·综述·

先驱体转化非氧化物连续纤维组成结构调控研究进展

黄佳炜 邵长伟* 龙鑫 李旭东

(国防科技大学空天科学学院，新型陶瓷纤维及其复合材料国家重点实验室，长沙 410073)

摘要：细直径连续陶瓷纤维具备高耐热性、高强度、高模量以及可编织等优异性能，是陶瓷基复合材料实现强韧化和功能化的关键原料。先驱体转化法作为非氧化物陶瓷纤维的通用制备技术，采用聚合物作为先驱体，凭借其可纺丝性和可设计性，为陶瓷纤维的制备与调控提供了有力的技术手段。本文首先阐述了先驱体转化非氧化物陶瓷纤维的典型制备方法，讨论了陶瓷纤维组成结构特征与控制方法；进一步阐述了面向陶瓷纤维的先驱体的合成与结构调控、有机无机转化过程的调控，以及纤维表面结构的调控为纤维带来的影响，梳理了陶瓷纤维的组成结构与性能的关系。通过总结先驱体转化陶瓷纤维的组成结构调控的研究工作进展，为进一步发展聚合物先驱体和高性能陶瓷纤维提供参考。

关键词：先驱体转化法；非氧化物陶瓷纤维；组成结构调控

Progress on the Composition and Structure Regulation of Non-oxide Ceramic Fibers Prepared by Precursor Conversion

HUANG Jia-wei, SHAO Chang-wei*, LONG Xin, LI Xu-dong

(*College of Aerospace Science and Engineering, Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)

Abstract: Continuous ceramic fibers with a fine diameter possess excellent properties such as high heat resistance, high strength, high modulus, and weavability. They are key raw materials for the strengthening, toughening, and functionalization of ceramic matrix composites. The precursor conversion method is a universal preparation technology for non-oxide ceramic fibers. Using polymers as precursors, the spinnability and designability of polymers provide favorable means for the preparation and regulation of ceramic fibers. This review first elaborates on the typical preparation methods of non-oxide ceramic fibers through precursor conversion and discusses the characteristics and control methods of the composition and structure of ceramic fibers. It further expounds on the influences brought to the fibers by the synthesis and structural regulation of precursors for ceramic fibers, the regulation of the organic-inorganic conversion process, and the regulation of the fiber surface structure, and sorts out the relationship between the composition, structure, and properties of ceramic fibers. By summarizing the research progress in the regulation of the composition and structure of ceramic fibers prepared by the precursor conversion method, this article provides references for the further development of polymer precursors and high-performance ceramic fibers.

Keywords: Precursor conversion method; Non-oxide ceramic fibers; Regulation of composition and structure

引用：黄佳炜, 邵长伟, 龙鑫, 李旭东. 先驱体转化非氧化物连续纤维组成结构调控研究进展. 高分子通报, **2025**, 38(10), 1463–1478.

聚合物陶瓷前驱体专题特约综述；2025-05-07 收稿，2025-06-09 录用，2025-08-29 网络出版

* 通信联系人：邵长伟，E-mail: chwshao@126.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.100

Citation: Huang, J. W.; Shao, C. W.; Long, X.; Li, X. D. Progress on the composition and structure regulation of non-oxide ceramic fibers prepared by precursor conversion. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2025**, 38(10), 1463–1478.

先驱体转化法是以有机聚合物为先驱体，利用其可溶、可熔等特性成型后，经高温热分解处理，使之从有机物转变为无机陶瓷材料的方法与工艺。先驱体转化法集合了有机分子组成结构易调控、有机高分子聚合物易加工成型以及陶瓷耐高温性能优异的特点，制得的多种非氧化物陶瓷纤维普遍具有强度高、耐高温的优点，满足作为复合材料增强相的需要。

先驱体转化法合成非氧化物纤维的历史可追溯至1975年，当时Yajima等采用高温高压重排技术成功合成了聚碳硅烷，进而制备出SiC纤维[1]。1978年，他们又通过将聚二甲基硅烷与聚硼二苯基硅氧烷在常压下反应，合成了可纺丝的聚碳硅烷，并成功制备出高强度的SiC纤维[2]。基于Yajima的专利技术，日本碳公司进一步实现了Nicalon连续SiC纤维的工业化生产。为制备具备更高耐高温性的纤维，含硼、铝、钛、锆等异质元素的SiC纤维和多元Si(B/Al)CN陶瓷纤维分别形成了异质元素烧结型SiC纤维和SiBCN纤维。该类纤维长时耐温超过1500 ℃，短时极限耐温可达2000 ℃，在航空航天和核能领域展现出巨大的应用潜力[3~5]。同时，功能化陶瓷纤维的研究也取得了显著进展。例如：日本UBE公司成功开发出具有不同电阻率的SiC纤维；低介电常数的SiNO纤维、BN纤维和SiBN纤维在国内外得到广泛研究[6]，并受到研究人员的重点关注。半个世纪以来，先驱体转化法已成为制备非氧化物陶瓷纤维的主流方法，并催生了多品种、系列化的陶瓷纤维材料，为纤维增强陶瓷基复合材料的蓬勃发展提供了有力支撑。

