

# 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的制备及性能

李光亚<sup>1,2</sup> 梁艳媛<sup>1</sup>

(1 北京航空材料研究院,先进复合材料重点实验室,中航工业复合材料技术中心,北京 100095)

(2 天津大学材料科学与工程学院,先进陶瓷加工技术教育部重点实验室,天津 300072)

**文 摘** 为了满足不同马赫数飞行器对透波材料提出的集透波、承载、防热、耐蚀、抗冲击于一体的性能要求,本文开展了不同耐热区间纤维增强陶瓷基复合材料的研究。采用 PIP 工艺分别制备了氧化铝、莫来石、石英、氮化硅纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料,并对其介电和力学性能进行了测试与评价。结果发现莫来石纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的介电常数和介电损耗分别为 4.1~4.2 和  $1.0 \times 10^{-2} \sim 9.7 \times 10^{-3}$ ,抗弯、拉伸、压缩强度分别为 95.12、34.95 和 80.92 MPa,具有最佳的综合性能。

**关键词** 纤维增强陶瓷基复合材料,先驱体浸渍裂解工艺,介电性能,力学性能

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.03.013

## Preparation and Performance of Fiber Reinforced SiBN Ceramic Matrix Composite

LI Guangya<sup>1,2</sup> LIANG Yanyuan<sup>1</sup>

(1 AVIC Composites Center, Science and Technology laboratory on advanced composites Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

(2 Key Laboratory of Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** Aimed at the comprehensive performance of wave-transparent materials applied in aircrafts at different Mach number, integrating the performance of wave transmissivity, load bearing, thermal insulation, corrosion resistance, shock resistance, research of ceramic matrix composites reinforced by continuous fibers of different temperature range were carried on. The  $Al_2O_3$  fiber, mullite fiber,  $SiO_2$  fiber,  $Si_3N_4$  fiber-reinforced SiBN ceramic matrix composites have been fabricated by the way of precursor infiltration pyrolysis(PIP) respectively. Subsequently, the dielectric and mechanical properties of the composites have been measured and evaluated. The mullite<sub>r</sub>-SiBN composite's dielectric constant and dielectric loss are 4.1 to 4.2 and  $1.0 \times 10^{-2}$  to  $9.7 \times 10^{-3}$  respectively. The composite's bending strength, tensile strength and compressive strength are 95.12 MPa, 34.95 MPa and 80.92 MPa respectively. The results prove that the mullite<sub>r</sub>-SiBN composite get the best comprehensive performance.

**Key words** Fiber-reinforced ceramic matrix composite, PIP, Dielectric property, Mechanical property

### 0 引言

透波天线罩(窗)不仅需要高强度、耐高温、低热膨胀、抗热震等性能,而且需要具有作为制导系统功能部件所需要的优良透波性能<sup>[1-3]</sup>。

随着新时代武器和航空航天飞行器的更新换代和使用要求的提升,新型纤维增强陶瓷基复合材料在

近几年受到越来越多的关注和重视<sup>[4-7]</sup>。连续纤维增强陶瓷基复合材料通过界面设计和纤维增强体与基体的高效配合<sup>[8-9]</sup>,利用裂纹偏转、纤维拔出等增强增韧机理,获得高模量,高强度等优异性能<sup>[10-11]</sup>。

纤维增强体和基体是影响纤维增强陶瓷基复合材料性能的最关键因素。目前,国内由于受到透波纤

收稿日期:2016-03-08

基金项目:国家自然科学基金(51202231)

作者简介:李光亚,1990年出生,硕士研究生,主要从事陶瓷基复合材料研究工作。E-mail: tju\_liguangya@163.com

通讯作者:梁艳媛,1981年出生,博士,主要从事陶瓷基复合材料研究工作。E-mail: liangyanyuan@aliyun.com

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016年 第3期

纤维的限制,已经获得应用的透波复合材料仅限于石英纤维增强熔融石英复合材料,但此体系复合材料尚存在使用温度低,易吸潮及机械性能差的问题,从而限制了其的使用。本文选取 SiBN 作为基体材料,4 种透波纤维( $\text{SiO}_2$ , Mullite,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )作为增强体,利用 PIP 工艺<sup>[12-13]</sup>制备纤维增强的 SiBN 基复合材料,并对 4 种体系复合材料的电性能及力学性能进行考核、分析对比。

