中图分类号: TB332 文献标识码: A 文献编号: **DOI:** 10.16

1005-1198 (2016) 04-0270-10 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.06.001

研究论文

Mullite_f/SiBN 结构功能一体化材料的 介电性能与力学性能

李光亚^{1,2},梁艳媛¹

北京航空材料研究院 先进复合材料重点实验室,北京100095
 天津大学 先进陶瓷加工技术教育部重点实验室,天津 300072

摘 要:本文利用 PIP 工艺制备出结构功能一体化的透波复合材料,该材料由莫来石纤维、 BN 涂层和 SiBN 陶瓷复合而成。根据先驱体的主要特性确定了具体的实验参数和制备流程。所 制备的复合材料的弯曲强度、拉伸强度和压缩强度分别为 95.1 MPa、35.0 MPa 和 80.9 MPa,室 温介电常数和介电损耗分别为 4.17 和 9.7 × 10⁻³,同时该复合材料还具备较低的介电常数变化率 (温度每变化 100°C,介电常数变化约 2.01%)。

关键词: PIP 工艺; 先驱体; 纤维增强; 陶瓷基复合材料

结构功能一体化透波材料具有热防护、承载和透波等功能,这类材料主要由 Si(B)-N-O-M (金属) 等无机材料体系构成,包括陶瓷材料和连续纤维增强陶瓷基复合材料 (Continuous Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites, CFRCMCs) 等。CFRCMCs 材料体系可以利用高模量、高强度的增强纤维,通过裂纹偏转、纤维拔出和纤维桥连来实现内能的消耗,从而抵抗破坏的发生,提升综合力学性能^[1-3]。CFRCMCs 材料还具有高强度、高韧性、良好的抗热性、低成本、可设计性等优良性能^[4-6]。

由莫来石纤维增强体、BN 界面层和 SiBN 基体构成的复合材料是一种新型的隔热透波材料。其中 SiBN 基体既具有 Si₃N₄材料的力学性能优良、抗热震性能良好的特点,同时也具备 BN 材料介电性能优异、热稳定性良好的特点,对于提升材料综合性能具有至关重要的作用。研究表明,莫来石纤维增强 SiBN 复合材料在耐热性能以及力学性能等方面优于传统的石英纤维增强复合材料^[7]。

到目前为止,有很多方法被用于制备 CFRCMCs 材料。其中,先驱体浸渍裂解法 (Polymer Impregnation and Pyrolysis, PIP) 因具备烧结温度较低 (850°C~1200°C)^[8,9]、可设计性较强、成本低

收稿日期: 2016-06-01 收到修改稿日期: 2016-06-29

基金项目: 国家自然科学基金 (51202231); 先进复合材料国家重点实验室 (9140C440412130C44004)。

第一作者: 李光亚 (1990-), 男, 内蒙古包头人, 硕士研究生。E-mail: liguangya@iccas.ac.cn。

通讯作者: 梁艳媛 (1981 –), 女, 广西桂林人, 高级工程师。E-mail: liangyanyuan@aliyun.com。

等不可替代的优势而成为制备 CFRCMCs 材料的理想方法。该方法也可以用来制备大尺寸结构件,在工业生产中有较为广泛的应用。

本文利用 PIP 方法制备了莫来石纤维增强 SiBN 基复合材料 (Mullite_f/SiBN): 首先对先驱 体的基本性能进行了测试,并根据所得数据最 终确定了实验参数和工艺流程; 在制备复合材 料后,对材料的微观形貌进行了观测,对介电 性能和力学性能进行了测试和分析。

表 1 DR-960-D310 型号莫来石纤维的基本性能 Table 1 Properties of DR-960-D310 mullite fibers

Property	Data
Max use temperature / °C	1300
Filament diameter /µm	10
Density / g·cm ⁻³	3.4
Tensile strength / MPa	2100
Tensile modulus / GPa	260
Chemical composition / %	Al ₂ O ₃ : 85; SiO ₂ : 15
Melting point / °C	> 1900

1实 验

1.1 实验原料

纤维增强体为 DR-960-D310 型号的连续莫来石纤维,纤维的基本性能列于表 1。

聚硼硅氮烷 (PBSZ) 和聚硼氮烷由中国科学院化学研究所提供,分别应用于复合材料的基体和 界面层的制备。

1.2 材料制备

首先去除纤维表面的上浆剂,这是为了在后续制备过程中使 BN 先驱体与纤维具有更好的浸润 性以及避免在制备过程中上浆剂与基体产生反应。具体处理方法为:将剪裁好的纤维编织物放在干 净的沉烧板上,置于马弗炉中;将莫来石纤维加热至 850°C 保温 1 h;保温完毕后关闭马弗炉,随炉 冷却至室温,取出纤维编织物待后续工艺处理。

