

SiBNC_f/SiBNC 陶瓷复合材料抗氧化性能

柯盛包, 刘勇, 张晨宇, 王会峰, 韩克清, 滕翠青, 余木火*

(东华大学 材料学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要: 以聚硼硅氮烷(PBSZ)为前驱体, SiBNC 纤维(SiBNC_f)为增强纤维, 采用前驱体聚合物裂解转化与热压烧结技术相结合的方法制备了 SiBNC_f/SiBNC 陶瓷复合材料。在 800~1 500 °C 空气气氛下非等温氧化 1~3 h, 研究了 SiBNC_f/SiBNC 的氧化演变机制及氧化动力学行为。采用 SEM、XRD 研究了 SiBNC_f/SiBNC 陶瓷复合材料氧化实验前后的微观形貌、物相, 采用阿基米德体积排水法和三点弯曲测试法分析了复合材料的密度、孔隙率及力学性能。结果表明: SiBNC_f/SiBNC 陶瓷复合材料具有优异的抗氧化性能和高温稳定性, 生成的氧化膜能有效阻隔氧气的进入, 并且有效填补了 SiBNC_f/SiBNC 复合材料的裂纹及孔洞缺陷, 具有高温自愈合行为。SiBNC_f/SiBNC 复合材料氧化后密度提高, 这能大幅度提高其三点弯曲强度, 当密度从 1.67 g/cm³ 提高到 1.86 g/cm³ 时, 气孔率下降 41%, 弯曲强度从 7.51 MPa 提高到 26.54 MPa。

关键词: SiBNC; 陶瓷复合材料; 抗氧化性; 自愈合性; 纤维增强

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2015)02-0477-07

连续纤维增强陶瓷基复合材料能够最大限度抑制陶瓷缺陷的体积效应, 从根本上克服陶瓷脆性大和可靠性差的弱点, 具有对裂纹不敏感, 不发生灾难性失效的类似金属的断裂行为, 被认为是最有发展前途的高温陶瓷基复合材料(CMCs)之一^[1-5]。随着近年来航空航天技术的快速发展和跨越式进步, 对超高温陶瓷复合材料的性能提出了更高的要求。其中, 抗氧化性能是 CMCs 在航空航天超高温氧化环境下服役的重要性能指标^[6]。超高温陶瓷材料的氧化问题成为发展航空发动机和超音速飞机的一个瓶颈, 阻碍了飞行器向更高速度、更长寿命方向发展。因此, 提高超高温陶瓷材料的抗氧化性一直是材料研究者们关注的热点^[7-8]。

目前, 世界航空航天领域比较集中研究和开发的 CMCs 有碳纤维/碳化硅(C_f/SiC)、碳化硅纤维(SiC_f)/SiC、C_f/Si₃N₄、C_f/Al₂O₃、玻璃纤维/二氧化硅(SiO_{2f}/SiO₂)等复合材料^[9]。材料在高温和氧化环境下, 要经受强烈的热应力, 并要承受水汽、氧和燃烧固体颗粒的侵蚀, 属于非氧化物的硼化物、碳化物陶瓷容易发生氧化而失效。而目前采用

的纤维增强相, 如 C_f、SiC_f 和 SiO₂ 纤维均不能很好地满足高性能航空结构部件研制的要求。

无定形 SiBNC 陶瓷具有高温稳定性好、抗氧化性能强、抗结晶温度高、热膨胀系数小等优异特性^[10], 其力学性能和抗结晶性能均比 SiNC、SiC、SiO₂ 高很多, 成为 CMCs 中最佳的基体材料。而对于 SiBNC 纤维(SiBNC_f), 在 20 世纪 90 年代由 Baldus 等^[11]利用熔融纺丝法首次制备成功, 一直是当前高性能陶瓷纤维领域研究的热点。SiBNC_f 综合了 Si₃N₄ 和 BN 纤维的优点, 即使在高温下其结构和力学性能也基本保持不变, 能够在 1 900 °C 下保持无定形态, 具有很好的高温稳定性和抗氧化性能^[12]。但目前, 国内对 SiBNC_f/SiBNC 陶瓷复合材料的研究报道比较少见。

本文对 SiBNC_f/SiBNC 陶瓷基复合材料的非等温抗氧化行为进行了研究, 详细分析了 SiBNC_f/SiBNC 复合材料抗氧化的演变机制及氧化动力学行为; 重点研究了材料的氧化自愈合行为, 并对材料的结晶性能进行分析; 同时进一步研究了材料氧化前后的密度、气孔率和弯曲强度的变化。

