

BN 纤维束增强氮化物复合材料的制备与性能

李建平¹, 成来飞¹, 叶 昉¹, 程赞粼¹, 刘永胜¹, 张铭霞²

(1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2. 山东工业陶瓷设计研究院, 山东 淄博 255031)

摘 要: 采用低压化学气相沉积/渗透法 (LPCVD/CVI) 制备了 BN_f/BN、BN_f/SiBN 和 BN_f/Si₃N₄ 纤维束复合材料, 研究了 BN 纤维束及 3 种纤维束复合材料的微结构、拉伸性能和介电性能。结果显示, BN 纤维是由晶化程度较低的 *h*-BN 组成, 其相结构在制备温度下 (650~800 °C) 未发生变化。纤维的表面存在大量 50~500 nm 的微孔缺陷。800 °C 处理后纤维束的平均抗拉伸强度为 94 MPa。BN_f/BN、BN_f/SiBN 以及 BN_f/Si₃N₄ 抗拉伸强度依次降低, 平均值分别为 68.8, 30.6, 26.2 MPa, 断裂模式均为脆性断裂。原因在于: 纤维损伤随制备温度升高而加剧; 纤维/基体模量失配, 纤维不能有效承载; 界面结合强度过高, 裂纹不能有效偏转。3 种纤维束复合材料的介电常数实部 $\epsilon' < 3.0$, 介电损耗 $\tan\delta < 0.04$, 电磁透波性能良好, 其中 BN_f/BN 复合材料具有最佳的综合性能。

关键词: 化学气相渗透; BN 纤维; 氮化物陶瓷基复合材料; 力学性能; 介电性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2901-08

高速飞行器天线罩材料应具有一定的强度、硬度、轻质、耐烧蚀、抗热震、抗雨蚀和可加工性, 以及低介电常数 (ϵ') 和损耗 ($\tan\delta$) 等特性^[1-3]。透波陶瓷材料因其高熔点、良好的高温力学性能和优异的透波性能等广泛用于天线罩的制备, 包括氧化铝 (Al₂O₃)、熔石英 (SCFS)、氮化铝 (AlN)、氮化硼 (BN) 和氮化硅 (Si₃N₄) 等单相或复相陶瓷^[4-6]。其中, Si₃N₄ 陶瓷综合性能优异, 较高的介电常数 (5.6~8.2^[7, 8]) 可通过引入孔隙^[3, 9]和低介电常数的第二相陶瓷 (BN-Si₃N₄、SiO₂-Si₃N₄ 等)^[2, 7, 10, 11]来降低; 其韧性低可通过引入连续纤维制成陶瓷基复合材料 (CFCC) 得到改善^[12, 13]。纤维增强陶瓷基透波型复合材料在高温透波领域具有很好的应用前景。

BN 纤维具有低介电常数 (5.16) 和低介电损耗 (0.0002), 优异的热稳定性、抗热震、耐烧蚀等性能^[14-17], 是透波型陶瓷基复合材料的理想增强体。*h*-BN 因其层状晶体结构, 层间结合力弱, 是陶瓷基复合材料的理想界面材料。目前研究 BN 纤维增强氮化物陶瓷基复合材料的工艺有可控离子渗入技术 (PIP)^[18, 19], 烧结 (sinter)^[17, 20]和化学气相渗透 (CVI)^[21]。李端^[18]采用 PIP 法制备 BN_f/BN 复合材料, 密度 1.60 g/cm³, 开气孔率 4.66%, 抗弯曲强度、模量和断裂韧性分别为 53.8 MPa、20.8 GPa 和

6.88 MPa·m^{1/2}, 介电常数和损耗分别为 3.07 和 0.0044。陈明伟^[22]采用 PIP 法制备了 BN_f/BN 复合材料, 介电常数和损耗的范围分别为 3.50~3.70 和 0.0013~0.0085。Xu 等^[19]采用 PIP 法制备 BN_f/Si₃N₄ 复合材料, 密度为 1.5 g·cm⁻³, 先驱体 PHPS 与纤维发生强界面反应, 纤维未起到增强作用, 抗弯曲强度仅为 39.6 MPa。郭景坤等^[20]采用反应烧结法制备 BN_f/Si₃N₄, 密度为 2.0~2.4 g·cm⁻³, 抗弯曲强度为 41~127 MPa, 介电常数和损耗分别为 3.96 和 0.0067。王开宇^[17]用烧结法制备 BN_f/Si₃N₄, 发现 BN 纤维使得复合材料的强度有所下降, 但介电性能明显改善, 断裂韧性明显提高。Z. F. Chen^[21]等采用 CVI 法制备 3D BN_f/Si₃N₄, 表征了其微结构, 分析 Si₃N₄ 基体的无定型形貌及其 S-K 生长机制。相较于 PIP 和烧结工艺, CVI 法具有对纤维损伤少, 不发生收缩, 可控性好, 制备温度低, 制备产物成分可设计性强等优势。

纤维束复合材料 (mini 复合材料) 是复合材料的基本单元, 对其结构与力学行为的研究是设计和发展非氧化物陶瓷基复合材料的有效方法^[13]。本实验采用 CVI 工艺制备 BN 纤维束增强氮化物陶瓷基复合材料, 以 BN 为界面, BN、SiBN、Si₃N₄ 3 种陶瓷做基体, 研究复合材料的微结构、力学性能和介

