

# 空心石英纤维增强氮化物基低介电复合材料的制备及其性能

邹晓蓉<sup>1, 2</sup>, 张长瑞<sup>2</sup>, 王思青<sup>2</sup>, 曹峰<sup>2</sup>,  
李斌<sup>2</sup>, 宋阳曦<sup>2</sup>

(1. 国防科学技术大学 理学院, 长沙 410073 2. 国防科学技术大学 航天与材料工程学院, 长沙 410073)

**摘要:** 以环硼氮烷和全氢聚硅氮烷组成的混杂先驱体为原料, 采用先驱体浸渍-裂解工艺制备了空心石英纤维增强氮化硼-氮化硅混杂基体的复合材料, 研究了裂解温度对复合材料的致密化、力学性能、介电性能和断口显微形貌的影响。结果表明, 当裂解温度从 300℃ 提高到 500℃ 时, 复合材料的密度逐渐增大, 材料的弹性模量随之提高, 而其弯曲强度先增后减。当裂解温度为 400℃ 时, 复合材料表现出最高抗弯强度 (132 MPa), 这源于较小的纤维损伤以及基体和纤维之间良好的界面结合状态。随着裂解温度的提高, 复合材料的介电常数也逐渐增大, 但三种温度下制备的复合材料均具有较低的介电常数 (2.60~3.01) 和较低的损耗角正切值 (小于  $5 \times 10^{-3}$ ), 材料良好的介电性能源于介电性能优异的高纯度空心石英纤维增强相和较低密度的无碳氮化物基体。

**关键词:** 空心石英纤维; 先驱体浸渍-裂解; 复合材料; 裂解温度; 力学性能; 介电性能

**DOI** 10.3969/j.issn.1005-5053.2010.3.009

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2010)01-0038-05

导弹天线罩既是导弹弹体的结构件, 又是雷达制导系统的重要组成部分, 是导弹在高速飞行条件下实现精确制导的重要保证<sup>[1]</sup>。为了提高制导系统的抗电子干扰能力, 发展反辐射、突防电子干扰等高性能导弹弹头, 要求天线罩具有宽频透波特性和需要覆盖一个或者数个波段的频带, 这对天线罩的设计与材料的选择提出了严峻的挑战。为了实现宽频透波, 天线罩的制备可以采用具有极低介电常数的介质材料, 或者在天线罩罩壁形式上采用薄壁结构、夹层结构、多层结构等<sup>[2, 3]</sup>。低马赫数导弹天线罩的应用环境相对温和, 采用有机物制备宽频带天线罩即可满足使用要求, 此种天线罩应用最多, 在罩壁形式上多采用夹层或者多层结构。然而, 有机材料耐热性能差, 高温下裂解形成自由碳, 不能满足高马赫数导弹飞行过程中防热和透波要求; 采用无机材料天线罩可以满足上述要求, 但无机夹层或多层结构天线罩的制备非常困难<sup>[3, 4]</sup>。相对而言, 薄壁结

构陶瓷天线罩的制备在工艺上较易实现。对于薄壁结构的无机罩, 目前尚无相关报道。由于材料的介电性能往往与其强度成反比<sup>[5]</sup>, 因此, 制备薄壁结构耐高温宽频天线罩的关键是研制出介电常数和介电损耗低、同时机械性能又好的陶瓷材料。

近年来, 连续纤维增强陶瓷基复合材料因具有优良的力学性能、耐烧蚀性能以及透波性能等, 成为高温天线罩材料的研究热点<sup>[6]</sup>。石英纤维化学稳定性好、耐烧蚀、抗热震、易于编织且介电性能优异 (介电常数  $\epsilon = 3.78$  损耗角正切  $\tan \delta = 0.0002$  (9.375GHz))<sup>[7]</sup>, 是制备耐高温天线罩重要的增强材料。与实心石英纤维相比, 空心石英纤维增强的陶瓷基复合材料中由于空心 (类似于孔隙) 的存在, 进一步降低了材料的介电常数和介电损耗<sup>[8]</sup>, 从而有望在满足力学性能的情况下, 获得理想的宽频透波性能。

