度低、陶瓷产率高、成型工艺简单等优点<sup>[2]</sup>,为了减轻裂解后富碳对电磁透波性能的影响,先驱体中应尽量减少含碳基团。本文选择分子结构中不含碳的全氢聚硅氮烷(PHPS)作为氮化硅的先驱体,选择特种表面处理剂作为石英纤维涂层材料,分析涂层

对复合材料界面结合性能的改善作用以及力学性能的影响。

### 2 实验

#### 2.1 原材料

石英纤维纱由湖北沙市荆州菲利华石英玻璃有限公司生产,密度为 2.2 g/cm<sup>3</sup>,拉伸强度约 1.9 GPa,弹性模量约 70 GPa,经南京玻璃纤维研究设计院编织成正交三向石英织物,纤维体积分数约为 50%。

全氢聚硅氮烷热重曲线如图 1 所示,先驱体失重主要发生在 200~500℃,500℃以后几乎不发生失重,陶瓷产率高达 87%。

收稿日期:2008-09-20

作者简介:管艳丽,1979 年出生,硕士,主要从事陶瓷基透波复合材料的研究工作

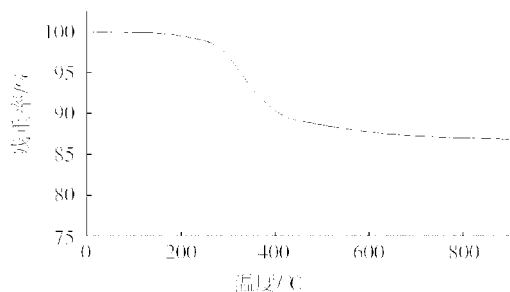


图1 全氢聚硅氮烷热重曲线

Fig.1 Mogravimetry(TG) curve of PHPS

## 2.2 复合材料制备

复合材料制备工艺流程如图2所示。首先,将石英纤维织物预处理除去表面浸润剂,然后真空浸渍纤维涂层材料,在固化裂解后制得石英纤维表面涂层,再将带有涂层的石英纤维浸渍全氢聚硅氮烷,经过若干次的浸渍裂解周期,制备出符合致密度要求的复合材料。

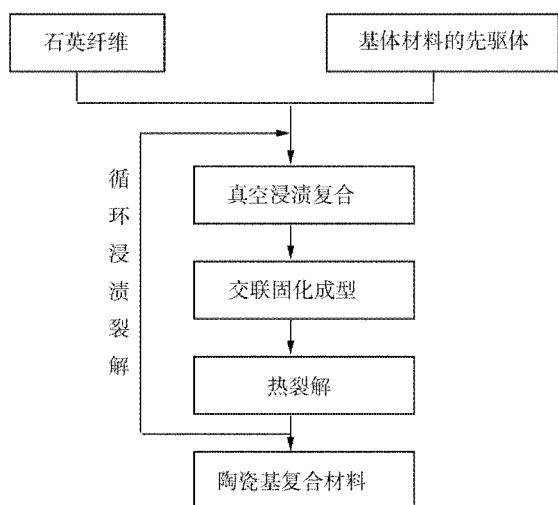
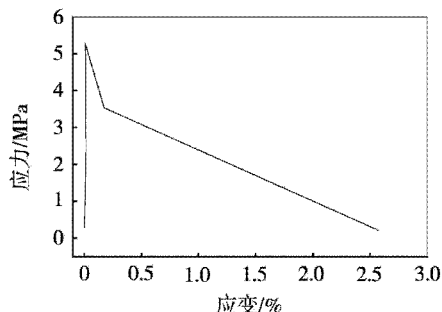


图2 复合材料制备的PIP工艺流程

Fig.2 Flow chart for preparing composites by PIP

## 2.3 性能表征

用CJS-36型电子万能实验机测试样品的拉伸



(a) 3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

强度,样品尺寸为120 mm×16 mm×10 mm。用JSM-6460型扫描电子显微镜观察材料断口形貌。

采用短路波导法测试复合材料的介电常数及损耗角正切,测试频率为9.37 GHz。

## 3 结果与讨论

### 3.1 复合材料致密化

图3为涂层对3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料密度的影响曲线。可以看出,经过浸渍涂层材料2个周期后复合材料的密度达到1.41 g/cm<sup>3</sup>,继续浸渍全氢聚硅氮烷,经过4个周期后复合材料密度达到1.67 g/cm<sup>3</sup>,从第5个周期密度增长变得缓慢,6个周期后复合材料密度达到1.72 g/cm<sup>3</sup>。随着浸渍裂解次数的增加,材料内部形成的闭孔阻碍了先驱体的浸渍,所以复合材料密度增加逐渐缓慢。而无涂层复合材料密度经过浸渍全氢聚硅氮烷4个周期后密度达到1.68 g/cm<sup>3</sup>,而浸渍到第5个周期后密度达到了1.71 g/cm<sup>3</sup>。