收稿日期: 2017-09-07

基金项目: 国家自然科学基金 (51472201, 51602258)

作者简介: 李建平, 男, 1987 年生, 博士生, 西北工业大学超高温结构复合材料国家级重点实验室, 陕西 西安 710072, E-mail: ijianping@163.com

电性能，分析影响力学和介电性能的影响因素，探索其作为结构透波材料的可能性。

1 实 验

BN 纤维由山东工业陶瓷设计研究院研制，每束 1000 根，单丝直径 7~8 μm ，密度 1.76 g/cm^3 。首先将缠绕 BN 纤维束的纤维框悬挂于沉积炉内；然后，采用表 1 的 CVI 工艺依次制备 BN 界面和 BN、SiBN、 Si_3N_4 3 种基体，获得 BN_f/BN 、 BN_f/SiBN 、 $\text{BN}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ 3 种纤维束复合材料。将 BN 纤维束在沉积炉中进行制备温度等效条件热处理，热处理温度为 650 和 800 $^{\circ}\text{C}$ ，时间 2 h，真空。原始纤维束记为 AS (as-received)，热处理后的纤维束分别记为 HT650 和 HT800。此外，采用热压炉对纤维进行 1600 $^{\circ}\text{C}$ 的热处理，常压， N_2 气氛，保温时间 2 h。将 BN 纤维束研磨成粉进行物相组成分析。将 BN 纤维束或者 mini 复合材料制成长度 70 mm 的拉伸试样进行拉伸强度测试。将 BN 纤维束和纤维束复合材料用环氧树脂固化，制得介电试样，尺寸 22.86 mm $\times$ 10.16 mm。

微观形貌观察采用扫描电子显微镜 (SEM, S-4700, Hitachi, Tokyo, Japan)。元素组成分析采用能谱仪 (EDS, Genesis XM2, EDAX, Mahwah, New Jersey)。C 元素含量的分析采用碳硫分析仪 (EMIA-320W, Horiba, Japan)，精度 $\text{RSD}\leq 0.5\%$ 。物相组成分析采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8-Advance, Bruker, Karlsruhe Germany)，Cu $\text{K}\alpha 1$ ，管电压 40 kV，管电流为 100 mA，波长 $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ ，扫描速率为 4 $^{\circ}/\text{min}$ ，步长为 0.02 $^{\circ}$ ，扫描范围 10 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$ 。拉伸强度测试参照美国标准 ASTM D3379-75 进行室温拉伸性能测试，采用 Instron 3345 型 (Instron Ltd., High Wycombe, England) 电子万能试验机进行拉伸试验，加载速度为 0.2 mm/min，标距为 50 mm。介电常数测量采用波导法测量，使用矢量网络分析仪 (VNA, MS4644A, Anritsu, Atsugi, Japan) 测试，测试频段为 X-band (8.2~12.4 GHz)。

2 结果与讨论

2.1 BN 纤维束的微结构与性能

表 1 沉积工艺参数

Table 1 Deposition parameters								
Matrix	$T/^{\circ}\text{C}$	P/kPa	t/h	BCl_3	NH_3	H_2	Ar	SiCl_4
				Flow/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$				
BN	650		18	20	60	100	100	0
SiBN	800	1	12	10	60	100	100	100
Si_3N_4	800		80	0	60	100	100	100

2.1.1 微结构

原始 BN 纤维束的微观形貌及表面元素 (图 1) 显示纤维表面和纤维之间存在大量胶状粘结物，分布不均，EDS 分析 (图 1、表 2) 显示纤维表面元素除 B、N 元素外，还含有 C、O、Si 3 种元素，纤维之间的粘结物的 C、O 和 Si 含量较多。据此推测，BN 纤维表面存在一层有机硅树脂涂层，由 C、O 和 Si 3 种元素组成，起到束缚纤维和抗吸潮的作用。

图 2 为制备温度等效条件热处理后 BN 纤维表面的微观形貌。经过热处理后，纤维表面的有机胶层消失，表面残留一些固体颗粒。在放大的形貌图 (图 2b、2d) 中观察到 BN 纤维表面存在大量细小的微孔，尺寸在 50~500 nm，分布不均，会影响纤维的力学和介电性能，这些微观缺陷可能是由 BN 纤维的制备工艺造成的。

表 2 是制备温度等效条件热处理对 BN 纤维的表面元素含量的影响。650 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后 BN 纤维表面 Si、C 元素消失，O 元素含量下降，说明热处理过程中纤维表面的有机防护涂层被分解，对比可推断出原始 BN 纤维上的防护涂层的主要元素组成为 C、Si 和 O，残留颗粒推测是 B_2O_3 。由于能谱仪分析深度为几个微米，属于局部分分析方法，采用 C-S 联测仪对 BN 纤维的 C 含量进行分析。原始 BN 纤维 C 含