收稿日期: 2014-04-11; **录用日期:** 2014-06-18; **网络出版时间:** 2014-07-04 16:06

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140704.001.html

基金项目: 国家自然科学基金(90916025); 上海市科委基础研究重点项目(14JC1400100); 中央高校基本科研业务费专项资金(14D110626)

通讯作者: 余木火, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为纤维增强复合材料。 E-mail: yumuhuo@dhu.edu.cn

引用格式: 柯盛包, 刘勇, 张晨宇, 等. SiBNC_f/SiBNC 陶瓷复合材料抗氧化性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2): 477-483. Ke S B, Liu Y, Zhang C Y, et al. Oxidation resistance of SiBNC_f/SiBNC ceramic composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2): 477-483.

1 实验方法

1.1 SiBNC_f/SiBNC 复合材料的制备

采用东华大学自制的 SiBNC_f 和聚硼硅氮烷 (PBSZ) 为主要原料, 利用前驱体聚合物转化和热压烧结技术相结合的方法制备 SiBNC_f/SiBNC 复合材料, 纤维含量为 30vol%。制备过程分为 3 个阶段: (1) PBSZ 前驱体溶解于甲苯溶液中, 然后转移到管式炉中预交联处理 120 min, 经过研磨和 60 μm 的网筛得到交联度为 70%~85% 的前驱体粉末, 整个过程由 N₂ 气氛进行保护; (2) 定型阶段, 将制备得到的前驱体粉末和 SiBNC_f 在磨具中铺层, 220 °C 下在自制的热压设备中热压 2 h 脱模; (3) 裂解陶瓷化阶段, 将成型的 SiBNC_f/SiBNC 复合材料放到 N₂ 氛围保护的管式炉中, 经过高温裂解并致密化后得到 SiBNC_f/SiBNC 陶瓷基复合材料。

1.2 结构与性能表征

SiBNC_f/SiBNC 复合材料的高温非等温氧化失重实验在高温炉中进行, SiBNC_f/SiBNC 复合材料的质量称重在高精度分析天平中进行 (METTLER TOLEDO, ME104E)。非等温氧化实验过程如下: 从 800 °C 开始, 样品在一个温度点保温 1、2、3 h 后, 迅速从氧化炉中取出样品在空气中冷却后称重, 与此同时将氧化炉的温度提高 100 °C, 然后将样品重新放入氧化炉中继续氧化 1、2、3 h, 直至氧化温度提高到 1 500 °C 后, 样品总共完成 8 次 1、2、3 h 的氧化。以样品的氧化失重率来评价样品的抗氧化性能, 其计算公式为

$$L_s = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: m_0 为试样氧化前的质量; m_1 为试样氧化一定时间后的质量。

采用场发射扫描电镜 (FESEM, SU8010) 对氧化实验前后 SiBNC_f/SiBNC 复合材料的微观形貌进行分析; 采用德国 Bruker ADVANCED 型 XRD 分析氧化后 SiBNC_f/SiBNC 复合材料的结晶情况。

SiBNC_f/SiBNC 复合材料氧化后的密度及孔隙率采用阿基米德排水法测量, 将氧化后的试样在空气中称重记为 m_2 , 然后将试样放在蒸馏水中煮沸 1 h, 浸泡 5 h, 直到没有气泡为止, 则物体饱和吸收水后在空气中的质量是 m_3 , 试样经饱和吸水后吊在水中的质量是 m_4 , 密度 (ρ) 和孔隙率 (η_p) 计算公式分别为

$$\rho = \frac{m_2 \rho_{H_2O}}{m_3 - m_4} \tag{2}$$

$$\eta_p = \frac{m_3 - m_2}{m_3 - m_4} \times 100\% \tag{3}$$

同样条件下测试 5 个试样, 每个试样测试 3 次, 求平均值。

SiBNC_f/SiBNC 复合材料氧化前后的抗弯强度在 WDW-100 型电子万能试验机上进行测试, 试样尺寸为 30 mm×6 mm×3 mm (长×宽×厚), 采用三点弯曲法, 跨距为 16 mm, 加载速度为 0.5 mm/min。弯曲强度的计算公式为

$$\sigma_c = \frac{3PS}{2BH^2} \tag{4}$$

式中: P 为测试时最大外加载荷, N; S 为跨距, mm; B 为试样宽度, mm; H 为试样高度, mm。试样的性能数据均取测试试样有效数据的平均值。

2 结果与讨论

2.1 抗氧化行为

图 1 为 SiBNC_f/SiBNC 复合材料在 800~1 500 °C 下非等温氧化 1~3 h 后的非等温氧化动力学曲线。其中, t 为非等温氧化时间。可以将氧化实验分为 3 个阶段: 低温段 (800~900 °C)、中温段 (900~1 200 °C) 和高温段 (1 200~1 500 °C)。