先驱体转化制备非氧化物陶瓷纤维，典型工艺通常包括4个过程：先驱体合成、纺丝、不熔化和高温烧成。4个工序前后衔接，相互制约，每个过程都对最终纤维结构与性能产生重要影响，全流程的协同调控是获得高质量陶瓷纤维的关键。为开发更高性能、更多功能的陶瓷纤维，先驱体转化方法也在不断拓展，4个工序的技术手段日益丰富。国防科技大学自1980年组建陶瓷纤维与先驱体课题组之后，始终聚焦先驱体转化技术发展，并建成了新型陶瓷纤维及其复合材料国家级重点实验室，实现了多品种陶瓷纤维国产化。本文主要总结了该课题组在连续陶瓷纤维方面的研究进展，分别从先驱体合成与结构调控、有机无机转化过程调控、纤维表面调控3个方面介绍了高性能纤维的策略，期望为相关科研人员提供一些参考，共同推动我国非氧化物陶瓷纤维创新发展。

1 先驱体合成与结构调控策略

合成可纺丝的聚合物先驱体是非氧化物陶瓷纤维制备工艺的第一步。聚合物先驱体的骨架结构是非氧化陶瓷纤维共价键网络结构的源头，也是陶瓷纤维结构与性能的先天基因。因此，先驱体的组成结构直接影响其纺丝性能以及成品纤维性能，需要在可纺性和目标成分的双重约束下进行结构调控。根据纤维成分与性能的要求，基本策略是选用不同的原料和合成条件(反应温度、时间、压力等)调整先驱体组成结构，还可以引入无机纳米粒子形成混杂先驱体，本节通过介绍几种常见纤维的先驱体合成方式与性能特点，简要介绍先驱体结构调控的研究进展。

1.1 SiC纤维的先驱体结构调控

先驱体转化法制备SiC纤维是国内外研究的重点方向，3个代次的SiC纤维迭代发展，第二代SiC纤维已成为主流货架产品，第三代SiC纤维制备工艺也趋于成熟。SiC纤维的精细结构调控以提升耐高温氧化和抗蠕变性能为目标，已成为目前SiC纤维的研究焦点，其中引入异质元素调控晶粒生长是有效策略。利用化学反应设计，将含异质元素的化合物或配合物以化学键合的形式引入聚合物结构，可从分子层面实现异质元素在纤维中的均匀分布。铝、钛、锆、硼等异质元素可在SiC纤维晶界处以单质或化合物的形式富集，抑制β-SiC晶粒异常粗化，从而提高SiC纤维的耐高温性能，或作为烧结助剂降低纤维内部孔隙，使纤维结构致密化而受关注[7~10]。其中，含铝SiC纤维因其优异的耐高温、抗高温氧化、耐腐蚀性能成为国内外研究人员研发的重点。含铝SiC纤维的先驱体最早由Ishikawa等以聚碳硅烷(PCS)与乙酰丙酮铝($Al(acac)_3$)为原料聚合而成[5]。目前

沿袭此路线制备的纤维有 Tyranno SA_3 和 Tyranno SA_4[11]，其中 Tyranno SA_4 纤维在室温下拉伸强度达到 4 GPa，在 1800 ℃高温退火 100 h 后，未显示晶粒明显增长，具有良好的力学性能以及高温稳定性[12]。

含铝 SiC 纤维的高温烧结现象有利于制备大晶粒尺寸、致密且高模量的纤维。课题组在含铝化合物改性聚碳硅烷方面进行了长期探索，研究了不同化学改性方法对纤维结构与性能的作用。2004 年，Yu 等利用 PCS 中 Si－H 键与 $Al(acac)_3$ 合成 Y-PACS (图 1a)，并制得 $SiC_{1.04}O_{0.2}Al_{0.03}$ 纤维[13~15]。该纤维拉伸强度为 2.3 GPa、杨氏模量为 390 GPa，经 1800 ℃处理 1 h，强度保持率达 98%[16]。为研究合成条件对先驱体以及纤维组成与性能带来的影响，Yuan 等对 $Al(acac)_3$ 含量、合成反应温度与时间调控，发现随着反应温度与时间的延长，PCS 与 $Al(acac)_3$ 的反应程度提高，PACS 的分子量与软化点增大，可纺性下降。在 $Al(acac)_3$ 投料比为 8 wt%时，最佳合成条件为 370 ℃，4~6 h，可制备直径为 16~18 μm 的 PACS 原纤维，为后续含铝 SiC 纤维的制备奠定了基础[17]。Gou 等采用质量分数为 6% 的 $Al(acac)_3$ 合成的 PACS-6 前驱体作为纺丝原料，经 1300 ℃氮气热解制得抗拉强度为 2.1 GPa、弹性模量为 220 GPa 的 Si－C－O－Al 纤维[18]。类似 Tyranno SA 纤维技术路线，利用 Si－C－O－Al 纤维中 SiC_xO_y 相的高温分解来脱除富余的 C、O 元素，实现高温致密化，制备出 C/Si 为 1.05、氧质量分数低于 0.5% 的 SiC 纤维[19]。纤维在 1300 ℃空气中展现出优异的耐高温氧化性能[20,21]。不同 Al 化合物对合成 PACS 具有显著影响 (如 $Al(OBu^s)_3$ 和 $Al(OBu^s)_2(etac)$)，Xie 等采用二甲基氯化铝 ($(CH_3)_2AlCl$) 和 PCS 为原料，在常压下利用 Al－Cl 与 Si－H 之间的反应合成 X-PACS (图 1a)[22]。该先驱体具有低氧质量分数 (1.36%)、高陶瓷产率 (72.5%) 的特点，熔融纺丝得到直径 12.6 μm 的 PACS 原纤维。