本研究以介电性能优异的空心石英纤维为增强体, 以具有较高力学性能、适宜介电性能和优良耐烧蚀性能的氮化物为基体<sup>[9, 10]</sup>, 制备了高性能空心石英纤维增强氮化物基复合材料 ( $\text{SiO}_2/\text{BN-Si}_3\text{N}_4$ ), 并考察了温度对复合材料致密化行为、力学性能和微观结构以及介电性能的影响。

收稿日期: 2009-06-28 修订日期: 2009-09-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (90916019)

作者简介: 邹晓蓉 (1975—), 女, 讲师, 博士研究生, (E-mail)

xrwsq@2118.cn

## 1 实验方法

### 1.1 原材料

混杂先驱体聚硼硅氮烷为环硼氮烷 (Borazine) 和全氢聚硅氮烷 (Perhydropolysilazane, PHPS) 的混合物, 其裂解产物为 BN 和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 由本实验室合成。参照文献 [11], 利用  $\text{LiBH}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  反应先合成  $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ ; 参照文献 [12], 通过热解  $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$  的方法进一步制得环硼氮烷, 并按照文献 [13] 中的工艺进行提纯; 参照文献 [14], 在吡啶中通过氨解二氯硅烷合成全氢聚硅氮烷。将 PHPS 和提纯后的 Borazine 按照一定的体积比在惰性气氛保护下混合<sup>[15]</sup>, 最后得到均一透明、流动性好、具有一定挥发性的液体, 即为混杂先驱体聚硼硅氮烷。它的陶瓷产率约为 83%。

空心石英纤维由湖北荆州菲利华石英玻璃有限公司生产, 纯度大于 99.3%。复合材料预制件为 2.5 维石英纤维织物, 纤维体积分数约为 30%, 由北京玻璃钢研究设计院编织而成。

### 1.2 复合材料的制备

采用先驱体浸渍裂解法 (precursor infiltration and pyrolysis, PIP) 制备空心石英纤维织物增强氮化物基复合材料, 具体步骤如下: 首先采用真空浸渍法使先驱体浸入预制件中, 然后在惰性气氛保护下交联固化 (100~200℃), 最后在 300~500℃ 下氨气气氛中裂解。反复进行浸渍-裂解以使复合材料达到预期的致密度。

### 1.3 表征

采用质量-体积法测量复合材料的密度。复合材料三点弯曲强度测试在 WDW-100 型电子万能试验机上进行, 试样尺寸 35mm × 4mm × 3mm, 跨距 30mm, 加载速率 0.5mm/min。采用短路波导法进行复合材料介电性能测试, 试样尺寸 15.8mm × 7.9mm × (5~10)mm。以上测试取至少三个试样的平均值作为最后测试结果。采用 Sirion 200 场发射扫描电镜观察复合材料断口形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料的致密化

由于先驱体聚合物裂解时自身发生收缩, 同时还有气体逸出, 在产物内部留下孔隙, 因此需要重复浸渍裂解才能使材料致密化<sup>[16]</sup>。图 1 为不同温度下制备的  $\text{SiO}_2/\text{BN-Si}_3\text{N}_4$  复合材料的密度增长曲

线。可以看出, 随着浸渍裂解循环次数的增加, 复合材料逐渐致密, 密度逐渐增大。其中, 第 1 个循环的密度增长最为明显, 此后则越来越缓慢。这说明聚硼硅氮烷的浸渍效率高, 陶瓷产率高, 所以复合材料增密很快。但随着循环次数的增加, 材料基体中开始出现闭孔并且越来越多, 导致浸渍效率降低, 材料增密变缓。

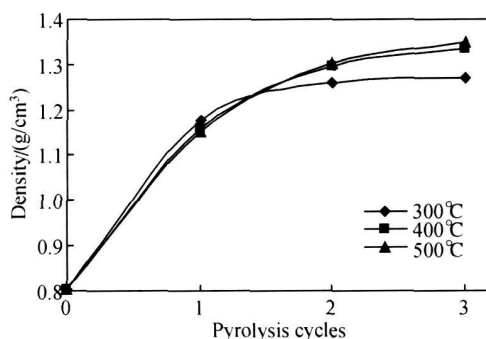


图 1 不同温度下制备的  $\text{SiO}_2/\text{BN-Si}_3\text{N}_4$  复合材料的密度增长曲线

Fig 1 Densification curves of  $\text{SiO}_2/\text{BN-Si}_3\text{N}_4$  composites prepared at different temperatures