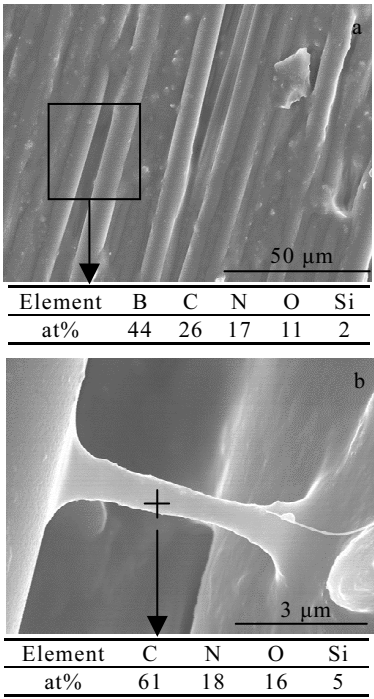


图 1 原始 BN 纤维束微观形貌及成分分析
Fig.1 Surface microstructure and elemental composition: (a) BN fiber bundle and (b) binder between fibers

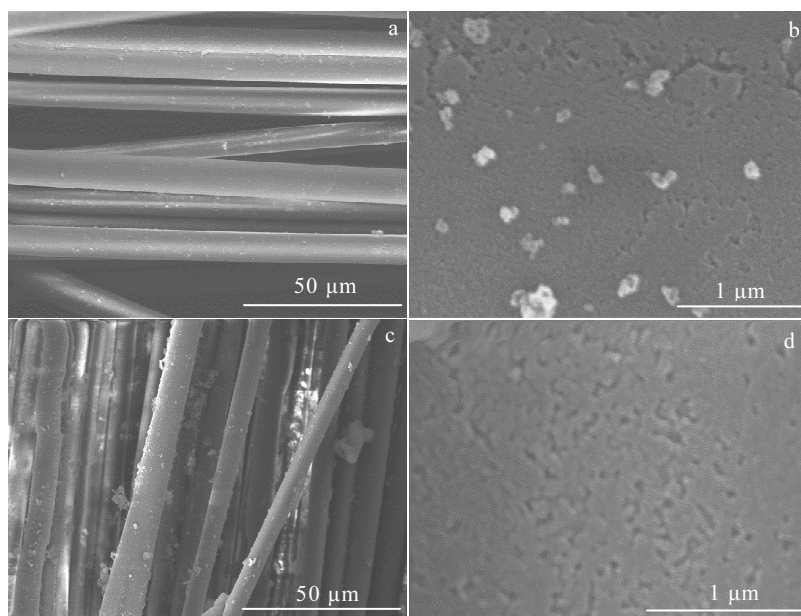


图 2 热处理后 BN 纤维的微观形貌

Fig.2 Surface microstructure of BN fiber bundle after heat treatment: (a, b) 650 °C and (c, d) 800 °C

表 2 热处理对 BN 纤维表面元素含量的影响

Table 2 Effect of heat treatment on the surface elemental contents of BN fiber (at%)

BN fiber bundle	B	C	N	O	Si
AS	42.52	25.83	16.68	12.17	2.81
HT650	68.34	0	25.53	6.13	0
HT800	67.75	0	16.18	14.77	1.30

量 16.18% (质量分数), 热处理后 C 含量降为 0.3% 以下, 表明表面胶层经过热处理后被分解。

原始和不同温度热处理后的 BN 纤维的 XRD 谱图如图 3 所示。根据 Scherrer 公式计算晶粒尺寸:

$$D = k\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (1)$$

其中, D 为晶粒尺寸, λ 是 X 射线波长, β 是衍射峰的加宽, θ 是半衍射角。 $\beta = B - b$, B 是样品的衍射峰宽 (FWHM), b 则是仪器宽度。 k 是一个参数, 采用半高宽时取 0.89。原始纤维在 (002) 晶面 ($2\theta = 26.749^\circ$) 附近的衍射峰较宽, 计算得到晶粒尺寸约 1.4410 nm, 说明纤维是由纳米尺度的 h -BN 晶粒组成, 晶化程度较低。对 BN 纤维进行真空 650、800 °C 和 N_2 气氛 1600 °C 热处理后, 衍射谱也只存在 h -BN。真空 650 和 800 °C 的制备温度等效条件下, 衍射峰的强度和宽度没有发生明显变化, 相组成和相结构未改变; 在 N_2 气氛中 1600 °C 热处理 2 h 后, 衍射峰的强度增大, 峰变窄, 说明 BN 纤维中晶粒晶化程度提高, 晶粒增大。

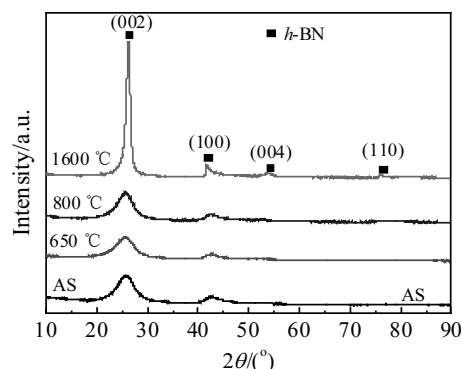


图 3 BN 纤维的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of BN fiber

2.1.2 拉伸性能

图 4 是制备温度等效条件热处理对 BN 纤维束的拉伸性能的影响。BN 纤维单丝强度具有分散性, 各纤维受力不均衡, 导致纤维断裂有先后之分, 纤维束的破坏是一个逐步断裂的过程, 表观模量不断降低, 拉伸曲线 (图 4a) 上升段的斜率不断下降。原始 BN 纤维束的拉伸曲线下降段是缓慢下降到 0, 原因是: 纤维被有机胶层包裹, 大部分纤维单丝断裂后, 剩余纤维单丝仍能承载; 纤维全部断裂后, 仍然被有机物连接; 最终有机物被拉断。经过 650 和 800 °C 热处理后, 有机胶层被分解, 纤维间变松