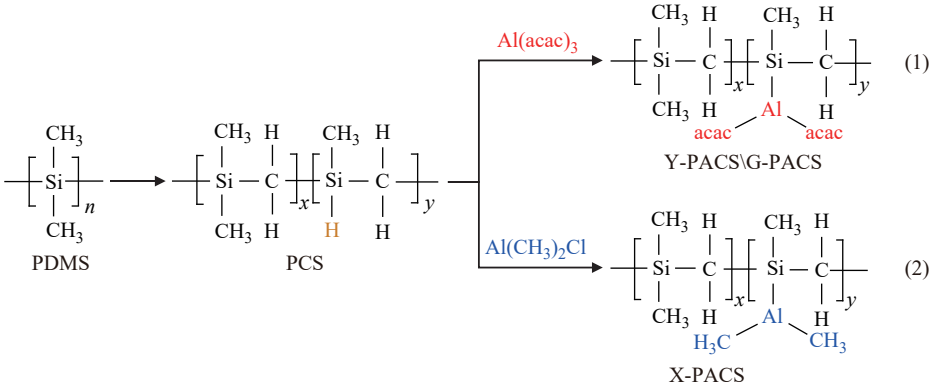


图 1　Y-PACS/G-PACS、X-PACS 合成路线[13,18,22]

Figure 1　Synthetic routes of Y-PACS/G-PACS and X-PACS[13,18,22]

1.2　SiBCN 纤维的先驱体结构调控

SiBCN 纤维是多元化陶瓷纤维的典型代表，独特的共价键网络结构赋予其优良的耐高温性能以及抗蠕变性能。以 SiBCN 陶瓷成分调控为目标，国内外开发了多种多样的先驱体聚硼硅氮烷 (PBSZ)，其中一些成功制备出了连续陶瓷纤维。聚硼硅氮烷主要合成路线有两类：聚合物改性路线和单体聚合路线。其中，Riedel 等对硼改性聚硅氮烷制备 SiBCN 陶瓷进行了系统研究，以二氯甲基乙烯硅烷 (DCMVS)、硼烷二甲硫醚络合物为原料合成了三 (二氯甲基乙烯基硅烷) 硼烷 $B(C_2H_4SiCH_3Cl_2)_3$，并利用氨气氨解后得到 R-PBSZ (图 2a)[3]。Bernard 等在 Riedel 的研究基础上，改用甲胺，降低先驱体交联度，得到可纺硼修饰聚硅氮烷 B-PBSZ(图 2a)[23]。Viard 将上述两种硼改性聚氮硅烷共混制得 V-PBSZ 先驱体 (图 2a)[24]。该先驱体中 B 元素以 B－C、B－N 以及 B－B 的键合形式存在 (图 2c)，陶瓷产率为 49%，制得的 SiBCN 纤维最大拉伸强度为 2.0 GPa[24]。以小分子为原料合成单体然后聚合是合成 PBSZ 有效路线。图 2(b) 和 2(d) 显示 Wilfert 利用单体路线多步法以六甲基二硅氮烷 (HMDZ)、BCl_3、Me_xSiCl_{4-x} 作为原料合成单体，然后利用甲胺聚合得到富含 B－N 六元环的 J-PBSZ[25,26]。该