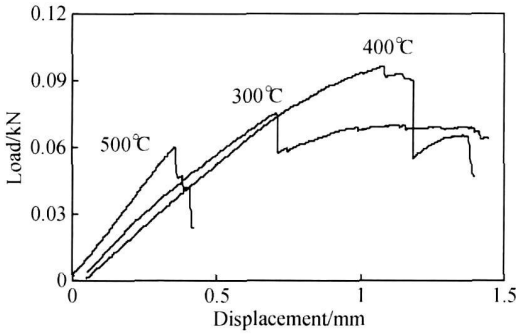
从图 1 还可以看出, 随着裂解温度的提高, 复合材料的密度逐渐增大。但在复合材料的密度增长曲线中, 第 1 个循环之后, 复合材料的密度随裂解温度的上升而下降。这是因为温度越高, 先驱体裂解得越彻底, 在基体内部留下的孔隙也越多, 因而复合材料表现出越低的密度<sup>[17]</sup>。不过, 这给下一轮循环留下了浸渍的空间, 使得更多的先驱体浸入其中, 因此数个循环之后, 较高的裂解温度制备的复合材料的密度更高。

### 2.2 复合材料的力学性能

不同温度下制备的  $\text{SiO}_2/\text{BN-Si}_3\text{N}_4$  复合材料的基本性能列于表 1, 三点弯曲实验的载荷-位移曲线如图 2 所示。可见, 随着裂解温度的提高, 复合材料的弯曲强度先增后减, 弹性模量逐渐增大。由载荷-位移曲线的形状可以看出, 300℃ 和 400℃ 制备的复合材料均具有良好的韧性, 而 500℃ 制备的复合材料表现出明显的脆性断裂特征。图 3 是不同温度下制备的  $\text{SiO}_2/\text{BN-Si}_3\text{N}_4$  复合材料断口的微观形貌照片, 由此可以清晰地观察到复合材料中纤维、基体及其界面状态的变化情况。可以看出, 随着裂解温度的提高, 复合材料的孔隙逐渐减少, 断口纤维拔出逐渐减少, 拔出纤维表面粘附的基体逐渐增多, 纤维与基体界面逐渐模糊, 纤维断口的平整度逐渐提高。这说明随温度的升高, 基体的致密度增大, 纤维和基体的界面结合增强, 纤维所受热损伤加剧。

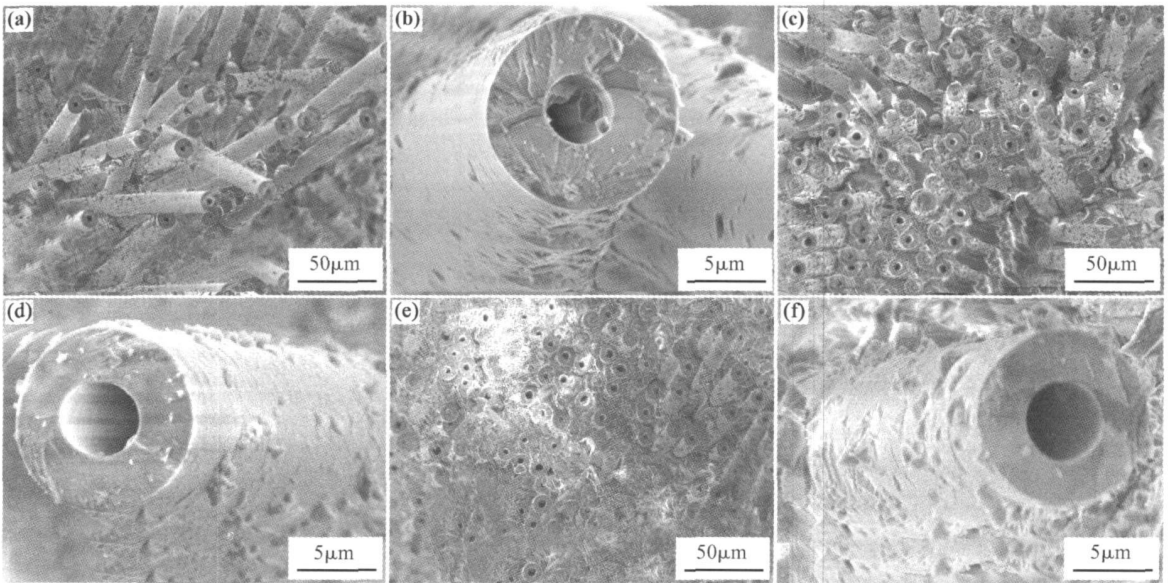
表 1 不同温度下制备的  $\text{SD}_{2f}/\text{BN-Si}_3\text{N}_4$  复合材料的性能Table 1 Properties of  $\text{SD}_{2f}/\text{BN-Si}_3\text{N}_4$  composites prepared at different temperatures