## 1 实验

### 1.1 原料

石英纤维( $\text{SiO}_2 \geq 99.95\%$ ),湖北菲利华石英玻璃股份有限公司;莫来石纤维,日本三菱公司;氮化硅纤维,国防科技大学;氧化铝纤维,美国 3M 公司。上述纤维的基本性能见表 1。液态 PBSZ(聚硼硅氮烷)先驱体、液态聚硼氮烷先驱体均由中国科学院化学研究所提供;甲苯溶剂购自国药集团化学试剂有限公司;高纯氮气及氩气,北京市特种气体标准气体公司。

表 1 4 种纤维的基本性能

Tab.1 Fundamental performance of the four types of fibers

fiber types	density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	tensile strength/GPa	modulus/GPa
quartz	2.2	6.0	78
mullite	3.4	2.1	260
$\text{Si}_3\text{N}_4$	2.4	1.2	150
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.9	3.1	380

### 1.2 仪器设备

真空式浸渍釜,中科院化学所;ZK-82B 型真空干燥箱,上海市实验仪器总厂;SX<sub>2</sub>-12-10 型马弗炉,北京电炉厂;CS101 型电热鼓风干燥箱,重庆四达实验仪器有限公司恒达仪器厂;SK-G15123K-2-610 型真空/气氛管式电阻炉,天津市中环实验电炉有限公司);MODEL 660 型砂轮切割机, South Bay Technology;TMP-2 型电子天平,湘仪天平仪器厂。

### 1.3 样品制备

选取石英、莫来石、氮化硅、氧化铝纤维作为增强体,以聚硼硅氮烷(PBSZ)作为基体先驱体,采用相同的工艺制备出 4 种纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料。测试并分析不同裂解温度下先驱体的化学组分和键结构的变化情况,获得纤维表面涂层及基体致密化过程的工艺参数,具体工艺制度见图 1。

具体实验流程如下:首先,对不同耐热等级的二维纤维布在不同的温度下进行预烧除上浆剂;然后,采用真空浸渍-加热固化工艺在纤维表面制备 BN 涂层;最后,通过反复浸渍裂解(PIP)工艺,完成基体的制备及致密化过程。

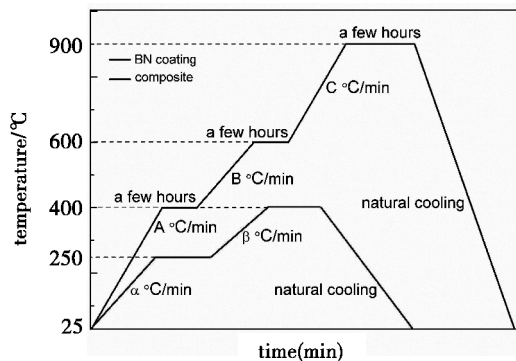


图 1 复合材料涂层和基体的固化裂解工艺制度

Fig.1 Sintering schedule of coating and substrate

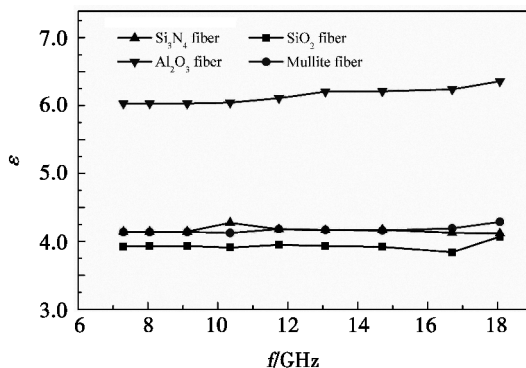
### 1.4 性能测试

利用安捷伦 N5232 仪器测试样品的介电常数和介电损耗。试样尺寸为  $\Phi 50.5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ;利用 C45.105, MTS 电子万能试验机测试复合材料的力学性能;利用 BCPCAS4800 扫描电镜(SEM)对复合材料进行形貌分析。