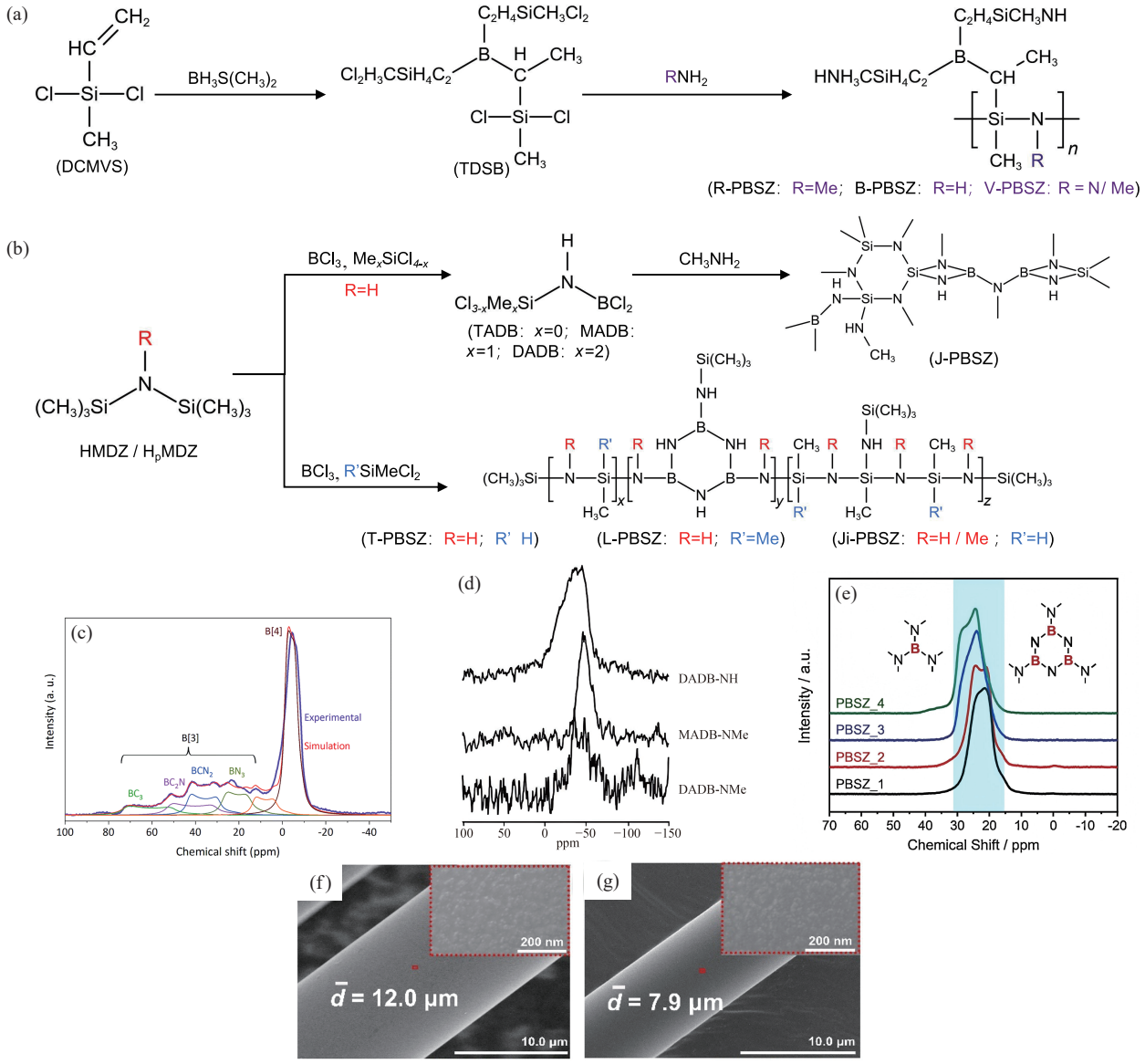


图 2 (a) R-PBSZ、B-PBSZ、V-PBSZ 的合成路线[3,23,24]；(b) J-PBSZ、T-PBSZ、L-PBSZ、J-PBSZ 的合成路线[25,30,33,34,37]。V-PBSZ (c)[24] (2017 The Royal Society of Chemistry 版权许可)，J-PBSZ (d)[26] (2008 The Royal Society of Chemistry 版权许可) 与 Ji-PBSZ (e) 的 ^{11}B MAS NMR 光谱[37]；(f) 以 HMDZ 为氮源制备的 SiBCN 纤维 SEM 图及其放大图[37]；(g) 以 HMDZ/H_pMDZ 摩尔比为 1/1 为氮源制备的 SiBCN 纤维 SEM 图及其放大图[37] (2021 Elsevier 版权许可)

Figure 2 (a) Synthetic routes of R-PBSZ, B-PBSZ, and V-PBSZ[3,23,24]; (b) Synthetic routes of J-PBSZ, T-PBSZ, L-PBSZ, and J-PBSZ[25,30,33,34,37]. ^{11}B MAS NMR spectra of (c) V-PBSZ (Reprinted with permission from Ref.[24]; Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry), (d) J-PBSZ (Reprinted with permission from Ref.[26]; Copyright 2008 The Royal Society of Chemistry) and (e) Ji-PBSZ; (f) SEM images of SiBCN fibers prepared using HMDZ as the nitrogen source and the enlarged view; (g) SEM images of SiBCN fibers prepared using HMDZ/H_pMDZ (1/1, molar ratio) as the nitrogen source and the enlarged view (Reprinted with permission from Ref.[37]; Copyright 2021 Elsevier)

先驱体最终成功制备出连续SiBCN纤维，并在德国政府支持下推动了SiBCN纤维的工程化研究。Lee采用一釜法以三氯化硼(BTC)、三氯硅烷(TCS)、六甲基二硅氮烷(HMDZ)为原料合成了PBSZ[27]。单体路线一釜法合成PBSZ具有合成步骤简单、合成结果稳定的优点。近年，为提升SiBCN纤维性能，研究人员对一釜法合成PBSZ的原料展开探索。中国科学院化学研究所Chen等研究了不同胺源对PBSZ组成与性能的影响，发现四甲基二乙烯基二硅氮烷为胺源时，PBSZ交联温度低，且碳含量随其用量增加而上升[28]。宁波大学Duan等以十硼十二氢二氧基-腈配合物作

为硼源实现了硼质量分数0%~40%可调，陶瓷产率从50.92%升至90.85%[29]。

本课题组主要采用低温预聚和高温缩聚的一釜法制备PBSZ先驱体，重点探究改变分子活性官能团以及原料配比对先驱体纺丝性能以及最终纤维性能的影响。Tang等分别以$HMeSiCl_2$代替$HSiCl_3$，以七甲基二硅氮烷(H_pMDZ)代替HMDZ，减少反应活性位点，合成两种可纺的T-PBSZ(图2b)，其中以H_pMDZ为原料制备的SiBCN纤维强度可达2.2 GPa[30~33]。为了进一步控制先驱体交联度，Li等以三氯甲基硅烷($MeSiCl_3$)代替$HMeSiCl_2$合成L-PBSZ，并制备了拉伸强度为1.5 GPa的SiBCN纤维[34]。元素含量比例的控制也是调控的重点对象。Ji通过控制BTC、DCMS、HMDZ的比例发现 BTC:DCMS:HMDZ为1:1:6的PBSZ先驱体有良好的纺丝性能，转化的SiBCN陶瓷中Si主要以SiN_4和SiN_3C形式存在，B主要以B－N六元环形式存在，同时含有少量B－C结构，C主要以石墨碳原子簇形式存在(图2e)[35]。制备的纤维经1600 ℃高温处理，拉伸强度基本保持不变[36]。当处理温度高于1700 ℃时，纤维因β-SiC与BNC_2结晶造成缺陷而失效。进一步调整氮源中六甲基二硅氮烷(HMDZ)与七甲基二硅烷(H_pMDZ)所占比例得到Ji-PBSZ(图2b)，部分N－H基团被N－CH_3基团取代，先驱体的交联度降低，能有效改善PBSZ的纺丝性能，制得的纤维直径减小，制得了直径为7.9 μm的SiBCN纤维[37](图2f和2g)。