之后利用 PIP 工艺,把在聚硼氮烷先驱体中充分浸渍后的纤维布叠加体于 400°C 常压 N₂ 气氛条 件下进行固化反应,预制备 BN 界面层,获得纤维预制体。具体工艺路线如图 1 (1)、(2)、(3) 所示。



图 1 mulliter/SiBN 复合材料的制备工艺流程

Figure 1 Fabrication process of mullite_f/SiBN composite: (1) The fabrics without sizing agent; (2, 3) Preparation of fiber preforms with BN coatings; (4, 5) Infiltration of SiBCN precusor; (6) Sintering of the compositions

图 1 (4)、(5)、(6) 所示为 Mullite_f/SiBN 复合材料基体的制备流程。首先将制备有 BN 界面层的 纤维预制体在常温下于 PBSZ 先驱体中充分浸渍 2 h, 然后将浸渍后的预制体在 85°C 下烘干 12 h; 最后将干燥后的预制体按照既定的规程进行烧结。将上述"浸渍-裂解"的 PIP 工艺流程重复 9 次来 增加复合材料的致密度,最终获得具有良好致密度的复合材料。

1.3 材料表征

使用德国 Bruker AXS 有限公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析复合材料的相成 分;使用日本日立公司的 Hitachi S4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测复合材料的显微结构;使用 德国 Netzsch 公司的 STA 449 F3 Jupiter[®] 型 TG-DSC 分析测试仪分析先驱体的质量变化及吸放热情 况;使用型号为 Magna-IR750 型 (NICOLET) 的红外分析仪分析先驱体化学键的变化情况;使用安 捷伦公司的 N5232 型测试仪测试复合材料的介电性能。



2结果与讨论

2.1 SiBN 和 BN 先驱体的特性

图 2 (a) 所示为 PBSZ 的 TG-DTG 曲线。由图可知, PBSZ 的裂解过程大致可以分为四部分: 25°C ~ 100°C、100°C~400°C、400°C~580°C 和 580°C~800°C。这四部分对应的反应过程分别是溶剂的 挥发、胺化反应、主链及侧基的重新排列、脱氢缩合反应^[10]。

图 2 (b) 所示为聚硼氮烷先驱体的 TG-DTG 曲线,由图可以看出在整个温度范围内有两个失重 较快的温度区域,第一个温区是从室温到 200°C,另一个温区是 200°C~650°C;与此相对应的是裂 解失重过程中的两个吸热温区,其吸热峰的中心位置依次约为 120°C 和 400°C。经相关文献查阅及 分析可知聚硼氮烷的热解过程主要是其结构中正胺基和甲胺基发生了脱胺反应,聚硼氮烷交联并脱 去有机基团,最终转化为无机物。聚硼氮烷在 N₂ 气氛下的热解反应大致可分为三个阶段,第一阶段 是室温 ~ 400°C,在该温度范围内,聚硼氮烷主要进行脱甲胺缩合反应,形成 B、N 六元环交联产 物,并伴有甲烷、甲胺等气体的逸出,在 400°C 时聚硼氮烷中的甲胺基已经基本全部反应;第二个 阶段是 400°C~800°C,在这一阶段进行脱正胺基反应,分子间环化并交联为三维网络结构,由有机 物转变为无定形态的无机产物,剩余的少量有机碳转变为无机游离碳,存在于热解产物中,在后续 过程中需要利用氨气除去游离碳,裂解至 800°C 时已基本完成无机化过程;第三个阶段为 800°C ~ 1200°C,该阶段对应的是无定型态无机产物的规整化过程。



图 3 PBSZ 在氨气气氛不同温度下裂解产物的红外 图谱



图 3 所示为 PBSZ 在氨气气氛中不同温度下 裂解反应后的 FT-IR 图谱。其中 3440 cm⁻¹ 为 N-H 键的伸缩振动峰,由于氮化反应的进行, 该峰随着裂解温度的升高逐渐增强。C-H (2970 cm⁻¹、2860 cm⁻¹)和 Si-Me (1250 cm⁻¹)的吸收 峰随着温度的升高逐渐减弱,这是由于在陶瓷化 转变过程中伴随有胺化反应 [如图 4 中反应式 (1)和 (2)所示]和氮化反应 [如图 4 中反应式 (3)所示]。B-N (1400 cm⁻¹)的振动峰无明显变 化,表明 B-N 键可能没有参与氮化反应。2170 cm⁻¹ 处为 Si-H 吸收峰,可以看到从室温到 600°C 峰强逐渐减弱直至消失,这表明在氨气气 氛中发生了由 -NH-Si(H)Me-NH-转变为 MeSi (NH)₃的反应;在 800°C 时 Si-H 吸收峰重