可见,有无纤维涂层的复合材料都达到了一定的致密化,密度相差不大,因此,可以排除由于密度不同对复合材料力学性能的影响。

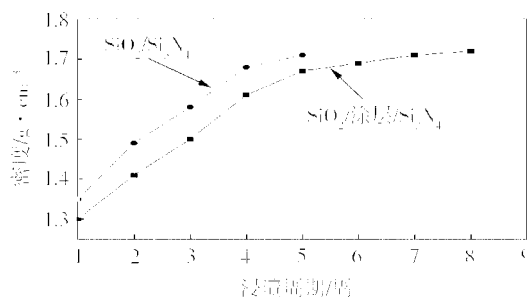
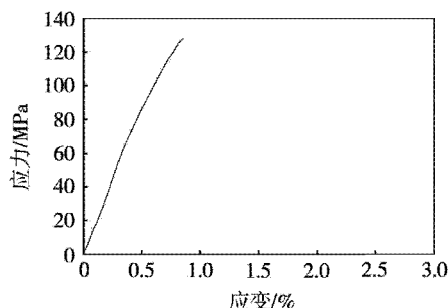


图3 涂层对复合材料密度的影响

Fig.3 Influence of coatings on density of 3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite

### 3.2 力学性能

图4为涂层对3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的拉伸应力—应变影响的曲线。



(b) 3D SiO<sub>2</sub>/涂层/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

图4 涂层对复合材料应力—应变影响曲线

Fig.4 Influence of coatings on displacement-load curves of 3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites

由图4可见:无涂层的3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料, 随着位移的增加载荷基本呈线性变化,当载荷达到最

大值时,应变只有0.035%,然后应力迅速直线下降,没有梯度变化,整个断裂行为呈现出明显的脆性断裂特征;而有涂层的复合材料,复合材料所受到的外界载荷达到最大值时复合材料形变量增加到0.86%,且随着材料应变的增大,曲线斜率减小,逐渐向非线性过渡。

表1为涂层对3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料拉伸强度、弹性模量以及断裂应变影响的对照表。可见具有涂层的强度提高了约23倍,而二者的弹性模量则相差不大,SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的模量略高。从两种复合材料的断裂应变来看,无涂层的复合材料断裂应变非常小,而有涂层的复合材料断裂应变则显著提高。可见,涂层对SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料力学性能提高起到了非常有效的作用。

表1 涂层对复合材料力学性能的影响

Tab.1 Influence of coatings on mechanical properties of 3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite

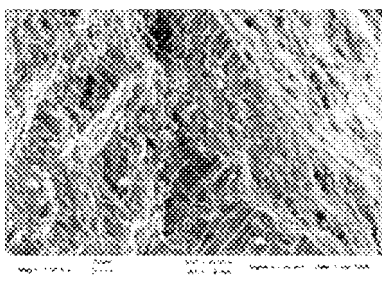
复合材料	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	断裂应变/%
无涂层	5.1	17.4	0.035
有涂层	120	15.4	0.82

### 3.3 微观形貌

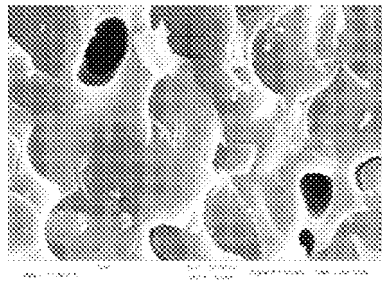
图5为3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料微观形貌。由图5(a)可见,复合材料断口非常平整,没有纤维拔出

象,呈明显脆性断裂特征。增大放大倍数后如图5(b)可见,材料致密度较高,仅有少量孔隙,纤维与基体间发生了较强的界面结合几乎无法分辨界面的存在。图5(c)为复合材料同方向纤维束中裂纹扩展微观形貌,由图中箭头所示,由于界面结合强度高,垂直纤维扩展的横向裂纹直接穿过纤维,没有发生偏转,使得纤维断裂无法发挥增强作用。因为PHPS含有大量Si—H和N—H键化学活性高,且石英纤维比表面积大,在PHPS裂解过程中,石英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,所以材料呈明显的脆性断裂特征。

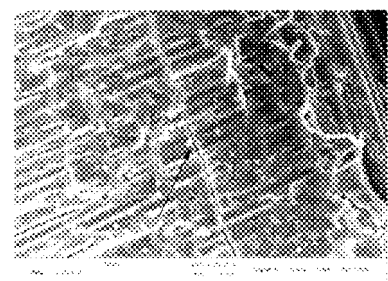
图6为3DSiO<sub>2</sub>/涂层/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料微观形貌。可见,复合材料在断裂过程中纤维发生了拔出现象,而且纤维拔出很长,且呈单根分散[如图6(a)];由图6(b)可见,拔出纤维表面粘有大量基体材料,说明纤维拔出过程中与基体之间发生撕裂现象,即纤维发生脱粘,脱粘过程则会受到滑移阻力的作用,正是纤维在脱粘拔出过程中要克服滑移阻力做功,因此才对复合材料起到增韧作用,有效地提高了复合材料力学性能,使复合材料呈韧性断裂特征。由图6(c)可见,复合材料中纤维保持完整,而且基体中裂纹沿着纤维纵向扩展(图中箭头所示)。