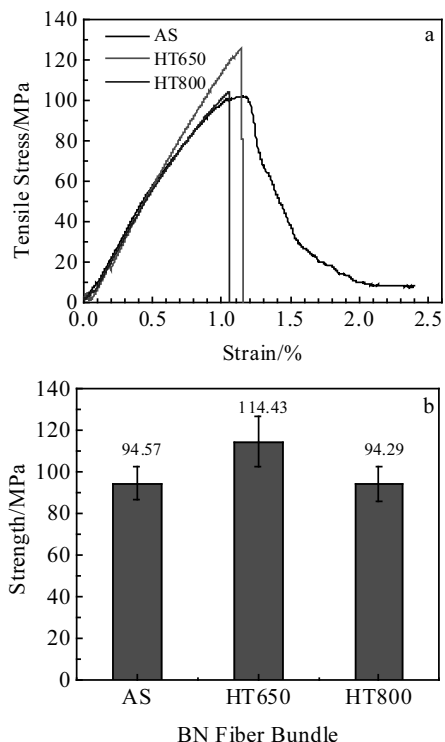


图 4 热处理对 BN 纤维束拉伸性能的影响

Fig.4 Influence of heat treatment on tensile property of BN fiber bundle: (a) tensile curve and (b) tensile strength

散, 曲线呈现类似陶瓷的脆断特征。纤维单丝强度服从 Weibull 分布, 而纤维束的强度更接近于正态分布^[23-26]。由图 4b 知, 原始、650 和 800 °C 热处理后 BN 纤维束的强度分别为 94.57、114.43 和 94.29 MPa。原始 BN 纤维束由于被有机胶层包裹, 承载纤维体积分数较低, 造成测试强度较低。热处理前后的纤维表面有机胶层被分解, 再涂束化剂后, 承载纤维体积分数提高, 强度提高; 800 °C 热处理后, BN 纤维束的强度稍有下降, BN 纤维本身的成分和结构没有发生显著变化, 纤维中含有 B_2O_3 等杂质会随着热处理的进行而逐渐熔化、挥发和结晶, 形成微孔 (图 2b、2d), 在热处理过程中, 这种微观结构不均匀性加剧, 造成强度下降^[18]。

2.2 BN 纤维束复合材料的微结构与性能

2.2.1 微结构

BN_f/BN 、 $BN_f/SiBN$ 和 BN_f/Si_3N_4 纤维束复合材料的截面和表面形貌如图 5, 基体的元素组成见表 3。BN、SiBN 和 Si_3N_4 3 种陶瓷基体的表面形貌均呈现非晶态结构典型的菜花状结构^[27-31]。从横截面可见, 3 种复合材料的基体与纤维结合紧密, 因 BN 与 Si_3N_4 的热膨胀系数相近^[17] (两者均约为 $3.2 \times 10^{-6} K^{-1}$)。CVI 工艺的“瓶颈效应”使得基体的厚度呈现从复

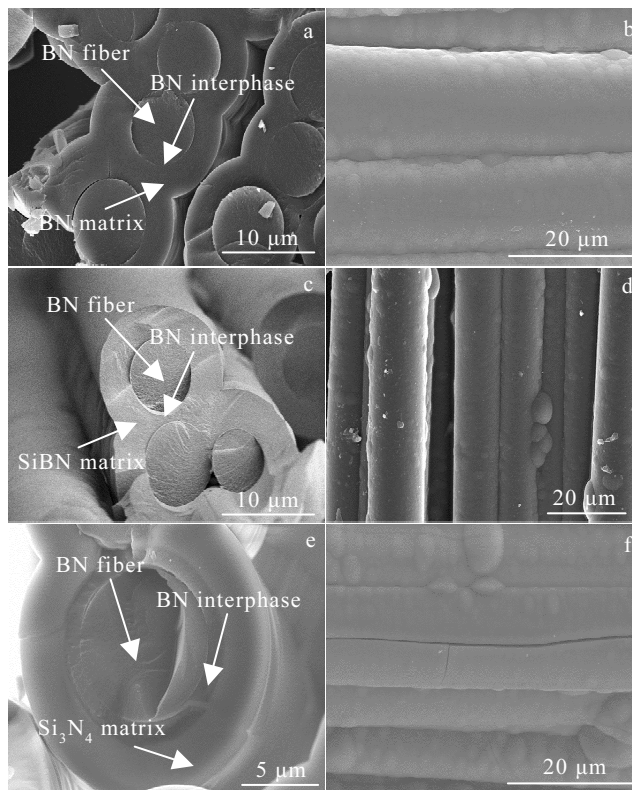


图 5 复合材料的微观形貌

Fig.5 Microstructure of composites: (a) cross section and (b) surface of BN_f/BN ; (c) cross section and (d) surface of $BN_f/SiBN$; (e) cross section and (f) surface of BN_f/Si_3N_4

表3 BN、SiBN 和 Si₃N₄ 3 种基体的元素组成与含量
Table 3 Elemental contents of BN, SiBN 和 Si₃N₄ matrix (at%)

Material	B	N	Si	O
BN	69.39	25.85	0.00	4.77
SiBN	71.15	21.90	6.02	0.93
Si ₃ N ₄	0	51.61	48.39	0