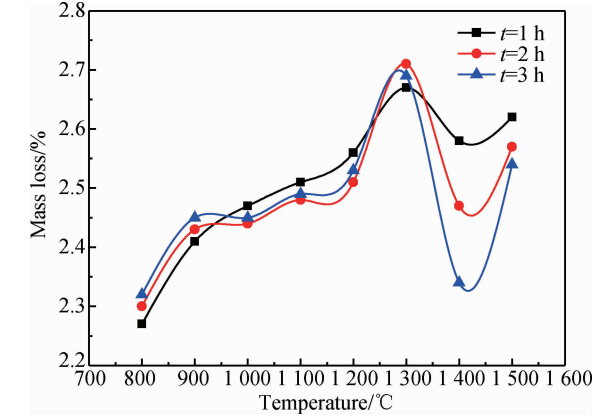
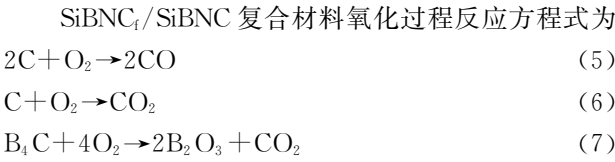
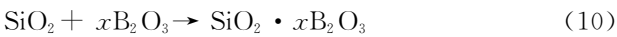
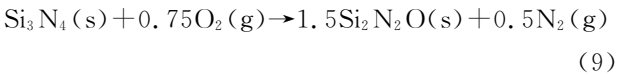
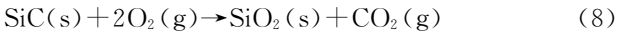


图 1 SiBNC_f/SiBNC 复合材料在 800~1 500 °C 下非等温氧化 1~3 h 后的非等温氧化动力学曲线

Fig. 1 Non-isothermal oxidation kinetics curves of SiBNC_f/SiBNC composites under 800-1 500 °C after non-isothermal oxidation of 1-3 h



可见, 当 800~1 000 °C 时氧化失重率达到 2.4wt%~2.5wt%, 分析原因是此时 SiBNC_f/SiBNC 复合材料表面未形成有效的氧化保护膜, 基体空隙和裂纹为氧气提供了贯穿通道, 主要表现为 SiBNC_f/SiBNC 复合材料基体中自由碳的氧化反应(见式(5)、式(6)), 同时 B₄C 被氧化生成 B₂O₃(见式(7))。SiBNC_f/SiBNC 复合材料在中温段的失重率呈现先减缓后加快的现象, 温度为 900~1 000 °C 时, 随着氧化时间的增加, SiBNC_f/SiBNC 复合材料质量几乎没有损失, 原因是 B₂O₃ 对 SiBNC_f/SiBNC 复合材料起到了氧化保护层作用。而在 1 000~1 300 °C 温度范围内, SiBNC_f/SiBNC 复合材料失重率持续加快, 这是因为当温度超过 1 000 °C 时, B₂O₃ 开始挥发, 从而导致氧化保护层的破坏, SiBNC_f/SiBNC 复合材料失去氧化保护而失重明显。随着 B₂O₃ 的进一步挥发, SiC、Si₃N₄ 在空气中被氧化(见式(8)、式(9)), 而且在 B₃O₂ 同时存在的情况下, 2 种氧化物会发生反应, 生成计量比不定的硼硅酸盐玻璃 SiO₂·x B₂O₃(见式(10)), 生成硼硅酸盐玻璃的同时又可以抑制 B₂O₃ 的挥发^[13], 最终导致在 1 300~1 400 °C 高温段 SiBNC_f/SiBNC 复合材料出现增重现象。随着氧化处理温度继续升高至 1 400~1 500 °C, 由于硼硅酸盐玻璃具有流动性导致氧化内层暴露在空气中, 同时伴随 B₂O₃ 和 SiO₂ 的挥发, SiBNC_f/SiBNC 复合材料再次出现失重, 但是此阶段失重率较小, 约为 0.1wt%~0.2wt%。1 500 °C 氧化实验后, SiBNC 复合材料的总体失重率为 2.54wt%~2.62wt%, 表明制备的 SiBNC_f/SiBNC 复合材料在 1 500 °C 下具有良好的抗氧化性能。

