DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20140704.002

## 先驱体浸渍-裂解法制备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料

## 余娟丽\*1,李森2,吕毅1,张天翔1,赵英民1

(1. 航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074; 2. 中国科学院 力学研究所,高温气体动力学国家重点实验室,北京 100190)

摘 要: 连续纤维增强氮化物陶瓷基复合材料是耐高温透波材料的主要发展方向,纤维是目前制约耐高温透波 复合材料发展的关键,而 SiBN 陶瓷纤维是一种兼具耐高温、透波、承载的新型陶瓷纤维。以聚硅氮烷为陶瓷先驱 体,以 SiBN 连续陶瓷纤维为增强体,采用先驱体浸渍-裂解法制备了 SiBN 陶瓷纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料,研 究了复合材料的热膨胀特性、力学性能、断裂模式以及微观结构。结果表明:SiBN 陶瓷纤维增强 SiBN 陶瓷基复合 材料呈现明显的脆性断裂特征,复合材料的弯曲强度和拉伸强度分别为 88.52 MPa 和 6.6 MPa,纤维的力学性能 仍有待于提高。

关键词: SiBN 纤维; 先驱体; 陶瓷基复合材料; 浸渍; 裂解 中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2015)02-0484-07

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,可实现承载、透波及防热一体化,是目前制备 高马赫数导弹天线罩的主要材料体系之一<sup>[1]</sup>。随着 超高速、中远程精确制导导弹的发展,纤维成为了 制约高温透波复合材料发展的关键因素<sup>[2-3]</sup>。石英 纤维是国内最主要的用于中高马赫数导弹天线罩的 透波增强纤维,但由于石英纤维在高温下会发生析 晶而导致复合材料力学性能恶化,因而迫切需要研 发新型的耐高温透波陶瓷纤维<sup>[1]</sup>。目前,最有望得 到应用的耐高温陶瓷透波纤维包括 Si<sub>3</sub> N<sub>4</sub> 纤维、BN 纤维和 SiBN 纤维。

 $Si_3 N_4$  纤维和 BN 纤维单独作为耐高温陶瓷基透 波复合材料的增强纤维时,都有其各自的缺点。  $Si_3 N_4$  纤维具有较高的力学性能,但介电常数偏高; BN 纤维具有优异的介电性能和耐高温性能,但力学 性能较差。目前通过先驱体转化法,有望制备一种 兼具  $Si_3 N_4$  纤维和 BN 纤维优点的 SiBN 陶瓷纤维。 SiBN 陶瓷纤维是近几年发展起来的一种特殊的新型 耐高温陶瓷纤维,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 SiBN 陶瓷纤 维中的原子比调节纤维的力学性能和介电性能, SiBN 纤维集透波性、耐高温性、抗氧化性以及介电 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的制备,在新型高速精导武 器和高超声速飞行器等领域具有广泛的应用前景。

国防科学技术大学的王小宙<sup>[3]</sup>对 SiBN 透波陶 瓷纤维的制备进行了研究,所制得的 SiBN 陶瓷纤 维为无定形态,其中碳含量仅为 0.1wt%,室温下 的介电常数和介电损耗分别为 3.6 和 0.001。目 前,连续 SiBN 陶瓷纤维正处于研发阶段,其性能 有待于进一步改善,同时该纤维的生产量极其有 限。尽管如此,其独特的耐高温和透波性能使该纤 维在新型高速精导武器和高超声速飞行器等领域的 应用倍受关注。笔者开展了先驱体浸渍-裂解法制 备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的前瞻性 工作,为开发新型高速精导武器和高超声速飞行器

先驱体转化法又称先驱体浸渍-裂解法或聚合物 浸渍-裂解法,先驱体转化法制备陶瓷材料是将有机

收稿日期: 2014-04-14; 录用日期: 2014-05-24; 网络出版时间: 2014-07-04 16:06

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140704.002.html

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51376189)

通讯作者:余娟丽,博士,高级工程师,研究方向为陶瓷基透波材料及轻质陶瓷材料。 E-mail: yujuanlli@126.com

引用格式: 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, 32(2): 484-490. Yu J L, Li S, Lyu Y, et al. Preparation of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites by precursor infiltration-pyrolysis method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2): 484-490.