新出现,经推测是因为在高温及氨气气氛下 Si-H 键重新形成。PBSZ 在不同温度裂解后产物的成分 如表 2 所示,其中对复合材料透波性能有不良影响的碳元素含量随裂解温度的增加而逐渐降低;在 900°C 氨气气氛下,PBSZ 先驱体中的碳元素以气态 CH₃NH₂ 的形式被充分除去,从而提升了材料的 介电性能。



图 4 PBSZ 先驱体裂解过程中可能发生的化学反应 Figure 4 Possible reactions of pyrolysis process

表 2 PBSZ 在氨气气氛不同温度下裂解产物的元素构成 Table 2 Elemental composition of PBSZ pyrolysed at different temperatures under ammonia

Pyrolytic temperature / °C	Carbon content / wt%	Silicon content / wt%	Boron content / wt%
600	3.88	38.96	7.51
800	0.31	39.00	7.49
900	0.24	38.11	7.35







图 6 氨气气氛中 PBSZ 裂解产物的 XRD 图谱 Figure 6 XRD spectra of PBSZ pyrolyzed at different temperatures under ammonia



图 7 BN 涂层的微观形貌图 Figure 7 SEM micrographs of BN coating

根据对先驱体进行表征、分析所得的数据,设计了复合材料界面层以及基材的制备烧结工艺流程,如图 5 所示。

2.2 复合材料的相分析

图 6 所示为 SiBN 基体的 XRD 图谱。由图可知在 900°C 裂解后的复合材料处于无定型非晶态。随着裂解温度的升高裂解产物的无定型化逐渐增强,这表明该复合材料在高温下表现出较好的非晶稳定性。近几年的研究成果表明材料中的硼含量在 5% ~ 17% 范围内可使材料具备良好的高温稳定性^[12,13],并且可以有效抑制高温下的结晶化。本研究中 900°C 制备的 SiBN 陶瓷的硼含量为 7.35 wt%,因此也具备良好的高温非晶稳定性。

2.3 复合材料的微观结构分析

图 7 所示为制备有 BN 界面层的复合材料的截面和表面的微观形貌图。由图 7 (a) 可以看出 BN 界面层的厚度大约为 800 nm~900 nm。在界面层表面有不规则的颗粒物,这是由制备过程中界面层的部分破坏和剥落导致的。由图 7 (b) 可以看到 BN 界面层均匀地涂覆在纤维表面,这为后续的基体

制备提供了良好的弱界面。

由图 8 (a) 和 (b) 可以看到复合材料的表面均匀且无明显的裂纹等缺陷。图 8 (c) 和 (d) 所示为 材料的横截面图,从图 8 (c) 可以看到复合材料具有多孔结构,该结构是由纤维间的空隙以及裂解过 程中气体的逸出所致。经测量,该复合材料的显气孔率为 20%、密度为 1.97 g·cm⁻³。致密的基体 [图 8 (d)] 增强了材料的强度,孔隙结构提升了材料的介电性能。

图 9 所示为复合材料弯曲测试后的断口微观形貌图。从图中可以看到断口处有明显的纤维拔出 现象,这表明纤维与基体之间形成了良好的弱界面,可以有效地提升纤维强度的留存率。在测试中 随着加载的增加,裂纹沿界面偏向与纤维轴向平行的方向,最终导致纤维拔出效应。



图 8 复合材料的微观形貌图: (a) 和 (b) 为表面形貌; (c) 和 (d) 为截面形貌 Figure 8 SEM micrographs of the composite: (a, b) surface; (c, d) cross section



图 9 复合材料弯曲测试断口微观形貌图 Figure 9 The fracture morphologies of the composite after bending test

2.4 复合材料的介电性能

介电性能对于透波材料至关重要。应用于雷 达天线罩等部件上的透波材料必须具有低的介 电常数和介电损耗以最大程度地降低波的反射 和吸收。通常情况,当频率在 0.3 GHz ~ 30 GHz 范围内,透波材料的介电常数和介电损耗应分别 在 1~4 和 $10^{-1} ~ 10^{-3}$ 范围内^[14]。本研究所制备 的复合材料的常温介电常数和介电损耗如图 10 所示。在 7 GHz ~ 18 GHz 频率范围内,介电常 数和介电损耗均值分别为 4.17 (ϵ ') 和 9.7 × 10^{-3} (tan δ),表现出良好的介电性能^[15-17]。