Pyrolysis temperature / $^{\circ}\text{C}$	Density / $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Flexural strength /MPa	Elastic modulus /GPa	Dielectric constant (9.375GHz)	Loss tangent (9.375GHz)
300	1.27	103.5	8.3	2.60	$2.3 \times 10^{-3}$
400	1.33	132.4	8.5	2.78	$1.4 \times 10^{-3}$
500	1.35	61.6	9.2	3.01	$4.5 \times 10^{-3}$

图 2 不同温度下制备的  $\text{SD}_{2f}/\text{BN-Si}_3\text{N}_4$  复合材料的载荷-位移曲线Fig 2 Load displacement curves of  $\text{SD}_{2f}/\text{BN-Si}_3\text{N}_4$  composites prepared at different temperatures

通常,纤维增强陶瓷基复合材料的性能由纤维、基体及其界面的性能决定<sup>[18]</sup>。当裂解温度提高时,一方面,基体的致密度增大,其传递载荷的能力提高,从而提高复合材料的强度;另一方面,温度的升高使石英纤维所受热损伤加剧,影响了纤维的力学性能,从而降低复合材料的强度;此外,当纤维与基

体界面结合强度适中时,在复合材料的加载过程中,可以使载荷有效地从基体传递到纤维之中,更限度地发挥纤维增强增韧的效果,但是,过强的界面结合则不利于裂纹的偏转,这使得裂纹很容易从基体扩展到纤维之中,造成纤维的断裂,使复合材料发生脆性破坏。复合材料最终的力学性能取决于上述几方面因素的综合<sup>[9,19]</sup>。因此,300 $^{\circ}\text{C}$ 裂解制备的复合材料虽然密度最低,纤维和基体的界面结合较弱,但由于此时的石英纤维所受热损伤最小,仍处于良好的状态,因而复合材料表现出较高的弯曲强度。而400 $^{\circ}\text{C}$ 制备的复合材料,由于基体进一步致密化以及基体与纤维之间结合更加紧密所引起的强度增加超过了纤维损伤对材料强度的弱化,因而具有更高的弯曲强度。当温度提高到500 $^{\circ}\text{C}$ 时,虽然复合材料的密度仍有增加,但是因为此时纤维损伤已较为严重,且纤维与基体界面结合过强,从而导致强度明显下降。此外,随着温度的升高,由先驱体转化的氮化物的陶瓷化程度更高,更加强韧,所以,所制备的复合材料的弹性模量也更高。

图 3 不同温度下制备的  $\text{SD}_{2f}/\text{BN-Si}_3\text{N}_4$  复合材料断口的微观形貌Fig 3 SEM photographs of fracture surfaces of the  $\text{SD}_{2f}/\text{BN-Si}_3\text{N}_4$  composites prepared at different temperatures (a) (b) 300 $^{\circ}\text{C}$ ; (c) (d) 400 $^{\circ}\text{C}$ ; (e) (f) 500 $^{\circ}\text{C}$

### 2.3 复合材料的介电性能

介电性能是评价透波材料性能最重要的指标,通常包括介电常数  $\epsilon$  和损耗角正切  $\text{tg}\delta$  两个参数。一般情况下,在 0.3~300GHz 频率范围内,透波材料的适宜  $\epsilon$  值为 1~4,  $\text{tg}\delta$  为  $10^{-1} \sim 10^{-3}$  数量级,这样才能获得较理想的透波性能和较小的插入损失<sup>[20]</sup>。