1.3　BN纤维的先驱体结构调控

BN纤维具有*h*-BN耐高温、高导热和低介电常数等性质，同时可编织成复杂织物，是高温绝缘、高导热和透波等应用领域的理想材料。先驱体转化BN纤维研究起步很早、发展很慢，主要是由于BN陶瓷先驱体的合成与转化过程需要严格控制无水无氧环境。与其他纤维先驱体类似，BN纤维的先驱体既要聚合物中硼、氮元素比例接近化学计量比，也要具备满足纺丝条件的熔融特性。三氯环硼氮烷(TCB)的胺解聚合是制备聚硼氮烷的可靠方法。中国科学院过程工程研究所Chen等利用TCB与BCl_3分别与甲胺反应合成MAB与TAB，进一步混合反应合成PTMAB (图3a)，陶瓷产率为59.25% (图3b)，并制备了拉伸强度约为0.72 GPa，介电常数在2.77~3.30之间，介电损耗小于6.4×10^{-4}的BN纤维[38]。为提高纤维的力学性能，Tan等向PTMAB先驱体中加入聚硅氮烷(PSZ)，制备了由BN(壳)、Si_3N_4(芯)组成的BN纤维，有良好的透波性能(ε=3.34，tanδ=0.0047)[39,40]。无定形Si_3N_4相使纤维的拉伸强度提升至1.36 GPa。同时使其在1600 ℃仍能保持无定形结构，具有良好的高温稳定性。

国防科技大学从1985年开始研究先驱体转化法制备BN纤维，以硼氮烷的合成与结构入手陆续合成了多种先驱体并制备出了连续BN纤维。通过对TCB分子上的氯原子进行不对称取代引入烷胺基，提高分子结构的线性程度，从而获得具有较好纺丝性能的聚硼氮烷。邓橙等利用正丙胺与甲胺取代TCB得到单体，然后加热聚合制得可纺先驱体[41]。Lei等采用两步法，用丙胺(*n*-PA)先取代TCB的1个氯原子，然后用甲胺(MA)取代TCB剩余的2个氯原子合成PAB单体，丙胺基较大的位阻有利于单体在聚合过程中脱去甲胺基，最终聚合得到能够纺丝并且陶瓷产率为51.43%的PPAB先驱体(图3a)，并制备出拉伸强度在0.85 GPa的BN连续纤维[42,43]。为进一步提高纤维的性能，Du等在DFT模拟计算的基础上采用不同比例MAB与PAB共聚策略得到陶瓷产率在59.37%~64.17%范围内的PPMAB先驱体(图3a和3c)[44]。PPMAB制成的BN纤维具有高结晶近化学计量比的特性，拉伸强度达1.6 GPa (图3d)，弹性模量为239 GPa，有良好的透波性能($2.33<\varepsilon<2.5$, $\tan\delta<3.4\times10^{-3}$)[45]。相比而言，掺入$Si_3N_4$非晶相的BN纤维在力学性能上提升空间较大，而选用新型的聚硼硅氮烷则完全保留*h*-BN的理想结构，有利于制备高稳定性和高导热性的BN纤维。

1.4　纳米粒子混杂先驱体的结构调控

石墨烯(Gr)、多壁碳纳米管(MWCNTs)、氮化硼纳米片(BNNS)等纳米材料因优异的力学性能，且阻碍陶瓷基体高温下晶界迁移和晶粒长大，被广泛应用于先驱体的结构修饰，制备纳米复合材料。但无机纳米粒子容易团聚，改性陶瓷先驱体并制备连续陶瓷纤维具有较大挑战性[46]。对此，课题组对无机纳米材料进行化学改性，如图4(a)~4(c)所示，利用化学键合方式将其引入先驱体中，成功制备出连续陶瓷纤维(图4d~4i)。