图 11 (a) 所示为在 7 GHz~18 GHz 频率范 围内不同温度下复合材料的介电常数。可以看



图 10 复合材料的室温介电性能曲线 Figure 10 The dielectric properties of the composite at room temperature

到,随着温度的升高介电常数呈现出逐渐升高的趋势。复合材料良好的透波性能取决于温度、频率 和介电性能三者之间的关系。一方面,通常情况下随着温度的升高复合材料的密度降低,导致极化 率降低;另一方面,由于离子间结合力的降低,从而导致复合材料极化率增加。在本研究中,后者 对材料的影响显然大于前者,因此随温度的升高介电常数呈现上升趋势。

由图 11 (a) 所示曲线可以看到介电常数在高频下时呈下降趋势,这是由于沿电场方向的弱连接 离子 (杂质离子和固有缺陷) 转变所引起的热离子极化所造成的。这类极化的形成和释放需要一个相 对较长的反应时间 (10⁻⁶ s ~ 10⁻² s),属于慢极化类型。在高频下,极化方向的改变滞后于外部电场 的改变,结果导致介电常数随频率的增加而降低。

图 11 (b) 所示为复合材料介电常数均值随温度的变化关系,可以看到在 600°C~1100°C 范围内, 温度每升高 100°C,介电常数的变化率为 2% 左右;但是从 1100°C 到 1200°C 介电常数则变化了 10.4%,这是由于结晶度的增加以及极化率的降低所致。

不同温度下复合材料的介电损耗 (tanδ) 随频率的变化关系如图 12 所示。微波衰减主要是由驰 豫损耗和传导损耗造成的。由于驰豫损耗和传导损耗,复合材料的介电损耗随频率的增加呈现减小 趋势。在低频率 (7 GHz ~ 10 GHz) 下,介电损耗随温度的升高逐渐升高,这主要是由于高温极化造 成的^[18-20]。当频率超过一定值 (如本研究中为 10 GHz) 时,慢极化以及相应的磁滞现象导致了介电







at different temperature and frequency

损耗急剧下降并伴随有较大幅度的波动。

2.5 复合材料的力学性能

本研究制备出的复合材料具有较好的力学性能。复合材料的断裂韧性为 12 MPa·m^{1/2},弯曲强度、拉伸强度和压缩强度分别为 95.1 MPa、35.0 MPa 和 80.9 MPa。

复合材料典型的弯曲强度-位移曲线如图 13 (a) 所示。由图可看到应力-位移曲线开始时 为线性变化,表现为弹性过程;之后呈现非线性 变化,直至达到最大弯曲强度 (95.1 MPa)。曲 线下方所包含的区域反映出复合材料消耗了大 量的断裂能。由此可知该复合材料具有较好的断 裂韧性。

图 13 (b) 所示为拉伸试验过程中拉伸应力随时间的变化关系曲线。由图可知材料的断裂方式包括非弹性断裂和韧性断裂,这两种断裂方式分别是由复合材料基体的高强度和纤维的增韧作用所决定的。



Figure 13 (a) Bending test curve and (b) tensile test curve of the mullite_f/SiBN composite

3结论

本文利用 PIP 工艺成功制备了莫来石纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料,并对材料的微观形貌、介 电性能、力学性能进行了表征,得到以下结论:

(1) 对透波性能有不良影响的碳元素在 900°C 裂解后的的含量为 0.24 wt%;

(2) 在制备 SiBN 基体之前,成功在纤维上制备了 BN 界面层,为后续基体的制备提供了良好的 弱界面;

(3) 制备出的复合材料致密均一,无明显缺陷,具有孔隙率约为20%的多孔结构;

(4) 在断口形貌图中可以看到纤维拔出,这是由纤维与基体之间的弱界面造成的;