先驱体转化为无机陶瓷的一种方法。本文以聚硅硼 氮烷为 SiBN 陶瓷先驱体,以 SiBN 连续纤维为增强 体,利用先驱体浸渍-裂解法制备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料,并对复合材料的热膨胀特性、 力学性能和微观结构进行了测试与表征。

1 实验原料与方法

### 1.1 实验原料

聚硅硼氮烷由中科院化学所提供,采用共胺解 工艺制成,为淡黄色固体。聚硅硼氮烷可溶于有机 溶剂甲苯和苯,实验中所使用的苯为分析纯试剂。 SiBN 纤维由国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合 材料国防科技重点实验室提供,SiBN 纤维织物由 天津工业大学纺织学院编织。图 1 为 SiBN 纤维及 纤维织物。



Fig. 1 SiBN fibers and fiber fabric

#### 1.2 SiBN 纤维增强 SiBN 复合材料的制备

以聚硅硼氮烷为 SiBN 陶瓷先驱体, SiBN 连续 纤维为增强体,利用先驱体浸渍-裂解法制备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料。先驱体浸渍-裂解 法制备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的工艺 过程如图 2 所示。工艺过程包括纤维织物的编织、 先驱体浸渍液的制备及其对纤维织物的浸渍、先驱 体在纤维织物中的原位交联固化、先驱体高温裂解 和重复先驱体浸渍-裂解的材料致密化这 5 个过程。

实验中,首先用丙酮反复浸泡清洗 SiBN 纤维织物,洗掉可能附着的杂质体(主要是有机胶),然后干燥备用。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的苯溶液充分浸渍 SiBN 纤维织物,再彻底干燥除去溶剂苯;然后将纤维



#### 图 2 先驱体浸渍-裂解法制备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的工艺过程

Fig. 2 Technological process of precursor impregnationpyrolysis method for preparation of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites

浸渍板置于密闭容器中,在一定氮气压力下升温至 300~400 ℃保温1h,使纤维织物中浸渍的聚硅硼氮 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,高温裂解气氛为高纯 氨气(99.999%),升温速率为3℃/min,升至600或 900℃后保温1h,自然冷却降温,得到SiBN 纤维增 强SiBN 陶瓷基复合材料。由于裂解过程中小分子逸 出形成气孔及基体裂解引起收缩,因此,使用该工艺 制备材料时需多次实施浸渍-裂解过程才能实现材料 的致密化<sup>[4-7]</sup>。笔者制备的SiBN 纤维增强SiBN 陶瓷 基复合材料经聚硅硼氮烷先驱体的苯溶液重复浸渍-裂解过程的次数为6次。

#### 1.3 样品的表征

采用热失重法分析材料的陶瓷产率。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 (SEM)观察样品表面和断口形貌;利用 WDW3020 型电子万能实验机测试样品的三点弯曲强度以及弹 性模量,跨距为 30 mm,跨高比不小于 10,加载速 率为 0.5 mm/min,取 7 根试样的平均强度值作为 实验结果。利用 IPT04105C型工业 CT 无损检测 仪对复合材料样品进行无损检测。

- 2 结果与讨论
- 2.1 材料形貌及裂解产物

图 3 为 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料

的形貌。表 1 为 900 ℃氨气气氛下聚硅硼氮烷先驱 体的裂解产物。可见,聚硅硼氮烷先驱体在 900 ℃ 氨气气氛下裂解的陶瓷产率不小于 60wt%,产物 密度为 2. 39 g/cm<sup>3</sup>,经元素分析其经验化学式为 Si<sub>1.2</sub>B<sub>1.24</sub>N<sub>2.83</sub>C<sub>0.022</sub>O<sub>0.41</sub>,裂解产物中含有微量杂质 (碳和氧),主要成分为 SiBN。因此,复合材料基体 的主要成分为 SiBN。