氮化硼纳米片(BNNS)修饰聚碳硅烷(PCS)可得到SiC纤维并改善了耐高温性能。Song等用柠檬

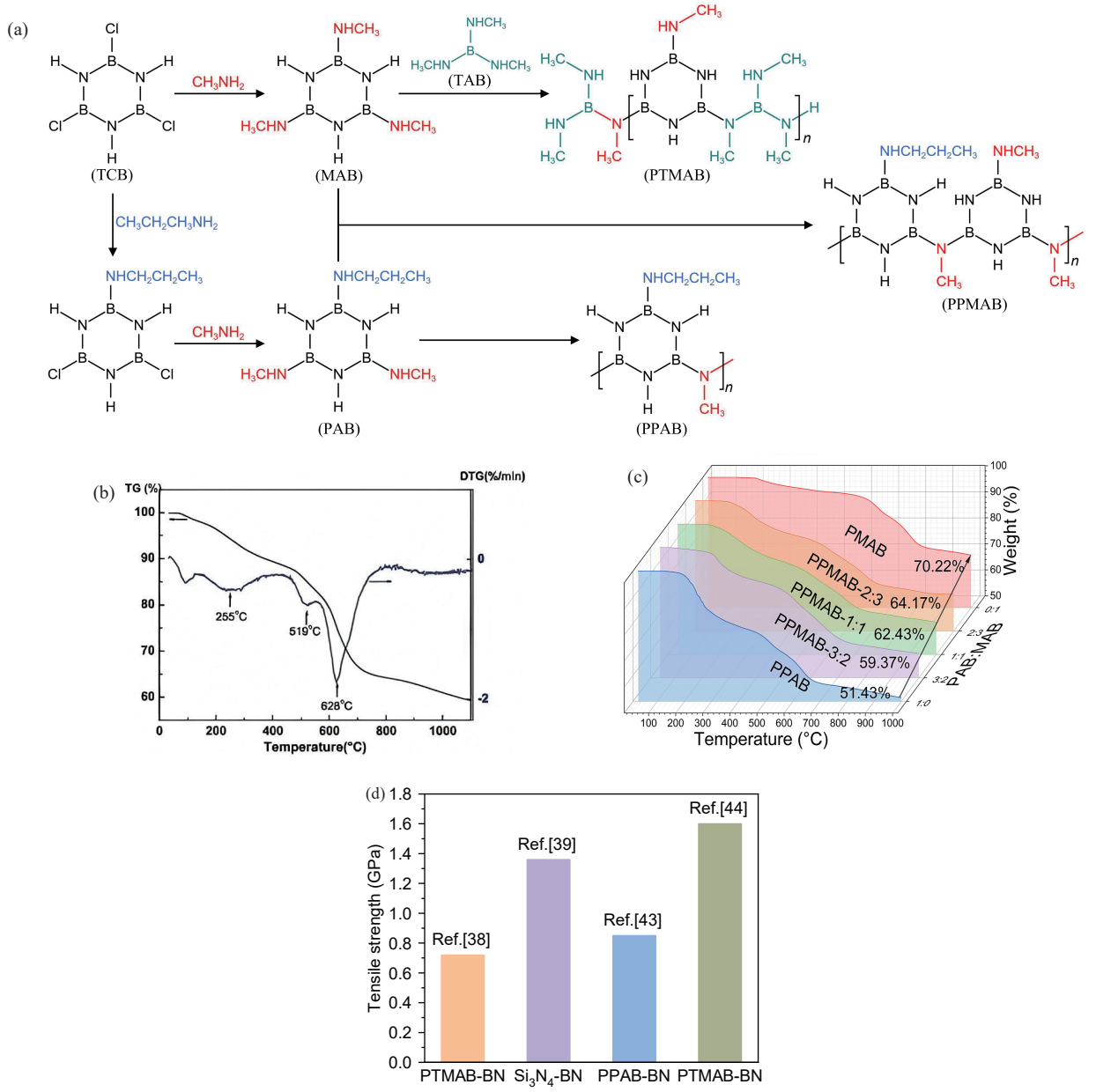


图 3 (a) PTMAB、PPAB、PPMAB 的合成过程[38,43,44]；(b) PTMAB 的 TG 曲线[38] (2017 Elsevier 版权许可)；(c) PPAB 与 PPMAB 的 TG 曲线[44] (2021 John Wiley and Sons 版权许可)；(d) PTMAB、PTMAB 与 PSZ 共聚、PPAB、PPMAB 制备纤维的拉伸强度

Figure 3 (a) Synthesis processes of PTMAB, PPAB and PPMAB[38,43,44]; (b) TG curves of PTMAB[38] (Reprinted with permission from Ref.[38]; Copyright 2012 Elsevier); (c) TG curves of PPAB and PPMAB[44] (Reprinted with permission from Ref.[44]; Copyright 2021 John Wiley and Sons); (d) Tensile strength of the fibers prepared from PTMAB, the copolymer of PTMAB and PSZ, PPAB and PPMAB

酸辅助球磨*h*-BN一步法制备了高性能含羟基和氨基的BNNS(图4a)，并与PCS反应生成以Si－N、Si－O的形式键合的氮化硼纳米片复合聚碳硅烷(F-BNNS/PCS)，并制得图4(d)和4(e)展示的含BN相的F-BNNS/SiC纤维[47]。经F-BNNS修饰后的SiC纤维力学性能显著提升，其拉伸强度由1.84 GPa跃升至2.30 GPa，1500 ℃高温处理后强度相较未经BNNS修饰的SiC纤维有显著提高[48]。

石墨烯修饰聚碳硅烷(PCS)是一条提升SiC纤维力学性能与耐高温性能的全新路径。Liu等使用丙烯酰氯在氧化石墨烯(GO)引入乙烯基，乙烯基与PCS的Si－H结合，得到乙烯基改性氧化石墨烯(v-GO)/聚碳硅烷杂化先驱体(图4b)，并制得如图4(f)和图4(g)展示的含还原氧化石墨烯(rGO)的SiC纤维[49]。添加0.5 wt% rGO时，SiC纤维强度较未添加石墨烯的纤维提升了40%。同时该