2.2 氧化动力学

对于 SiBNC_f/SiBNC 复合材料, 在其氧化失重率小于 65wt% 时, 失重与氧化时间成正比^[14-15]:

$$\frac{m_0 - m_1}{m_0} = kt \quad (11)$$

由于反应速率常数与活化能的关系符合阿伦尼乌斯方程, SiBNC_f/SiBNC 复合材料氧化失重满足

$$\ln\left(\frac{m_0 - m_1}{m_0}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A + \ln t \quad (12)$$

式中: A 为指前因子; E_a 为氧化反应活化能, J/mol; T 为绝对温度, K; R 为气体常数。固定氧化时间为 60 min, 取 SiBNC_f/SiBNC 复合材料在不同温度(800~1 200 °C)下氧化 1 h 的失重数据, 由直线的斜率可得碳纤维氧化反应的活化能, SiBNC_f/SiBNC 复合材料 800~1 200 °C 氧化 Arrhenius 曲线如图 2 所示。其中, E₁ 为 800~1 000 °C 时的氧化活化能; E₂ 为 1 000~1 200 °C 时的氧化活化能。可见, Arrhenius 曲线并不是一条直线, 拐点出现在 900~1 000 °C 之间。1 000 °C 后氧化活化能的降低说明此时氧化膜的形成提高了 SiBNC_f/SiBNC 复合材料的抗氧化性能。

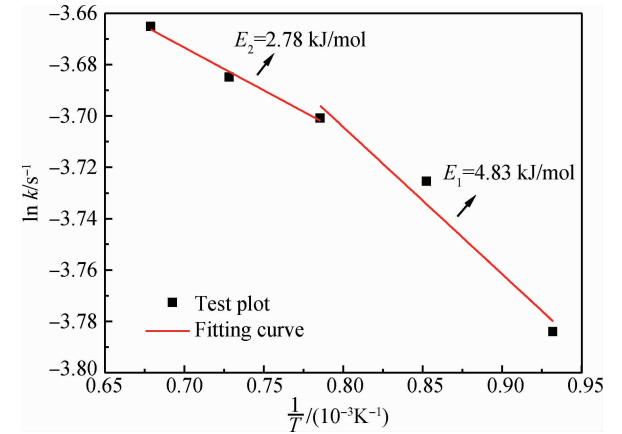


图 2 SiBNC_f/SiBNC 复合材料 800~1 200 °C 氧化 Arrhenius 曲线

Fig. 2 Arrhenius curve of oxidation of SiBNC_f/SiBNC composites during 800-1 200 °C

2.3 微观结构

图 3 为氧化前及不同温度下氧化 2 h 后 SiBNC_f/SiBNC 复合材料的微观形貌。可见, 实验前 SiBNC_f/SiBNC 复合材料表面存在部分裂纹, 但经过氧化实验后, SiBNC_f/SiBNC 复合材料表面的裂纹和孔隙被填充, 裂纹得到一定程度的修复, SiBNC_f/SiBNC 复合材料体现出高温自愈合行为。进一步分析裂纹修复的原因: 图 3 (b) 主要是由于高温氧化过程中 B₂O₃ 的流动和挥发使 SiBNC_f/SiBNC 复合材料达到部分自愈合, 同时 B₂O₃ 氧化保护膜的生成增强了 SiBNC_f/SiBNC 复合材料的抗氧化性能; 图 3 (c) 所示 SiBNC_f/SiBNC 复合材料发生的自愈合现象是因为 SiO₂、SiO₂ 和 B₂O₃ 生成的硼硅酸盐对复合材料孔洞和裂纹的愈合作用, 在此温度下由于 B₂O₃ 的挥发而导致其流动性变差, SiO₂ 和硼硅酸盐对复合材料的自愈合占主导作用;