(a) 断口形貌



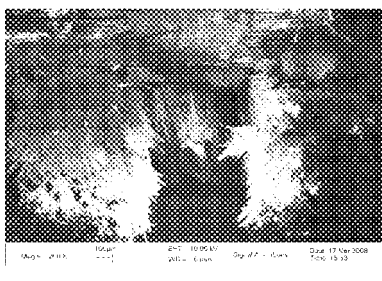
(b) 局部放大图



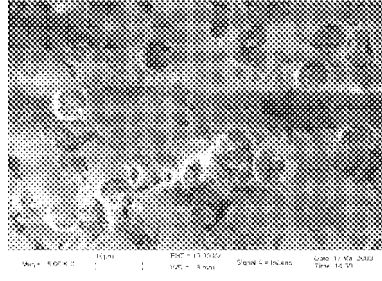
(c) 裂纹扩展微观形貌

图5 3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料微观形貌

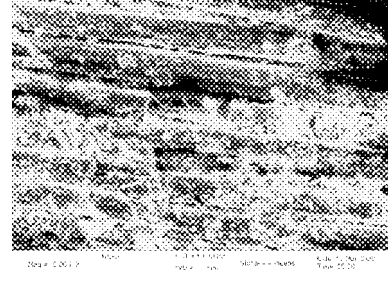
Fig.5 SEM photographs of 3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



(a) 断口形貌



(b) 局部放大图



(c) 裂纹扩展微观形貌

图6 3D SiO<sub>2</sub>/涂层/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料微观形貌

Fig.6 SEM photographs of 3D SiO<sub>2</sub>/coatings/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

总之,3D SiO<sub>2</sub>/涂层/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料呈现韧性断裂特征,其主要原因是涂层起到了保护石英纤维不与氮化硅基体发生反应形成强界面结合的作用,从而复

合材料在断裂过程中出现了纤维脱粘拔出、裂纹偏转等增韧的机制,复合材料表现出较好的力学性能。

### 3.4 介电性能

涂层对复合材料介电性能的影响结果如表 2 所示。可见,涂层对复合材料的介电性能影响不大,说明采用涂层进行纤维表面保护处理,并不会对复合材料介电性能带来不利影响。

表 2 涂层对复合材料介电性能的影响  
Tab.2 Influence of coatings on dielectricity of 3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite

复合材料	$\epsilon$	$\text{tg}\delta/10^{-6}$
无涂层	3.478	5
有涂层	3.445	3

#### 4 结论

(1)纤维保护涂层大幅度提高了 3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的拉伸强度。无涂层的复合材料强度只有

5.1 MPa,而有涂层的强度达到了 120 MPa,提高了约 23 倍。但是由于该涂层材料受到使用温度的限制,其保护作用有一定的局限性。

(2)纤维涂层改变了 3D SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料中纤维与基体间的强界面结合,使复合材料断裂时出现裂纹偏转、纤维脱粘以及纤维拔出等增韧机制,使复合材料呈韧性断裂特征。

#### 参考文献

1 仝毅,周馨我,于翹等.微波透波材料的研究进展.材料学报,1997;11(3):1~5

2 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.长沙:国防科技大学出版社,1998

(编辑 李洪泉)

(上接第 40 页)

(2)掺加量为质量分数 25% 四种不同粒度 SiC 试样中,中位粒径为 3.029  $\mu\text{m}$  的 SiC<sub>03</sub> 试样有效消光系数数值最大;而对于 SiC<sub>03</sub> 而言,掺入量为质量分数 25% 左右时,红外消光效果较好,有效消光系数达到 52.7~58.8  $\text{m}^2/\text{kg}$ 。

(3)通过背温试验验证了红外遮光剂 SiC 的加入可明显降低材料的红外热辐射传热,大幅提高材料高温绝热性能。

#### 参考文献

1 杨海龙,倪文,孙陈诚等.硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材的研制.宇航材料工艺,2006;36(2):20

2 邓忠生,魏建东,王珏等. SiO<sub>2</sub> 气凝胶结构及其热学特性研究.材料工程,1999;(12):23~25

3 Kuhn J, Gleissner T, Arduini-Schuster M C et al. Integration of mineral powders into SiO<sub>2</sub> aerogels. Journal of Non-

Crystalline Solids, 1995;186: 291~295

4 Wang J, Kuhn J, Lu X. Monolithic silica aerogel insulation doped with TiO<sub>2</sub> powder and ceramic fibers. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995;186: 296~300

5 Zeng S Q, Hunt A, Greuf R. Theoretical modeling of carbon content to minimize heat transfer in silica aerogel. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995;186: 271~277

6 刘香翠,郑卫平.纳米银粉的红外消光特性研究.红外技术,2008;30(5):301~304

7 杨淑勤.红外遮光剂在绝热材料中的应用及其作用机理.北京科技大学硕士论文,2008

8 谈和平,夏新林,刘林华等.红外辐射特性与传输的数值计算.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2006:6~14

(编辑 任涛)