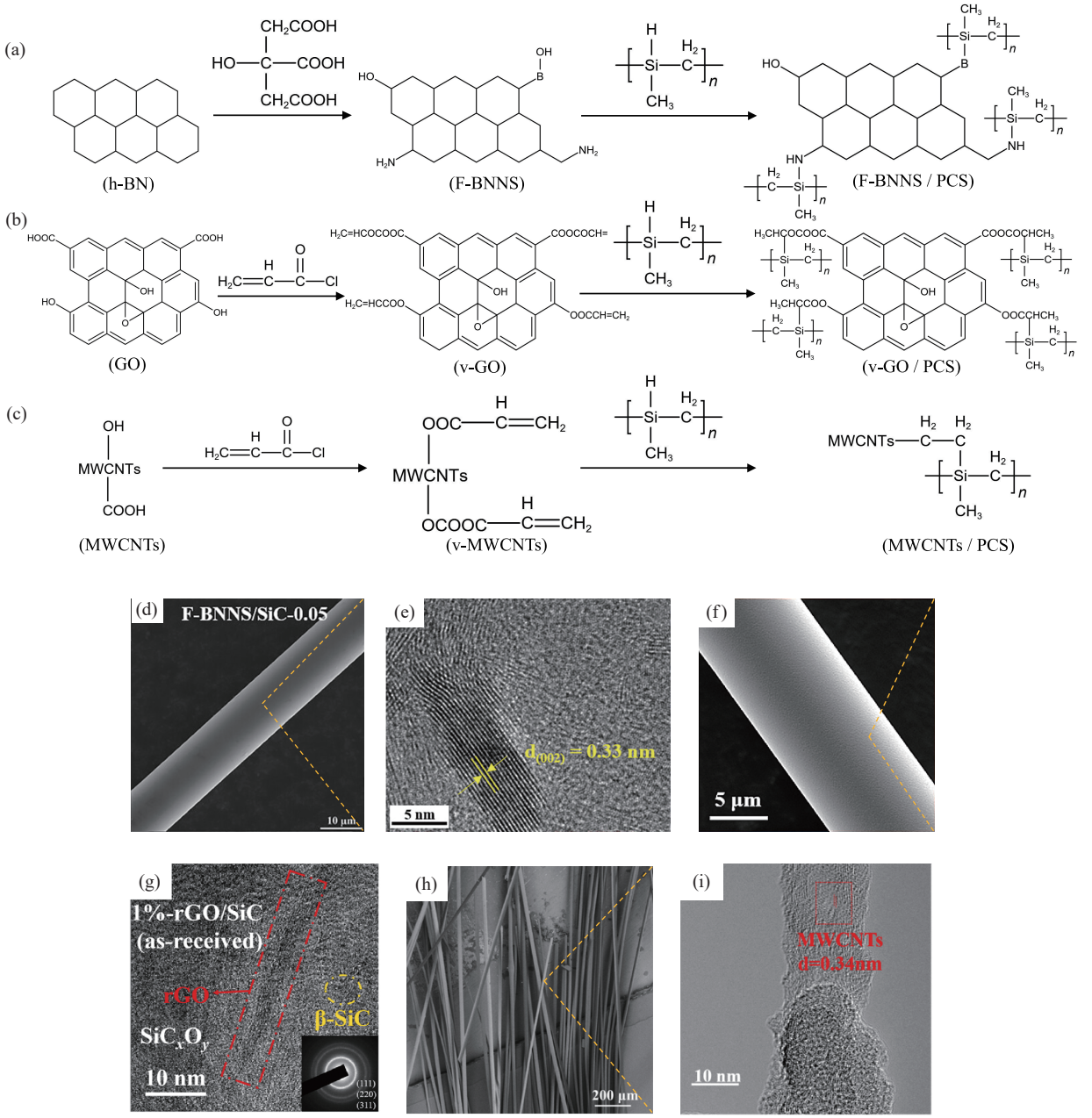


图 4　氮化硼纳米片复合材料/聚碳硅烷 (F-BNNS/PCS) 先驱体 (a)[47]，乙烯基桥接氧化石墨烯/聚碳硅烷 (v-GO/PCS) 杂化前驱体(b)[49]，以及多壁碳纳米管/聚碳硅烷 (MWCNTs/PCS) 杂化先驱体 (c) 的合成路线[51]。F-BNNS/SiC 纤维的 SEM 图 (d) 和 TEM (e) 图[48] (2024 John Wiley and Sons 版权许可)；rGO/SiC 纤维的 SEM 图 (f) 和 TEM 图 (g)[50] (2025 Elsevier 版权许可)；(f) MWCNTs/SiC 纤维的 SEM 图 (h) 和 TEM 图像 (i)[51] (2025 Elsevier 版权许可)

Figure 4　Synthesis route of boron nitride nanosheet composite/polycarbosilane (F-BNNS/PCS) precursor (a)[47], vinyl-bridged graphene oxide/polycarbosilane (v-GO/PCS) hybrid precursor (b)[49] and multi-walled carbon nanotube/polycarbosilane (MWCNTs/PCS) hybrid precursor (c)[51]. SEM image (d) and TEM image (e) of F-BNNS/SiC fibers (Reprinted with permission from Ref.[48]; Copyright (2024) John Wiley and Sons); SEM image (f) and TEM image (g) of rGO/SiC fibers (Reprinted with permission from Ref.[50]; Copyright (2025) Elsevier); SEM image (h) and TEM image (i) of MWCNTs/SiC fibers (Reprinted with permission from Ref.[51]; Copyright (2025) Elsevier)