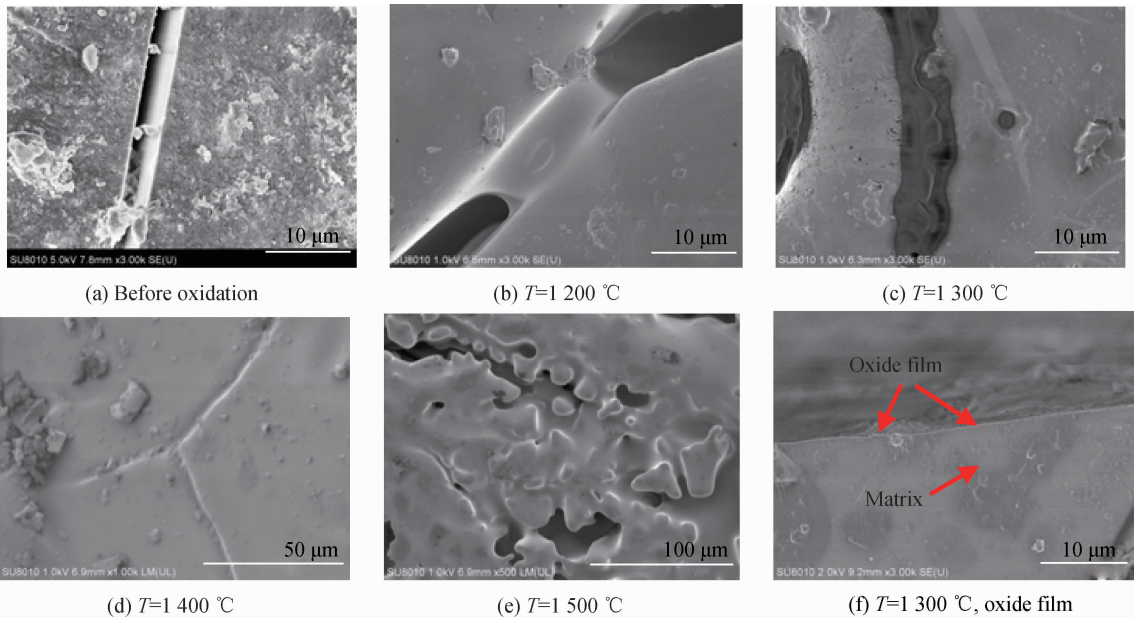


图3 氧化前及不同温度下氧化 2 h 后 SiBNC_f/SiBNC 复合材料的微观形貌

Fig. 3 Micro morphologies of SiBNC_f/SiBNC composites before and after oxidation under different temperatures for 2 h

由图 3 (d) 可以看到裂纹的完全愈合, 这是因为 SiO₂ 流动性增强可以对复合材料微裂纹进一步填补, 同时大量生成的硼硅酸盐抑制了 B₂O₃ 的挥发, 与图 1 中此温度下出现的氧化增重现象相符合; 图 3 (e) 则显示随着温度的进一步升高, SiBNC_f/SiBNC 复合材料表面呈现凹凸现象, 原因是 SiO₂ 的挥发。

2.4 结晶性能

图 4 为氧化前及不同温度下氧化 3 h 后 SiBNC_f/SiBNC 复合材料的 XRD 谱图。可见, 氧化前, SiBNC_f/SiBNC 复合材料只在 $2\theta = 22.5^\circ$ 处出现一个宽峰, 为无定形硅化物。

当 SiBNC_f/SiBNC 复合材料在 1 400 °C 下处理

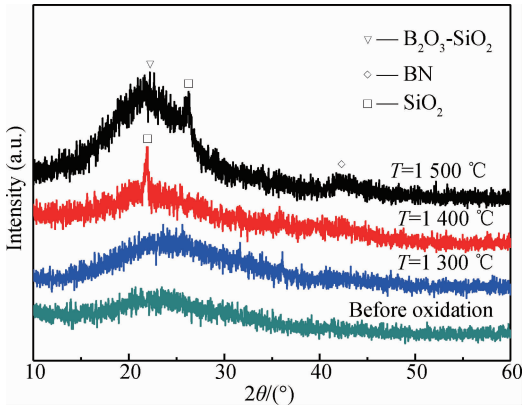
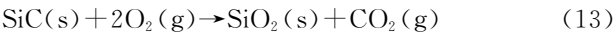


图4 氧化前及不同温度下氧化 3 h 后 SiBNC_f/SiBNC 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of SiBNC_f/SiBNC composites before and after oxidation under different temperatures for 3 h

3 h 后, 出现了 SiO₂ 的结晶峰。SiO₂ 结晶峰的形成可以表示为



SiO₂ 的结晶峰强度在 1 500 °C 下氧化 3 h 后有所减弱, 这是因为 B₂O₃ 和 SiO₂ 反应生成硼硅酸盐玻璃^[16-17]。而 $2\theta = 42^\circ$ 处的 BN 峰强度很弱, 说明 SiBNC_f/SiBNC 复合材料内部依然保持良好的无定形态。XRD 衍射谱图说明 SiBNC_f/SiBNC 复合材料在 1 500 °C 下结晶主要形成氧化层。氧化层对 SiBNC_f/SiBNC 复合材料内部可以起到防护作用, 展现了 SiBNC_f/SiBNC 复合材料良好的抗结晶性能。