(5) 实验中所制备的复合材料的室温介电常数和介电损耗分别为 4.17 和 9.7×10⁻³,介电常数随 温度的增加呈现较低的增长速率。

参考文献

- BHEEMREDDY V, CHANDRASHEKHARA K, DHARANI LR, et al. Modelling 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.
- [2] CHEN CH, CHANG RR, JENG PH. On the fiber-bridging of cracks in fiber-reinforced composites [J]. Mechanics of Materials, 1995, 20 (2): 165–181.
- [3] KERANS R, PARTHASARATHY TA. Crack deflection in ceramic composites and fiber coating design criteria [J]. Composites A, 1999, 30 (4): 521–524.
- [4] LIU H, CHENG H, WANG J, et al. Effects of the single layer CVD SiC interphases on the mechanical properties of the SiC_f/SiC composites fabricated by PIP process [J]. Ceramics International, 2010, 36 (7): 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 and 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] LI B, ZHANG CR, WANG SQ, et al. Heat treatment of silica-fiber-reinforced BN-Si₄N₄ matrix composite
 [J]. Refractories & Industrial Ceramics, 2007, 48 (4): 280–283.
- [8] YANG X, HU HF, ZHANG YD, et al. Thermal shock properties of 3D-C/SiC composites prepared via polymer infiltration pyrolysis (PIP) [J]. Ceramics International, 2014, 40 (7): 9087–9094.
- [9] LY HQ, TAYLOR R, DAY RJ. Carbon fibre-reinforced CMCs by PCS infiltration [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36 (16): 4027–4035.
- [10] BIROT M, PILLOT JP, DUNOHUES J. Comprehensive chemistry of polycarbosilanes, polysilazanes, and polycarbosilazanes as precursors of ceramics [J]. Chemical Reviews, 1995, 95 (5): 1443–1477.
- [11] RESCHKE S, HALUSCHKA C, RIEDEL R, et al. In situ generated homogeneous and functionally graded ceramic materials derived from polysilazane [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23 (11): 1963–1970.
- [12] TAVAKOLI AH, GERSTEL P, GOLCZEWSKI JA, et al. Crystallization kinetics of Si₃N₄ in Si-B-C-N polymer-derived ceramics [J]. Journal of Materials Research, 2010, 25 (11): 2150–2158.
- [13] TAVAKOLI AH, GERSTEL P, GOLCZEWSKI JA, et al. Kinetic effect of boron on the crystallization of Si₃N₄ in Si-B-C-N polymer-derived ceramics [J]. Journal of Materials Research, 2011, 26 (4): 600–608.
- [14] JIANG YG, ZHANG CR, CAO F, et al. Polymer derived nitride matrix composites reinforced by 2.5-dimensional silica fibre [J]. Materials Science & Technology, 2007, 23 (7): 880–882.
- [15] TOURY B, MIELE P, COMU D, et al. Boron nitride fibers prepared from symmetric and asymmetric alkylaminoborazines [J]. Advanced Functional Materials, 2002, 12 (3): 228–234.
- [16] WIDEMAN T, REMSEN EE, CORTEZ E, et al. Amine-modified polyborazylenes: second-generation precursors to boron nitride [J]. Chemistry of Materials, 1998, 10: 412–421.
- [17] XU X, MEI S, FERREIRA JMF. Fabrication of Si₃N₄-SiC nano-composite ceramic through temperature-induced gelation and liquid phase sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26 (3): 337–341.
- [18] CAO F, FANG ZY, CHEN F, et al. Preparation of SiNO_f/BN high temperature wave-transparent composites by precursor infiltration and pyrolysis methods [J]. Key Engineering Materials, 2012, 508: 11–16.
- [19] COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93 (7): 1805–1837.
- [20] LI D, ZHANG C, LI B, et al. Mechanical properties of unidirectional SiBN fiber reinforced boron nitride matrix composites [J]. Materials Letters, 2012, 68: 222–224.

The Dielectric and Mechanical Properties of Mullite_f/SiBN Composite

Li Guang-Ya^{1,2}, Liang Yan-Yuan¹

¹ Science and Technology Laboratory on Advanced Composites Laboratory, AVIC Composites Center, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China

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

Abstract: A structural-functional integrative wave-transparent material, consisted of BN coating and SiBN substrate, is synthesized through precursor infiltration pyrolysis (PIP) process. The technical parameters and procedures are obtained according to the key properties of the precursors. The composite exhibits good bending strength (~ 95.1 MPa), tensile strength (~ 35.0 MPa) and compressive strength (~ 80.9 MPa). Moreover the composite displays a low dielectric constant (4.17) and a low loss tangent (9.7 × 10⁻³) at room temperature. The composite has a low changing rate of dielectric constant (~ 2.01% per 100°C). These results imply that the composite with excellent mechanical and dielectric properties can be an excellent wave-transparent material applied in the fields of aerospace.

Key words: PIP process; Precursors; Fiber-reinforced; Ceramic matrix composite