合材料表面到内部递减的趋势, 内部存在孔隙。采用称重法^[32], 依据同心圆柱模型, 估算 BN、SiBN 和 Si₃N₄ 3 种基体的平均厚度分别为 0.77, 0.96 和 0.78 μm, 纤维体积分数 (V_f , 称重法排除了孔隙率) 分别为 57%、53% 和 57%。孔隙是明显的裂纹源, 对强度不利。BN_f/BN 和 BN_f/SiBN 的基体与界面之间未观察到明显分界线(图 5a、5c), 因为 BN 基体与 BN 界面相同(表 3), SiBN 基体中成分以 BN 为主^[29-31], 与 BN 界面组成相近。BN_f/Si₃N₄ 基体与界面之间存在明显分界线(图 5e), Si₃N₄ 基体以 Si、N 元素为主, 与界面有显著差异。

2.2.2 拉伸性能

陶瓷基复合材料的强度统计用 Weibull 模型进行分析^[32]。3 种纤维束复合材料的拉伸强度及其 Weibull 统计模数如表 4 所示。纤维是主要承载相, 体积分数相近; 孔隙对强度的影响可以忽略。BN_f/BN、BN_f/SiBN 和 BN_f/Si₃N₄ 的抗拉伸强度最大值($\sigma_{\max}$)和平均值(Weibull 统计期望值, $E(\sigma)$)依次降低, Weibull 模数(m)依次下降, 即强度分散性增大。BN_f/SiBN 和 BN_f/Si₃N₄ 是在 800 °C 下进行基体的制备, 而 BN_f/BN 是在 650 °C 下进行基体的制备。结合热处理对纤维强度的影响, 复合材料拉伸强度下降的部分原因在于制备条件对纤维造成了损伤。

此外, 在设计复合材料体系时, 纤维与基体的模量匹配程度对增强体纤维的力学性能的发挥有重要影响, 根据复合材料的混合法则

$$\sigma_c = \sigma_{mu} [1 + V_f (\frac{E_f}{E_m} - 1)] \quad (2)$$

式中, 可知 σ_{mu} 为基体断裂强度, V_f 为纤维体积分数, E_f 为纤维模量, E_m 为基体模量。当纤维与基体满足模量匹配条件, 即 $E_f/E_m > 1$, 纤维能起到增强作用。

表4 3 种复合材料的抗拉伸强度及其 Weibull 模数

Table 4 Tensile strength and Weibull module of BN_f/BN, BN_f/SiBN 和 BN_f/Si₃N₄

Composite	$V_f/\%$	$\sigma_{\max}/\text{MPa}$	$E(\sigma)/\text{MPa}$	m
BN _f /BN	57	82.7	68.8	12.9
BN _f /SiBN	53	54.2	30.6	2.8
BN _f /Si ₃ N ₄	57	32.5	26.2	1.66

对于 BN_f/BN、BN_f/SiBN 和 BN_f/Si₃N₄ 3 种复合材料而言, E_f/E_m 的值分别为 0.80、0.53、0.31, 均处于模量失配状态, 失配程度依次增大, 如表 5 所示。因此纤维发挥强韧化功能的前提是纤维/基体具有弱界面结合。虽然 3 种复合材料制备了 BN 界面, 但所制备的 BN 界面为非晶态, 不是理想的层状结构, 纤维/基体的界面结合强度较高^[33], 难以实现裂纹偏转和纤维拔出 (fiber pullout), 基体裂纹容易贯穿纤维, 造成纤维提前失效, 复合材料表现出脆性断裂的失效行为, 最终断裂强度低。

3 种复合材料的拉伸曲线和断口形貌如图 6 和图 7 所示。由曲线知, BN_f/BN、BN_f/SiBN 和 BN_f/Si₃N₄ 复合材料的断裂应力和断裂应变依次下降, 并且都表现出脆断特征。拉伸断口呈现出灾难性的脆性断裂特征, 无纤维拔出。

该断裂形成机制可通过 He-Hutchinson^[34,35]提出的裂纹偏转与界面脱粘判据图解释, 如图 8 所示。图中分两个区域: 纤维/基体脱粘区和纤维失效区。图中横坐标为弹性模量失配因子 α , 用公式 (3) 和 (4) 计算, 纵坐标 Γ_i/Γ_f 为界面和纤维的断裂能之比。

$$\alpha = \frac{E_f^* - E_m^*}{E_f^* + E_m^*} \quad (3)$$

$$E_x^* = E_x / (1 - \nu_x^2) \quad (4)$$

式中: f 和 m 代表纤维和基体, E_x^* 为结构单元 x 的

表5 3 种复合材料的模量比

Table 5 Modulus ratio of three composites

Composite	E_f/E_m	Fiber pullout, Y or N
BN _f /BN	80/100=0.80	N
BN _f /SiBN	80/150=0.53	N
BN _f /Si ₃ N ₄	80/260=0.31	N