根据 Lichtenecker 对数混合定律<sup>[21,22]</sup>,复合材料的介电性能与各组成相之间存在如下关系:

$$\ln Y = \sum X_i \ln Y_i \quad (1)$$

其中  $Y$  为复合材料的介电性能参数 ( $\epsilon, \text{tg}\delta$ ),  $X_i$  和  $Y_i$  分别为材料中第  $i$  相的体积分数和介电性能参数。可见  $\text{SiO}_2/\text{BN}-\text{Si}_3\text{N}_4$  复合材料的介电性能主要由石英纤维和氮化物基体的介电性能和含量以及孔隙率所决定。从表 1 可以看出,随着裂解温度的提高,复合材料的密度增加,即氮化物基体的含量增大,孔隙率减小,材料的介电常数逐渐增大,但三种温度下制备的复合材料均具有较低的介电常数 (2.60~3.01) 和较低的损耗角正切值 (均小于  $5 \times 10^{-3}$ )。这是因为: (1) 原材料中高纯空心石英纤维介电性能优异,以其作为增强体,使制备的复合材料介电常数和介电损耗大大降低; (2) 氮化物基体的介电性能优良,且纯度高不含碳,减少了碳的存在对介电性能的影响<sup>[23]</sup>; (3) PIP 工艺中,裂解温度较低,浸渍裂解循环次数 3 次,使制备的复合材料具有足够的强度和适宜的致密度,由于氮化物基体中仍然有一些先驱体裂解收缩及逸出气体所留下的孔隙<sup>[24]</sup>,从而进一步降低了复合材料的介电常数。

采用电磁波透射与反射理论,参考文献 [25] 中单层结构平板材料透波率的计算方法对本文 400°C 制备的材料电性能进行理论计算。计算结果为,当材料厚度为 5mm 时,材料在 8~17GHz 频段范围内的平均透波率约为 75%。

### 3 结论

(1) 以环硼氮烷和全氢聚硅氮烷组成的混杂先驱体为原料,通过 PIP 工艺可在较短周期内、较低温度下制备出介电性能优异且力学性能良好的空心石英纤维增强氮化物基复合材料。该材料有望实现宽频透波性能。

(2) 随着裂解温度的提高,复合材料的密度逐渐增大,材料的弹性模量随之提高,而其弯曲强度先增后减。当裂解温度为 400°C 时,复合材料表现出最高抗弯强度 (132.4MPa)。材料良好的力学性能

源于较小的纤维损伤、基体和纤维之间良好的界面结合状态。

(3) 随着裂解温度的提高,复合材料的介电常数逐渐增大,但不同温度下制备的复合材料均具有较低的介电常数 (2.60~3.01) 和较低的损耗角正切值 (均小于  $5 \times 10^{-3}$ )。材料良好的介电性能源于介电性能优异的高纯度空心石英纤维增强相和较低密度的无碳氮化物基体。

### 参考文献:

- [1] 李斌,张长瑞,曹峰,等. 高超音速导弹天线罩设计与制备中的关键问题分析 [J]. 科技导报, 2006, 24(8): 28-31
- [2] 姜勇刚,张长瑞,曹峰,等. 宽频天线罩结构设计及制备工艺进展 [J]. 材料导报, 2006, 20(8): 1-4
- [3] 雷景轩,施志伟,胡伟,等. 高温宽频带陶瓷导弹天线罩研究进展 [J]. 陶瓷学报, 2007, 28(2): 144-149
- [4] 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
- [5] 彭望泽. 防空导弹天线罩 [M]. 北京: 宇航出版社, 1993: 17
- [6] 姜勇刚,张长瑞,曹峰,等. 氮化物陶瓷基复合材料烧蚀透波性能研究 [J]. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2007, 37(5): 661-666
- [7] 姜勇刚,张长瑞,曹峰,等. 高超音速导弹天线罩透波材料研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(3): 500-505
- [8] WALTON JR J D. Reaction sintered silicon nitride for high temperature radome application [J]. Am. Ceram. Soc. Bull, 1974, 53(3): 255-258
- [9] 齐共金,张长瑞,胡海峰,等. 全氢聚硅氮烷浸渍裂解法制备高性能 3D  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  复合材料 [J]. 中国科学 E 辑: 工程科学 材料科学, 2005, 35(11): 1121-1126
- [10] 姜勇刚,张长瑞,曹峰,等. 石英纤维织物增强氮化物陶瓷基复合材料的性能 [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(5): 537-545
- [11] SHORE S G, PARRY R W. The Crystalline Compound Ammonia Borane,  $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$  [J]. J Am Chem Soc, 1955, 77: 6084-6085
- [12] HOUGH W V, GUILBERT C R, HEFFERAN G T. Method for the Synthesis of Borazine [P]. US Patent 4150097, 1979
- [13] WIDEMAN T, SNEDDON L G. Convenient Procedures for the Laboratory Preparation of Borazine [J]. Inorg Chem, 1995, 34(4): 1002-1003