2.5 密度及孔隙率

图 5 为氧化温度对 SiBNC_f/SiBNC 复合材料密

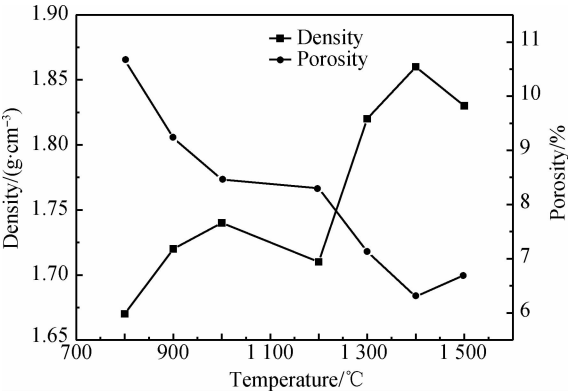


图5 氧化温度对 SiBNC_f/SiBNC 复合材料密度及孔隙率的影响

Fig. 5 Effects of oxidation temperature on density and porosity of SiBNC_f/SiBNC composites

度及孔隙率的影响。可见, 经过氧化实验后, SiBNC_f/SiBNC 复合材料的密度得到不同程度的提高, 气孔率下降, 表明在非等温氧化过程中, SiBNC_f/SiBNC 复合材料内部和表面的孔隙、裂纹得到愈合, 结构不断致密化。其中, 当氧化温度为 1 200 °C 和 1 500 °C 时, SiBNC_f/SiBNC 复合材料的密度稍有下降, 而气孔率在 1 200 °C 时基本不变, 1 500 °C 时稍有上升, 推测分别为 B₂O₃ 和 SiO₂ 的挥发所导致。当氧化温度为 1 400 °C 时, SiBNC_f/SiBNC 复合材料的密度达到最大, 从未氧化处理时的 1.67 g/cm³ 提高到 1.86 g/cm³, 此时气孔率下降了 41%。

2.6 力学性能

图 6 为氧化温度对 SiBNC_f/SiBNC 复合材料弯曲强度的影响。可见, 经过非等温氧化实验后, SiBNC_f/SiBNC 复合材料的抗弯强度提高幅度达 253%, 而在 1 500 °C 下氧化处理后, SiBNC_f/SiBNC 复合材料的抗弯强度相比于 1 400 °C 时下降了 20%, 这是由于 1 500 °C 下 B₂O₃ 和 SiO₂ 的剧烈挥发导致材料的孔隙率增大, 密度下降。但此时 SiBNC_f/SiBNC 复合材料的抗弯强度仍比氧化处理前高 230%。对于纤维增强陶瓷基复合材料, 其强度性能在理论上遵从混合规则, 当纤维类型、体积分数和基体种类相同时, 复合材料强度随陶瓷基体体积分数增加而提高, 也可以认为随复合材料密度

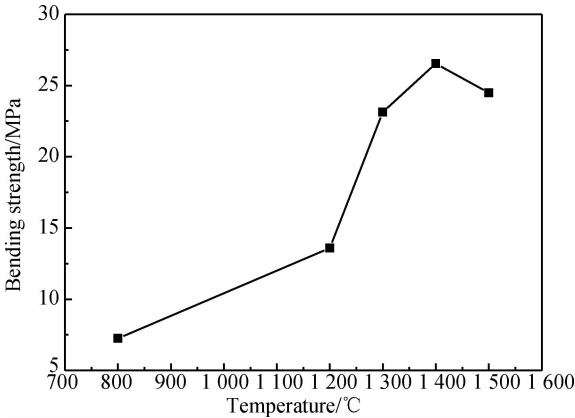


图 6 氧化温度对 SiBNC_f/SiBNC 复合材料弯曲强度的影响

Fig. 6 Effects of oxidation temperature on bending strength of SiBNC_f/SiBNC composites

增加而提高^[18]。另外, 在纤维增强复合材料中, 要使基体发挥承受载荷、传递载荷的作用, 则要求基体与纤维的界面结合强度适当, 且基体相要连续。由于 SiBNC_f/SiBNC 复合材料裂解过程中小分子的挥发, SiBNC_f/SiBNC 复合材料纤维/基体界面不连续, 产生较多缺陷, 界面结合状态不好, 如图 7 (a) 和图 7 (b) 所示, 不能有效地发挥传递载荷的作用, 从而使纤维的增强作用不能充分发挥, 降低了 SiBNC_f/SiBNC 复合材料强度。随着 SiBNC_f/SiBNC 复合材料裂纹在氧化过程中的愈合, 复合材料的密度逐渐提高, 基体相对数量逐渐增加, 同时