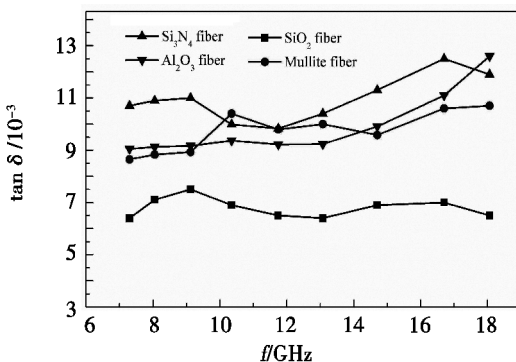
## 2 结果与分析

### 2.1 纤维增强陶瓷基复合材料的介电性能

通常情况下,在 7~18 GHz,透波材料的介电常数和介电损耗应该在 1~4 和  $10^{-1} \sim 10^{-3}$  范围内<sup>[14]</sup>。图 2 是 4 种不同纤维增强陶瓷基复合材料的介电常数和介电损耗随频率变化的曲线。



(a) 介电常数



(b) 介电损耗

图 2 介电常数及介电损耗随频率变化的曲线

Fig.2 Dielectric constant and dielectric loss  $\text{tg}\delta$ -frequency changing curves

从图 2(a)中可以看出,氧化铝纤维体系介电常数  
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 3 期

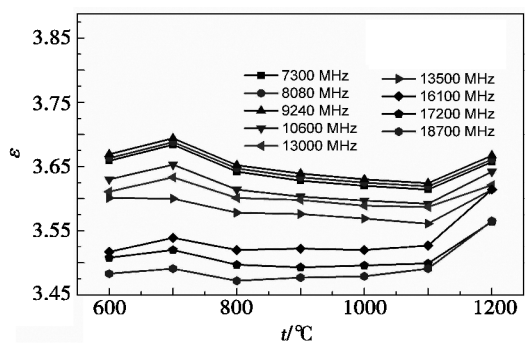
数最高,约为6,其余3种纤维体系介电性能相当,在4.3左右。从图2(b)可以看出,石英纤维体系在不同频率下介电损耗最小,波动也最小;其余3个体系随着频率的升高,损耗波动性较大。图3是4种纤维体系复合材料的介电常数随温度变化的曲线图。

从图3(a)可以看到,其介电常数随温度的升高先缓慢减小,至1100℃后又逐渐增加。石英纤维体系在温度较低时,其本征偶极被“冻结”,其极性效应可以忽略;在较高温时逐渐产生附加偶极极化,导致介电常数逐渐上升<sup>[15]</sup>,反映在图中即为在1100℃以下时,介电常数处于较为稳定的状态,在1100℃以上时,介电常数逐步上升。图3(b)和(d)为莫来石和氧化铝纤维体系的变化曲线图,这两种体系均是离子键成分占主体,介电常数主要由离子位移极化决定,随着温度的升高,介电常数随离子位移极化的增大而逐渐升高<sup>[15]</sup>。

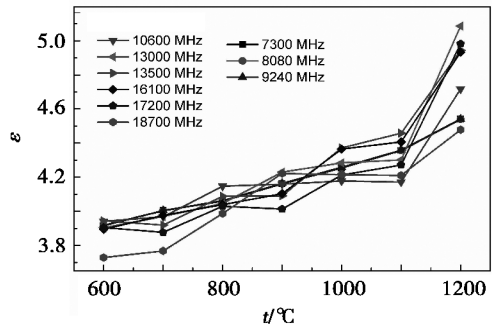
从图3(c)可知,介电常数随温度的升高缓慢增加。在该体系中,共价键占主体,其极化机制主要考虑电子位移极化、离子位移极化和热离子极化<sup>[15]</sup>。随着温度的升高,离子附着力降低使得材料极化增强的程度,要高于复合材料密度降低而导致极化减弱的程度。从图中还可以看到,随着频率的增加,材料的介电常数有降低的趋势,这是由于热离子极化所导致的。

4种材料体系的介电常数稳定性较好,在600~1100℃,每增加100℃,介电常数的变化率在2%以内;在1100~1200℃,莫来石纤维体系的介电常数变化率较高,为10%左右,这是由于材料结晶度的增加和极化程度的降低所导致的。在不同温度下,4种纤维体系的介电常数在7~18GHz,随频率的改变变化不大,体现出良好的宽频透波性能,其中以氮化硅和石英纤维体系为最佳,为3.45~3.75,符合透波天线罩材料的基本功能应用条件。