- [14] ISODA T, KAYA H, NISHII H, *et al*. Perhydropolysilazane precursors to silicon nitrile ceramics [J]. *J Inorganomet Polym*, 1992, 2(1): 151-160
- [15] SU K, REMSEN E E, ZANK G A, *et al*. Synthesis, characterization, and ceramic conversion reactions of borazine-modified hydridopolysilazanes: new polymeric precursors to SNCB ceramic composites [J]. *Chem Mater*, 1993, 5: 547-556
- [16] QI G J, ZHANG C R, HU H F, *et al*. Preparation of three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitrile composite using perhydropolysilazane as precursor [J]. *Mater Lett*, 2005, 59(26): 3256-3258
- [17] 李斌. 氮化物陶瓷基耐烧蚀、透波复合材料的制备与性能研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2007: 72
- [18] 齐共金, 张长瑞, 胡海峰. 两种先驱体低温裂解制备石英纤维增强氮化硅复合材料 [J]. *复合材料学报*, 2006, 23(5): 107-110
- [19] 李斌, 张长瑞, 曹峰, 等. 两种碳纤维增强  $C_f/BN-Si_3N_4$  复合材料性能对比 [J]. *材料工程*, 2008, (2): 35-39
- [20] 全毅, 周馨我. 微波透波材料的研究进展 [J]. *材料导报*, 1997, 11(3): 1-5
- [21] GONCHARENKO A V, LOZOVSKIY Z, VENGER E F. Lichtenecker's equation: applicability and limitations [J]. *Opt Commun*, 2000, 174: 19-32
- [22] REGALADO C M. A physical interpretation of logarithmic TDR calibration equations of volcanic soils and their solid fraction permeability based on Lichtenecker's mixing formula [J]. *Geoderma*, 2004, 123: 41-50
- [23] JIANG Y G, ZHANG C R, CAO F, *et al*. Fabrication of High Performance  $SiO_2/Si_3N_4-BN$  Composites for High temperature Application [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2007, 9(1-2): 114-116
- [24] 李斌, 张长瑞, 曹峰, 等. 混杂聚硼硅氮烷的陶瓷化过程研究 [J]. *无机材料学报*, 2008, 23(2): 229-232
- [25] 杜耀惟. 天线罩电信设计方法 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1993: 64-65

## Fabrication and Properties of Hollow Silica Fiber Reinforced Nitride Composites of Low Dielectric

ZOU Xiaorong<sup>1,2</sup>, ZHANG Changru<sup>1</sup>, WANG Siqing<sup>2</sup>, CAO Feng<sup>2</sup>, LIBin<sup>2</sup>, SONG Yangxi<sup>2</sup>

(1. College of Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2. College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract** Hollow silica fiber reinforced  $BN-Si_3N_4$  matrix composites were fabricated by repeated infiltration and pyrolysis using a hybrid precursor containing borazine and perhydropolysilazane, and the effects of temperature on the densification behavior, mechanical properties, dielectric properties and microstructures of the composites were investigated. The results show that with the increase of the pyrolysis temperature from 300°C to 500°C, the density of the composites increases, the elastic modulus increases accordingly, but the flexural strength shows a maximum value followed by an obvious decrease. The composite prepared at 400°C exhibits a maximum flexural strength of 132 MPa, which results from the good state of the silica fibers and controlled fiber/matrix interfacial microstructures. The dielectric constant also increases with the increase of temperature, but the dielectric properties of the composites prepared at three different temperatures are all good, with low dielectric constants of 2.60~3.01, and low loss angle tangent values below  $5 \times 10^{-3}$ , which results from the high purity hollow silica fiber of the excellent dielectric properties and low density non-carbon nitride matrix.

**Key words** hollow silica fiber; precursor infiltration and pyrolysis; composites; pyrolysis temperature; mechanical properties; dielectric properties