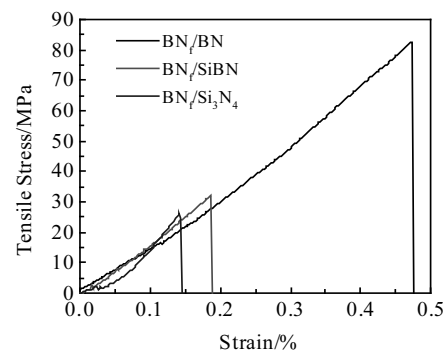


图6 BN_f/BN、BN_f/SiBN 和 BN_f/Si₃N₄ 纤维束复合材料的拉伸曲线

Fig.6 Tensile curves of BN_f/BN, BN_f/SiBN 和 BN_f/Si₃N₄ mini composites

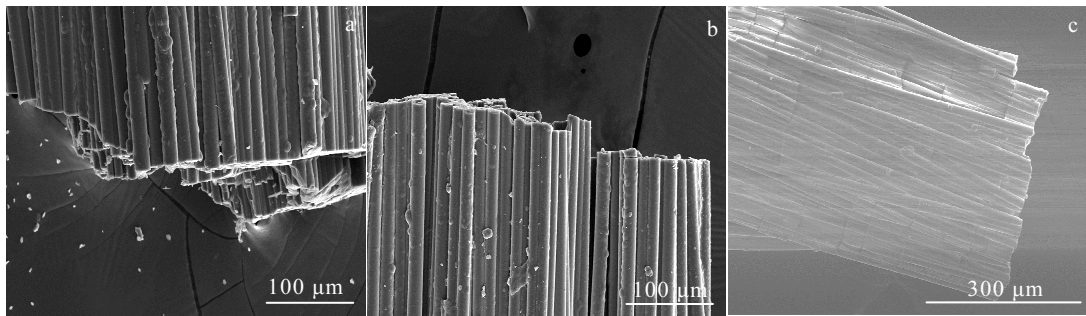


图 7 断口形貌

Fig.7 Fracture morphology BN_f/BN (a), BN_f/SiBN (b), and BN_f/Si₃N₄ (c)

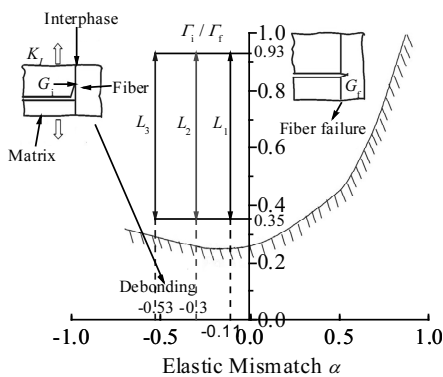


图 8 裂纹偏转与界面脱粘判据图

Fig.8 Crack deflection and interphase debonding criterion map L_1 , L_2 , and L_3 denote the calculated range of Γ_i/Γ_f for BN_f/BN, BN_f/SiBN and BN_f/Si₃N₄, respectively^[33]

平面应变模量, E_x 和 ν_x 分别为单元的弹性模量和泊松比。纤维/基体脱粘能否发生取决于基体、纤维和界面的特性(模量和断裂能)。所需的数据列在表 6 中。根据 T300 C 纤维的断裂能^[36]为 8.6 J/m^2 , 而 BN 纤维的结构与 C 纤维相近, 估算 BN 纤维的断裂能 Γ_f 约 8.6 J/m^2 。BN 界面断裂能^[33]为 $3\sim 8 \text{ J/m}^2$ 。可见, 对于 BN_f/BN、BN_f/SiBN、BN_f/Si₃N₄ 3 种复合材料, BN 界面和 BN 纤维的组合, Γ_i/Γ_f 的范围为 $0.35\sim 0.93$, 不满足 $\Gamma_i/\Gamma_f < 1/4$ 的裂纹偏转判据。从图 8 可知, 只有当界面断裂能与纤维断裂能之比 (Γ_i/Γ_f) 小于 0.25 时, 裂纹通过界面才可能发生偏转和界面脱粘。对于 BN_f/BN、BN_f/SiBN 和 BN_f/Si₃N₄, α 分别为 -0.11 、 -0.30 和 -0.53 , 3 种复合材料处于裂纹穿透区(图 8), 界面处均无裂纹偏转现象产生, 纤维无拔出现象, 复合材料呈现出脆断现象。提高 BN 界面的晶化程度, 降低其断裂能

表 6 原材料性质

Table 6 Properties of raw materials^[19,33,37-39]

Constituent	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Poisson's ratio	Modulus/ GPa	Fracture energy, $\Gamma/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
BN fiber	1.8	0.22	80	8.6
BN interphase	1.4	0.22	100	3~8
BN matrix	1.4	0.22	100	3~8
SiBN matrix	2.2	0.21	150	-
Si ₃ N ₄ matrix	2.8	0.2	260	-

是实现 BN_f/BN、BN_f/SiBN 和 BN_f/Si₃N₄ 复合材料的强韧化的关键。

2.2.3 介电性能

BN_f/BN、BN_f/SiBN 和 BN_f/Si₃N₄ 纤维束复合材料在 X-band 的介电性能如图 9a~9c 所示, 3 种复合材料的介电常数实部(ϵ')都 < 3.0 , 介电常数虚部(ϵ'') < 0.1 , 介电损耗 ($\tan\delta$) < 0.04 。介电试样是纤维束复合材料与树脂混合后固化而成, 树脂的介电性能如图 9d 所示, 树脂的介电常数偏高, 对复合材料的介电常数的测试存在很大的干扰。根据复合材料的混合法则, 可以估算所制备的复合材料的介电常数 $\epsilon' < 3$, 介电损耗 $\tan\delta < 0.04$ 。复合材料的低介电常数和低介电损耗来源于复合材料中的孔隙和介电常数较低的 BN 纤维。空气的介电常数和介电损耗分别为 1 和 0, 可以显著降低材料的介电常数。孔隙的存在和具有低介电常数的 BN 纤维增强体(体积分数大于 50%)使得 BN_f/Si₃N₄ 复合材料的透波性能优于 Si₃N₄ 陶瓷的透波性能。因难以控制树脂含量, 3 种复合材料的介电性能不能根据实验结果直接进行比较, 需进一步研究。综合考虑力学性能和介电性能, BN_f/BN 力学性能最佳, 透波性能优良, 综合性能最好。