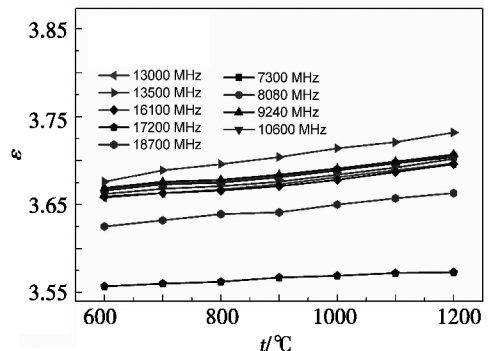
**2.2 纤维增强陶瓷基复合材料的力学性能**  
图4为4种纤维体系复合材料的基本力学性能柱状对比图。由图可知氧化铝纤维体系复合材料的综合力学性能最佳,莫来石纤维体系力学性能其次。而石英纤维和氮化硅纤维体系的综合力学性能均较低。



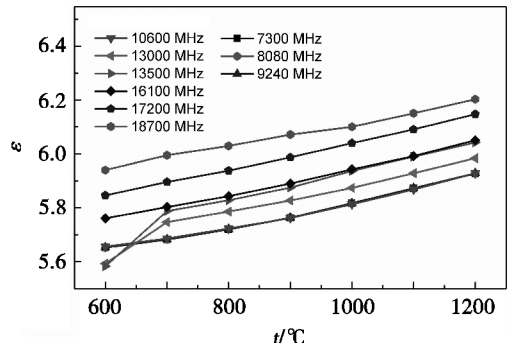
(a) 石英纤维/SiBN



(b) 莫来石纤维/SiBN



(c) 氮化硅纤维/SiBN



(d) 氧化铝纤维/SiBN

图3 4种纤维/SiBN在不同频率下介电常数随温度变化曲线

Fig.3 Dielectric constant-temperature changing curves of four fibers/SiBN at different frequencies

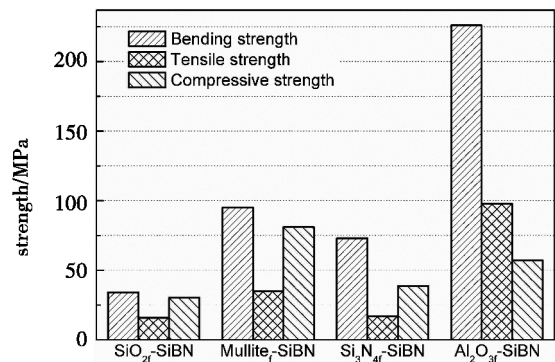


图4 4种纤维体系复合材料力学性能对比

Fig.4 Mechanical comparison of the four composites

纤维增强陶瓷基复合材料的力学性能受到纤维、基体和界面三大因素的影响。在本文中相同基体的条件下,纤维与界面是最主要影响因素。纤维的性能(图4)为 $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Mullite} > \text{Si}_3\text{N}_4 > \text{SiO}_2$ ,这与表1中数据是相符合的。

从图5可以看到,石英和氮化硅纤维体系基本无纤维拔出,为脆性断裂,强度与韧性不足;莫来石和氧化铝纤维体系有明显的纤维拔出,为韧性断裂,力学性能得到提升,与图4所示的力学性能相符合。

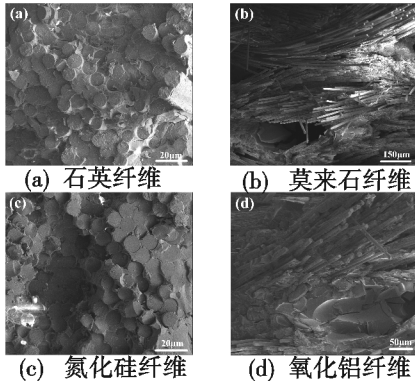


图5 4种纤维体系复合材料弯曲断裂断面形貌  
Fig.5 Fracture morphologies of the four composites

### 3 结论

(1)采用 PIP 工艺制备出 4 种不同纤维体系的 SiBN 陶瓷基复合材料,通过对比可知,石英纤维体系复合材料的介电常数和介电损耗最低,且高温宽频透波性能最佳,莫来石和氮化硅纤维体系复合材料透波性能紧随其后,氧化铝纤维体系综合透波性能欠佳。