图 4 为 900 ℃氨气气氛下聚硅硼氮烷先驱体裂 解产物的 XRD 谱图。结合表 1 分析可知,聚硅硼 氮烷先驱体的裂解产物主要为无定形态无机物 SiBN。

表 1 900 ℃ 氨气气氛下聚硅硼氮烷先驱体的裂解产物 Table 1 Pyrolysis productions of polyborosilazane precursor





图 3 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的形貌 Fig. 3 Morphology of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites





## 复合材料学报

2.2 热膨胀系数

图 5 为 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料 的热膨胀系数,基准温度为 24.9 C,  $L_0$  为试样初 始长度,dL为试样在升温过程中的长度变化量。 可见, SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的热膨 胀系数最小为 0.15×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>。在室温到 200 ℃ 范围内, SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的热 膨胀系数变化较小,基本呈直线。引起这一现象的 原因为:由于先驱体浸渍-裂解工艺的特点,受浸渍 和裂解收缩的影响,在材料中不可避免地会留下部 分孔隙和微裂纹, 而孔隙和微裂纹在复合材料受热 初始阶段会吸收一部分膨胀量;在200~800℃范围 内,SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的平均热 膨胀系数逐渐增大,变化与绝大多数材料的实验结 果相一致,这是由于热膨胀系数与材料的热振动密 切相关,随着温度的升高,材料热振动增强,从而 导致热膨胀系数增加;在800℃以上的较高温度阶 段,随着温度升高,复合材料的热膨胀系数降低较 快,且热膨胀系数与温度几乎呈线性关系;当温度 升高到 944 ℃时, 热膨胀系数降为负值, 说明 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料发生了收缩,这是 因为 900 ℃高温裂解的复合材料样品基本为无定形 态(如图4所示),高温时易发生熔融收缩现象。





## 2.3 力学性能及断裂模式

表 2 为 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料 的力学性能。由结果分析可见:常温下,材料经 向、纬向的弯曲强度值相差不大,纬向值略高于径 向值;当测试温度为 1 250 ℃时,复合材料的纬向 弯曲强度值(61.98 MPa)明显高于经向弯曲强度值

• 487 •

表 2 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的力学性能 Table 2 Mechanical properties of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites

| Temperature/<br>℃ | Direction | Bending<br>strength/MPa | Elastic<br>modulus/MPa |
|-------------------|-----------|-------------------------|------------------------|
| 25                | Warp      | 54.84 $\pm$ 0.2         | $27.59 \pm 0.3$        |
|                   | Weft      | $62.84 \pm 0.2$         | 31.10±0.3              |
| 1 250             | Warp      | 27.11±0.2               | 7.47±0.3               |
|                   | Weft      | $61.98 \pm 0.2$         | 14.64±0.3              |

(27.11 MPa); 与常温结果比较, 经向、纬向弯曲 强度和弹性模量值均较常温时有所降低, 且经向弯 曲强度值降低较为明显, 由常温时的 54.84 MPa 降 为 27.11 MPa。

表 3 为 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料 与石英纤维增强陶瓷基复合材料的性能对比。可 见, SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料及石英纤 维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的密度分别为 1.48 g/cm<sup>3</sup> 和 1.42 g/cm<sup>3</sup>,弯曲强度分别为 88.52 MPa 和 106.42 MPa,拉伸强度分别为 6.6 MPa和30.2 MPa。虽然密度很接近,但两者的 力学性能有明显的差距。

由表 3 可知,石英纤维增强 SiBN 陶瓷基复合 材料的力学性能优于 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基 复合材料的。然而,由纤维耐温特性可知,石英纤 维在高温下(大于 900 ℃时)易析晶<sup>[1]</sup>,明显限制了 复合材料的制备温度及其高温性能<sup>[8+9]</sup>,而 SiBN 纤 维在 1 800 ℃的非氧化气氛和 1 500 ℃的空气中能 长时间 100%地保持常温时的强度<sup>[10-11]</sup>,这一特性 可大幅提高复合材料的制备温度及其高温性能。