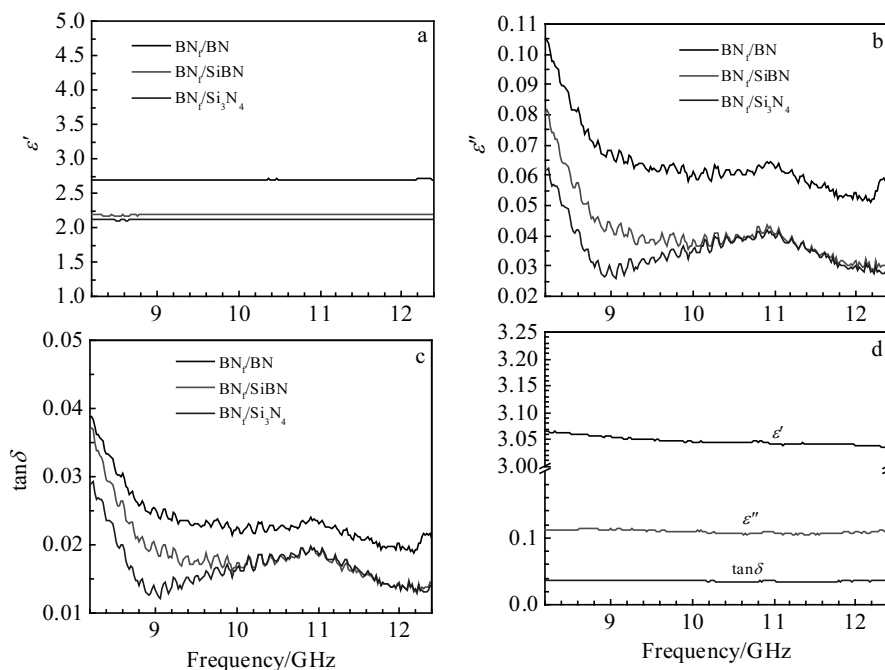


图9 BN_f/BN、BN_f/SiBN、BN_f/Si₃N₄纤维束复合材料及树脂的介电常数实部 ϵ' 、虚部 ϵ'' 和介电损耗 $\tan\delta$

Fig.9 Dielectric property of BN_f/BN, BN_f/SiBN and BN_f/Si₃N₄: (a) ϵ' ; (b) ϵ'' ; (c) $\tan\delta$; (d) ϵ' , ϵ'' and $\tan\delta$ of resin

3 结 论

1) BN 纤维表面存在有机硅树脂涂层, 由 C、O 和 Si 3 种元素组成, 在 650 和 800 °C 真空热处理后分解, 纤维表面存在大量 50~500 nm 的微孔缺陷。纤维的相成分为晶化程度较低的 *h*-BN, 在复合材料的制备温度 650 和 800 °C 下未发生变化, 1600 °C 热处理后晶化程度提高; 制备温度热处理后纤维束的强度稍有下降, 800 °C 处理后平均抗拉伸强度为 94 MPa。

2) 采用 CVI 工艺制备了 BN_f/BN、BN_f/SiBN 和 BN_f/Si₃N₄ 3 种不同基体的复合材料, 纤维体积分数分别为 57%、53% 和 57%, 抗拉伸强度平均值分别为 68.8、30.6、26.2 MPa, 依次降低, 主要原因有: 纤维的损伤随制备温度升高而加剧; 纤维与基体间的模量失配程度越大, 纤维起到承载作用就越小; 3 种复合材料的界面结合强度过高, 断裂模式均为脆性断裂。

3) BN_f/BN、BN_f/SiBN 和 BN_f/Si₃N₄ 3 种纤维束复合材料的介电常数实部 $\epsilon' < 3.0$, 介电损耗 $\tan\delta < 0.04$, 电磁透波性能良好。其中, BN_f/BN 复合材料的力学性能明显高于其他两种基体的复合材料, 透波性能优良, 综合性能最好。

参考文献 References

[1] Zou C R, Li B, Wang S Q *et al. Materials & Design*[J], 2016, 92:

335

[2] Zhao Y J, Zhang Y J, Gong H Y *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(3): 3618

[3] Kandi K K, Thallapalli N, Chilakalapalli S P R. *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2015, 12(5): 909

[4] Zou C R, Zhang C R, Li B *et al. Materials & Design*[J], 2013, 44: 114

[5] Kirby K W, Jankiewicz A, Kupp D *et al. Materials Technology*[J], 2001, 16(3): 187

[6] Chen F, Cao F, Pan H L *et al. Materials & Design*[J], 2012, 40: 562

[7] Wang H J, Yu J L, Zhang J *et al. Journal of Materials Science*[J], 2010, 45(13): 3671