(2)氧化铝和莫来石纤维体系综合力学性能最好;石英和氮化硅纤维体系的力学性能欠佳,且无纤维拔出等增强增韧效果,其综合力学性能有待提升。

综合考虑复合材料的结构与功能两方面的性能指标,得知莫来石纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料高温宽频透波性能良好且稳定,力学性能优良且基本符合承载要求,具有最佳的综合性能,其常温介电常数和介电损耗分别为  $4.1 \sim 4.2$  和  $1.0 \times 10^{-2} \sim 9.7 \times 10^{-3}$ ,抗弯、拉伸、压缩强度分别为 95.12、34.95 和 80.92 MPa。氧化铝纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的力学性能最佳,完全具备作为结构件应具备的承载等要求,在今后的工作中要进一步研究宽频透波机理和材料体系的搭配与优化,提升其透波性能;氮化硅纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料具有良好的介电性能,具备天线罩功能部件所应具备的透波性能要求,但其力学性能欠佳,应该作为以后的研究重点,寻找适合的材料配合体系和工艺参数,提升其综合应用能力,为透波天线罩材料提供更广阔的材料体系选择方案和应用前景。

### 参考文献

- [1] YANG W, WU X. Research progress of radome materials[J]. *Advanced Ceramics*, 2013.
- [2] HAN S, HAI-FENG H U, GONG-JIN Q I. Research progress in inorganic radome materials[J]. *Fiber Composites*, 2006.
- [3] CHEN H, ZHANG L. Progress on the radome materials of ceramic for missiles[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2002.
- [4] LIU H, CHENG H, WANG J, et al. Effects of the single layer CVD SiC interphases on the mechanical properties of the SiC<sub>r</sub>/SiC composites fabricated by PIP process[J]. *Ceramics International*, 2010, 36: 2033–2037.
- [5] NASLAIN R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview[J]. *Composites Science & Technology*, 2004, 64(2): 155–170.
- [6] WANG Y, CHENG H, WANG J. Effects of the single layer CVD SiC interphases on mechanical properties of mullite fiber-reinforced mullite matrix composites fabricated via a sol-gel process[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(3): 4707–4715.
- [7] EVANS A G. The mechanical performance of fiber-reinforced ceramic matrix composites[J]. *Materials Science & Engineering A*, 1989, 107(89): 227–239.
- [8] Handbook of ceramic composites[M]. *Materials Today* 8(3) (2005) 57.
- [9] JIANG Y G, ZHANG C R, CAO F, et al. Effects of thermal load on mechanical properties and microstructures of 3D SiO<sub>2r</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN composites using polyborosilazane[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2008, 487(1): 597–600.
- [10] BHEEMREDDY V, CHANDRASHEKHARA K, DHARANI L R, et al. Modeling of fiber pull-out in continuous fiber reinforced ceramic composites using finite element method and artificial neural networks[J]. *Computational Materials Science*, 2013, 79: 663–673.
- [11] KERANS R, PARTHASARATHY T. Crack deflection in ceramic composites and fiber coating design criteria[J]. *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*, 1999, 30(4): 521–524.
- [12] DONG R, HIRATA Y, SUEYOSHI H, et al. Polymer impregnation and pyrolysis (PIP) method for the preparation of laminated woven fabric/mullite matrix composites with pseudoductility[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(1): 53–64.
- [13] MA Y, CHEN Z H, MA Y, et al. Effects of 1600°C annealing atmosphere on the microstructures and mechanical properties of C/SiC composites fabricated by precursor infiltration and pyrolysis[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(5): 4229–4235.
- [14] JIANG Y G, ZHANG C R, CAO F, et al. Polymer derived nitride matrix composites reinforced by 25-dimensional silica fibre[J]. *Materials Science & Technology*, 2007, 23(7): 880–882.
- [15] 李仲平. 热透波机理与热透波材料[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2013.