图 6 为 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料 和石英纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的载荷 一位移 曲线。两复合材料的基体相同(均为 SiBN),增强 纤维分别为 SiBN 纤维和石英纤维。由图 6(a)可以 看出,随着位移的增加,载荷基本呈线性变化,直 至最大载荷处出现突然下降,SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的断裂模式呈现明显的脆性断裂特 征;由图 6(b)可以看出,石英纤维增强 SiBN 陶瓷 基复合材料具有类似金属的断裂行为,呈金属断裂 行为的石英纤维增强的 SiBN 复合材料对裂纹不敏 感,加载过程中不会发生灾难性损毁。可见,纤维 对复合材料性能影响显著,造成 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料和石英纤维增强 SiBN 陶瓷 基复合材料力学性能差距的原因可能是所使用的 SiBN 纤维性能还有待进一步提高。

表 3 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料与石英纤维增强陶瓷基复合材料的性能对比 Table 3 Performance comparison of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites and



quartz fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites

## 2.4 微观结构

图 7 和图 8 分别为 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷 基复合材料断面的 SEM 照片以及复合材料的显 微 CT 结果。由图 7(a)及图 8 可知,复合材料的 结构不够致密,结构内部存在较多裂纹以及明显 的孔隙;从图7(b)和图7(c)中可以看出,样品断



(a) Full view of cross-section



(b) Fracture morphology of fibers



(c) Combination of fibers and matrix

图 7 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料断面的 SEM 照片

Fig. 7 Cross-sectional SEM photographs of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites

面平整,纤维与基体界面清晰可见,单丝纤维之 间充满陶瓷基体,无纤维拔出,几乎不存在空隙; 由图 7(c)可以看出,断口大致呈阶梯状,但是起 伏平缓,所有纤维断面几乎在同一个平面上,呈



(a) Cross-sectional image



(b) Internal pore size measurement



<sup>(</sup>c) Three-dimensional image of pore distribution

图 8 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的显微 CT 结果 Fig. 8 Micro-CT results of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites 现脆性断裂的特征,这与其载荷-位移曲线的特征 相符。

对于先驱体转化法制备陶瓷基复合材料而言, 除纤维的影响外,致密度与界面也是影响材料性能 的两个关键因素<sup>[12-13]</sup>。对于本研究体系,纤维与基 体之间不可避免地存在一定的界面化学反应,导致 界面结合较强。纤维与基体界面结合过强容易造成 纤维受损,且基体内部裂纹扩展至界面时,不能产 生裂纹的转向和分支,而是顺着裂纹扩展方向穿过 纤维断裂,致使纤维增强作用无法发挥,发生脆性 断裂,从而降低复合材料的力学性能。

综合以上分析可知,目前导致 SiBN 纤维增强 复合材料性能较差的原因除了 SiBN 纤维本身性能 有待改善外,基体与纤维之间的界面反应导致基体 与纤维之间的结合力过强也是其主要原因之一。但 纤维增强材料界面结合也不宜过弱,否则载荷不能 有效地从基体传递给纤维。因此,界面问题成为了 先驱体转化法制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的 核心问题与研究热点,下一步工作的重点之一是对 复合材料的界面进行优化设计,对纤维表面进行处 理,调整界面结合力从而制备高性能复合材料。

3 结 论

利用先驱体浸渍-裂解法制备了 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料,研究发现:

(1)聚硅硼氮烷先驱体于 900 ℃氨气气氛下的 裂解产物主要为无定形态无机物 SiBN。

(2) 常温下, SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合 材料经向、纬向的弯曲强度值相差不大,纬向值略 高于经向值;当测试温度为 1 250 ℃时,经向、纬向 的弯曲强度和弹性模量值均较常温时有所降低,且 经向弯曲强度值的降低较为明显,由常温(25 ℃) 时的 54.84 MPa 降低至 27.11 MPa。

(3)由于连续 SiBN 陶瓷纤维正处于研发阶段, 纤维力学性能有待改善,导致 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料呈现明显的脆性断裂特征。

(4) SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的弯曲强度和拉伸强度分别为 88.52 MPa 和 6.6 MPa。

## 参考文献:

[1] Zou C R, Zhang C R, Xiao Y D, et al. Progress and prospect of high performance wave-transparent ceramic fibers[J]. Bulletin of the Chinese Ceramics Society, 2013, 32(2): 274-279 (in Chinese).