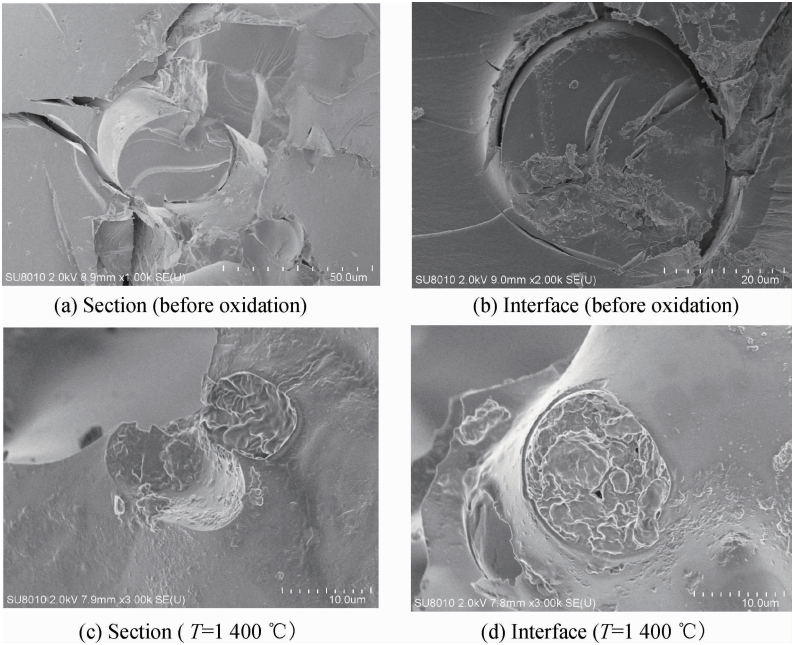


图 7 氧化前后 SiBNC_f/SiBNC 复合材料断面 SEM 照片

Fig. 7 SEM photographs of fracture surface of SiBNC_f/SiBNC composites before and after oxidation

SiBNC_f/SiBNC 复合材料基体的连续程度增加,其转载、承载的能力不断增强,基体与纤维界面性能得到改善,如图 7(c)和图 7(d)所示,因此 SiBNC_f/SiBNC 复合材料的弯曲强度得到提高^[19]。

3 结 论

(1) SiBNC 纤维(SiBNC_f)/SiBNC 复合材料在 800~1 500 °C 下抗氧化保护膜的形成使 SiBNC_f/SiBNC 复合材料在 1 500 °C 下具有优异的抗氧化性能,通过氧化动力学研究发现在 1 000~1 200 °C 温度范围内复合材料具有较低的氧化活化能。

(2) 氧化后, SiBNC_f/SiBNC 复合材料内部呈现完全无定形态,抗结晶性能良好。

(3) 高温氧化环境下,生成的 B₂O₃、SiO₂ 和硼硅酸盐可以对 SiBNC_f/SiBNC 复合材料的裂纹和孔洞进行填补和修复,体现了高温下的自愈合行为。

(4) SiBNC_f/SiBNC 复合材料氧化后密度提高,这能大幅度提高其三点弯曲强度,在 800~1 500 °C 下的空气氛围中氧化后, SiBNC_f/SiBNC 复合材料的密度从 1.67 g/cm³ 提高到 1.86 g/cm³,气孔率下降 41%,弯曲强度从 7.51 MPa 提高到 26.54 MPa。

参考文献:

- [1] Boitier G, Darzens S, Chermant J L, et al. Microstructural investigation of interfaces in CMCs[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2002, 33(10): 1467-1470.
- [2] Lamouroux F, Bouillon E, Cavalier J C, et al. An improved long life duration CMC for jet aircraft engine applications[J]. High Temperature Ceramic Matrix Composites, 2001: 783-788.
- [3] Lee K N, Fox D, Eldridge J, et al. Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(8): 1299-1306.
- [4] Ohnabe H, Masaki S, Onozuka M, et al. Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30(4): 489-496.
- [5] Zhang L T, Cheng L F. Discussion on strategies of sustainable development of continuous fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 2-6 (in Chinese).
张力同, 成来飞. 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨[J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 2-6.
- [6] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. Oxidation-based materials selection for 2 000 °C + hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(19): 5887-5904.
- [7] Liu D L, Jin Y Z, Deng J G. Oxidation resistance of ultra-high temperature ceramics[J]. Journal of Ceramics, 2010, 31(1): 152-157 (in Chinese).
刘东亮, 金永中, 邓建国. 超高温陶瓷材料的抗氧化性[J]. 陶瓷学报, 2010, 31(1): 152-157.
- [8] Li W. Research progress on carbon fibrous reinforced oxidation-resistant composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(Suppl. 1): 290-292 (in Chinese).
李炜. 碳纤维增强抗氧化复合材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2013, 30(增刊 1): 290-292.
- [9] Liang C H. Application of fiber reinforced ceramic matrix composite materials in aircraft engines abroad[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2006, 6(3): 40-45 (in Chinese).
梁春华. 纤维增强陶瓷基复合材料在国外航空发动机上的应用[J]. 航空制造技术, 2006, 6(3): 40-45.
- [10] Luo L J, Ge M, Zhang W G. Pyrolysis synthesis of Si-B-C-N ceramics and their thermal stability[J]. Ceramics International, 2013, 39(7): 7903-7909.
- [11] Baldus H P, Wagner O, Jansen M. Synthesis of advanced ceramics in the systems Si-BN and Si-BNC employing novel precursor compounds[C]// MRS Proceedings. San Francisco: Cambridge University Press, 1992, 271: 821.
- [12] Duan L, Zhang C R, Bin L, et al. Mechanical properties of unidirectional SiBN fiber reinforced boron nitride matrix composites[J]. Materials Letters, 2012, 68: 222-224.
- [13] Li S W. Microstructural evolution of the self-healing continuous fiber ceramic composites under simulated environment[D]. Xiamen: Xia Men University, 2008 (in Chinese).
李思维. 纤维增韧自愈合碳化硅陶瓷基复合材料的高温模拟环境微结构演变[D]. 厦门: 厦门大学, 2008.
- [14] Zuo X Z, Zhang L T, Liu Y S, et al. Oxidation resistance of two dimensional C/SiC composite coated with Si-B-C ceramic[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(3): 101-106 (in Chinese).
左新章, 张立同, 刘永胜, 等. Si-B-C 陶瓷涂敷 2D C/SiC 复合材料的抗氧化性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(3): 101-106.
- [15] Guo W M, Xiao H N, Tian R Y A. Kinetic model and mechanisms of oxidation of 2D-C/C composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 46-52 (in Chinese).
郭伟明, 肖汉宁, 田荣一安. 2D-2C/C 复合材料氧化动力学模型及其氧化机理[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 46-52.
- [16] Muralidharan M N, Pramanik N C, Abraham P A, et al. Crystallization and oxidation resistance properties of boron modified silicon oxycarbides derived from polymeric precursor

sors by sol-gel method[J]. Materials Letters, 2008, 62(17): 2547-2550.

[17] Li J Q. Study on preparation and reaction mechanism of Si-BON materials[D]. Jinan: Shan Dong University, 2012 (in Chinese).
李建权. SiBON 材料制备技术及反应机理研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.

[18] Hao Y K, Xiao J Y. High performance composite materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 100-102 (in Chinese).

[19] Fang Z Y, Cao F, Zhang C R, et al. Progress on high temperature nitride based ceramic wavetransparent materials[J]. Materials Review, 2011, 25(7): 54-57 (in Chinese).
方震宇, 曹峰, 张长瑞, 等. 氮化物陶瓷系高温透波材料的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(7): 54-57.

Oxidation resistance of SiBNC_f/SiBNC ceramic composites

KE Shengbao, LIU Yong, ZHANG Chenyu, WANG Huifeng, HAN Keqing,
TENG Cuiqing, YU Muhuo*

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials
Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Using N-methylpolyborosilazane (PBSZ) as precursor, SiBNC fiber (SiBNC_f) as reinforcement fiber, SiBNC_f/SiBNC ceramic composites were fabricated by precursor polymer pyrolysis conversion and hot-press sintering method. The evolution of oxidation mechanism and kinetics of oxidation behavior of SiBNC_f/SiBNC composites were investigated by non-isothermal oxidation tests under 800-1 500 °C for 1-3 h in air. The morphology and phase of SiBNC_f/SiBNC ceramic composites before and after oxidation resistance were analyzed by means of SEM and XRD. The density, porosity and mechanical properties of composites were tested by Archimedes drainage volume method and three point bending test method. The results show that SiBNC_f/SiBNC ceramic composites possess of outstanding oxidation resistance and high temperature stability. The prepared oxidation film can effectively block the entry of oxygen, and effectively fill the crack in SiBNC_f/SiBNC composites and hole defect. The SiBNC_f/SiBNC composites possess of high temperature self healing performance. The density of SiBNC_f/SiBNC composites can be improved after oxidation, which can enhance the three point bending strength largely. As the density increase from 1.67 g/cm³ to 1.86 g/cm³, porosity decreases by 41%, bending strength increases from 7.51 MPa to 26.54 MPa.

Keywords: SiBNC; ceramic composites; anti-oxidation; self healing; fiber reinforcement