[8] Ding S Q, Zeng Y P, Jiang D. L. *Materials Letters*[J], 2007, 61(11-12): 2277

[9] Xia Y F, Zeng Y P, Jiang D L. *Ceramics International*[J], 2009, 35(4): 1699

[10] Wang S J, Jia D C, Yang Z H *et al. Ceramics International*[J], 2013, 39(4): 4231

[11] Zhang Weiru(张伟儒), Wang Chonghai(王重海), Liu Jian(刘建) *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2003, 22(3): 3

[12] Naslain R. *Composites Science and Technology*[J], 2004, 64(2): 155

[13] Naslain R, Lamon J, Pailler R *et al. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*[J], 1999, 30(4): 537

- [14] Lei Y P, Wang Y D, Song Y C *et al. Materials Letters*[J], 2011, 65(2): 157
- [15] Lei Y P, Wang Y D, Song Y C *et al. Ceramics International*[J], 2011, 37(6): 1795
- [16] Lei Y P, Wang Y D, Xue J G *et al. Composites Part B-Engineering*[J], 2013, 51: 254
- [17] Wang Kaiyu(王开宇). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013
- [18] Li Duan(李端). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2011
- [19] Xu Hongzhao, Wang Chonghai, Zhang Mingxia *et al. Advanced Ceramics*[J], 2008(02): 10
- [20] Guo Jingkun(郭景坤), Huang Zhixian(黄枝先), Zhuang Hanrui(庄汉锐). *Chinese Society of Aeronautics and Astronautics Metal and Ceramic Composites Academic Conference*(中国航空学会金属及其陶瓷基复合材料学术会)[C]. Shanghai: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1985
- [21] Chen Z F, Wan S C, Cheng Z Q *et al. Science and Engineering of Composite Materials*[J], 2009, 16(2): 133
- [22] Chen Mingwei(陈明伟). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2012
- [23] Daniels H E. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*[J], 1945, 183(A995): 0405
- [24] Coleman B D. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 1958, 7(1): 60
- [25] Yuan Hui, Wen Weidong, Cui Haitao. *Journal of Textile Research*[J], 2008, 29(1): 29
- [26] Van Der Zwaag Sybrand. *Journal of Testing and Evaluation*[J], 1989, 17(5): 292
- [27] Cheng Y, Yin X W, Liu Y S *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 204(16-17): 2797
- [28] Han Guifang(韩桂芳). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2008
- [29] Liu Y S, Chai N, Li Z *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 261: 295
- [30] Li J, Cheng L, Ye F *et al. Journal of Materials Research*[J], 2017, 32(20): 3801
- [31] Li J, Qin H, Liu Y *et al. Materials (Basel)*[J], 2017, 10(6): 10
- [32] Liu Y S, Chai N, Qin L *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(1): 1609
- [33] Ma X K, Yin X W, Cao X Y *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42(2): 3652
- [34] He M Y, Hutchinson J W. *International Journal of Solids and Structures*[J], 1989, 25(9): 1053
- [35] He M Y, Hutchinson J W. *Journal of Applied Mechanics-Transactions of the Asme*[J], 1989, 56(2): 270
- [36] Liu S H, Zhang L T, Yin X W *et al. International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2011, 8(2): 308
- [37] Liu Xiaofei(刘晓菲). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2017
- [38] Wang Ning, Dong Lei, Li Dejun. *Journal of Tianjin Normal University, Natural Science Edition*[J], 2014(1): 34
- [39] Weissmantel S, Risse G, Keiper B *et al. Diamond and Related Materials*[J], 1999, 8(2-5): 377

Preparation and Properties of BN Fiber Reinforced Nitride Mini-composites

Li Jianping¹, Cheng Laifei¹, Ye Fang¹, Cheng Zanlin¹, Liu Yongsheng¹, Zhang Mingxia²

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Shandong Research & Design Institute of Industrial Ceramics, Zibo 255031, China)

Abstract: BN_f/BN, BN_f/SiBN and BN_f/Si₃N₄ mini-composites were fabricated by low pressure chemical vapor deposition/infiltration (LPCVD/CVI) process. The microstructure, tensile property and dielectric property of BN fiber bundle and these three mini-composites were investigated. Results indicate that BN fiber is composed of *h*-BN with low crystallinity, whose phase structure is unchanged after heat treatment at 650 °C and 800 °C. A large amount of micro pores with size of 50~500 nm exist on the surface of BN fiber. Mean tensile strength of BN fiber bundle heat treated at 800 °C is 94 MPa. Average tensile strengths of BN_f/BN, BN_f/SiBN and BN_f/Si₃N₄ mini-composites decrease in turn, which are 68.8, 30.6 and 26.2 MPa, respectively. Three mini-composites all exhibit brittle fracture behavior, owing to the modulus mismatch between fiber and matrix and strong interphase bond strength. Cracks cannot be effectively deflected and fibers cannot bear the load effectively. Real part of dielectric constant and dielectric loss are lower than 3 and 0.04, respectively, leading to good electromagnetic wave transmitting property. BN_f/BN possesses the best comprehensive performance.

Key words: chemical vapor infiltration; BN fiber; nitride ceramic matrix composites; mechanical property; dielectric property

Corresponding author: Cheng Laifei, Ph. D., Professor, Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88494616, E-mail: chenglfi@nwpu.edu.cn