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] Wang D, Liu Y S, Cheng L F, et al. Nitride high temperature radome material and its application progress[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2008(3): 70-73 (in Chinese).

王东,刘永胜,成来飞,等.氮化物高温透波材料及其应用研究进展[J].航空制造技术,2008(3):70-73.

[3] Wang X Z. Preparation of SiBN using waves of ceramic fiber[D]. Hunan: National University of Defense Technology, 2008 (in Chinese).

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.

- [4] Nakano K, Kamiya A, Nishino Y, et al. Fabrication and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced silicon carbide and silicon nitride composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(10): 2811-2814.
- [5] Haug T, Knale H, Ehrmann U. Processing, properties and structure development of polymer-derived fiber-reinforced SiC
   [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1989, 72(2): 104-110.
- [6] Sheppard L M. Progress in composites processing[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1990, 69(4): 666-673.
- [7] Boisvert R P, Diefendorf R J. Polymeric precursor SiC matrix composites [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2009, 9(7-8): 873-880.
- [8] Li B, Zhang C R, Cao F, et al. Effects of curing atmospheric pressure on properties of silica fibre reinforced silicon-boron nitride matrix composites derived from precursor infiltration and pyrolysis[J]. Materials Science and Technology, 2007, 22(2): 81-84.
- [9] Qi G J, Zhang C R, Hu H F, et al. Preparation of three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitride composites using perhydropolysilazane as precursor[J]. Materials Letters, 2005, 59(26): 3256-3258
- [10] Jansen M, Jaschke B, Jaschke T. Amorphous multinary ceramics in the Si-B-N-C system[J]. High Performance Non-Oxide Ceramics I: Structure Bond, 2002, 101(2): 137-191.
- [11] Peng Y Q, Han K Q, Zhao X, et al. Research progress of novel high-temperature nitride ceramic fiber[J]. Synthetic Fiber Industry, 2011, 34(4): 39-43 (in Chinese).
  彭雨晴,韩克清,赵曦,等. 新型耐高温氮化物陶瓷纤维研究进展[J]. 合成纤维工业, 2011, 34(4): 39-43.
- [12] Suzuki K, Kume S, Nakano K. Fabrication of three-dimensional carbon fiber-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites by infiltration of slurry and organosilicon polymer[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1998, 106(3): 364-368 (in Japanese).

鈴木一孝,粂正市,中野喜久男.スラリー及び有機ケイ素

ポリマーの含浸による3次元炭素繊維強化 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基複合材 料の作製[J]. 日本セラミックス協会学術論文誌,1998, 106(3):346-348. [13] Hwang L R, Fergus J W, Chen H P, et al. Interface compatibility in ceramic-matrix composites [J]. Composites Science and Technology, 1996, 56(12): 1341-1348.

# Preparation of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites by precursor infiltration-pyrolysis method

YU Juanli<sup>\*1</sup>, LI Sen<sup>2</sup>, LYU Yi<sup>1</sup>, ZHANG Tianxiang<sup>1</sup>, ZHAO Yingmin<sup>1</sup>

 Research Institute of Aerospace Special Materials and Technology, Beijing 100074, China; 2. State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract**: Continuous fiber-reinforced nitride ceramic matrix composites are the main development direction of high-temperature wave-transparent materials, fiber is the pivotal issue which restrict the development of high-temperature wave-transparent composite materials, and SiBN ceramic fibers are a new kind of ceramic fibers which have excellent performances of high temperature resistance, wave transmission and mechanics. Polyborosilazane was used as ceramic precursor, and SiBN continuous fiber was used as reinforcement, SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites were prepared by precursor infiltration-pyrolysis method. The thermal expansion properties, mechanical properties, fracture modes and microstructures of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites were investigated, and the preparation of new high-temperature wave-transparent ceramic matrix composites by precursor infiltration-pyrolysis was explored. The results show that the SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites are 88.52 MPa and 6.6 MPa respectively, which means the mechanical properties of the fiber still needs to be improved. **Keywords**: SiBN fiber; precursor; ceramic matrix composites; infiltration; pyrolysis