纤维利用rGO的层状结构与SiC基体互锁抑制了SiC_xO_y相的分解，含0.5 wt% rGO的纤维使用温度也得到明显提高[50]。

多壁碳纳米管(MWCNTs)修饰聚碳硅烷(PCS)能够在提升先驱体陶瓷产率的同时保持其优良的纺丝性能。Zhang首先将乙烯基引入

MWCNTs(图4c)，利用乙烯基与PCS中的Si－H反应得到MWCNTs质量分数为0%、0.05%、0.10%、0.50%和1.00%的MWCNTs/PCS杂化先驱体，先驱体陶瓷产率由57.58%上升至81.44%。制得图4(h)和4(i)展示的直径为15 μm含MWCNTs的原纤维[51]。

基于先驱体结构调控策略制备非氧化物连续纤维需以分子设计为核心，兼顾先驱体纺丝性能与纤维目标成分的双重约束。通过精准调控原料种类、配比及合成条件优化先驱体的可纺性，并实现纤维组成结构的定向调控。研究实践表明，将含目标元素(如Al、B)或功能性结构(如纳米材料)的分子引入聚合物合成先驱体，是实现纤维性能优化的有效路径。在此过程中，通过精确控制原料组成与合成条件，可有效调节先驱体交联程度，在确保良好纺丝性能的同时提升陶瓷产率，从而提升纤维性能。例如：在SiC纤维制备中，通过引入异质元素或纳米材料抑制晶粒粗化，显著提升了纤维的耐高温性能；在SiBCN和BN纤维制备中，通过优化先驱体合成工艺，实现了纤维力学性能与高温稳定性的协同提升。先驱体分子设计与结构调控经过半个世纪的发展已形成完备的技术体系，积累了丰富的结构数据库。随着机器学习等新兴技术的引入，有望进一步加速高性能陶瓷纤维的开发进程，为航空航天、能源等领域提供更优质的材料解决方案。

2 有机无机转化过程的调控

2.1 交联过程的调控

不熔化阶段是聚合物纤维通过交联反应从热塑性向热固性转变的关键过程，通常采用的交联方法有热交联、空气或活性气氛交联、电子束或其他高能射线辐照交联。其中，活性气氛交联在实现先驱体交联的同时影响纤维组成结构，为纤维结构调控提供了可能途径。早期，Hasegawal提出采用卤化烃或不饱和烃蒸气作为固化剂气氛，在不引入氧的情况下，使聚碳硅烷原纤维不熔化，利用化学气相交联(CVC)制备了低氧的SiC纤维[52,53]。近年来除卤代烃、烃蒸气外，碘蒸气、臭氧被证明同样具有交联作用，碘蒸气能够加速Si－Si、Si－H、C－H、N－H等活性化学键断裂，产生自由基并交联固化，最终实现聚碳硅烷[54]、聚硅氮烷[55]交联固化。臭氧因为能氧化先驱体中Si－H与Si－CH_3基团形成Si－OH、Si－O－Si和Si＝O等基团，作为化学气相交联气氛被应用于PCS[56]与PSZ[57]固化。氧气和臭氧交联引入了大量的氧，对非氧化物陶瓷纤维的耐高温性能不利。课题组利用环己烯蒸气使用化学气相交联法固化PCS制备了低氧含量的SiC纤维[58]。在环己烯气氛中PCS的Si－H与Si－CH_3发生反应，生成自由基，达到一定浓度以后生成Si－CH_2－Si结构以及Si－Si结构而交联固化。对比化学气相沉积法制备的低氧SiC纤维(SiC-CVC)与电子束辐照交联的低氧SiC纤维(SiC-EB)，发现两种纤维均由β-SiC与自由碳组成，蕴含少量氧(SiC-CVC，ω(O)=2.14%；SiC-EB，ω(O)=1.48%)，其中SiC-EB纤维拉伸强度为1.55 GPa略高于SiC-CVC纤维的1.46 GPa[59]。

由于氮化物先驱体中N－H活性高，气氛交联在氮化物陶瓷纤维中应用更为广泛。在PBSZ原纤维交联气氛的选择中，课题组根据自制的PBSZ富含－$SiMe_3$基团的特点，使用氯硅烷或三氯化硼等低沸点氯化物作为交联气氛。低沸点氯化物中的－Cl能有效除去纤维中的－$SiMe_3$，在提高原纤维交联度同时调控纤维碳、硅含量，制备SiB(C)N纤维[33,34]。针对Si仅存于－$SiMe_3$的PBSZ，利用BCl_3、HCl气氛脱去－$ClSiMe_3$基团能够制得直径约为11 μm，拉伸强度为0.45 GPa的BN纤维[60]。

含氮元素与硼元素的交联气氛是制备BN纤维优先选择。研究表明，PPAB、PPMAB制备BN纤维的过程中，利用NH_3使纤维交联固化的同时能显著降低碳含量[45,61]。Du采用BCl_3辅助NH_3交联工艺，利用BCl_3与PPMAB (图5a)中的N－H与甲胺基反应提高交联度(图5b)，得到元素分布均匀硼氮比为1:1的近化学计量比结构的BN纤维。对比图5(d)~5(f)可知，采用BCl_3辅助NH_3交联工艺的BN纤维相较仅使用NH_3的BN纤维*h*-BN结晶度提高，缺陷更少，拉伸强度达到1.8 GPa[62]。

2.2 热解陶瓷化过程的调控

热解陶瓷化阶段是交联纤维由有机向无机转变的关键过程，会受到环境气氛的影响而改变最终纤维的成分与结构。通过热解气氛来调控纤维组成结构，已成为一种简单高效的控制策略。日本碳公司为降低SiC纤维中自由碳的含量以提升纤维的抗高温氧化性能，在纤维烧成过程引

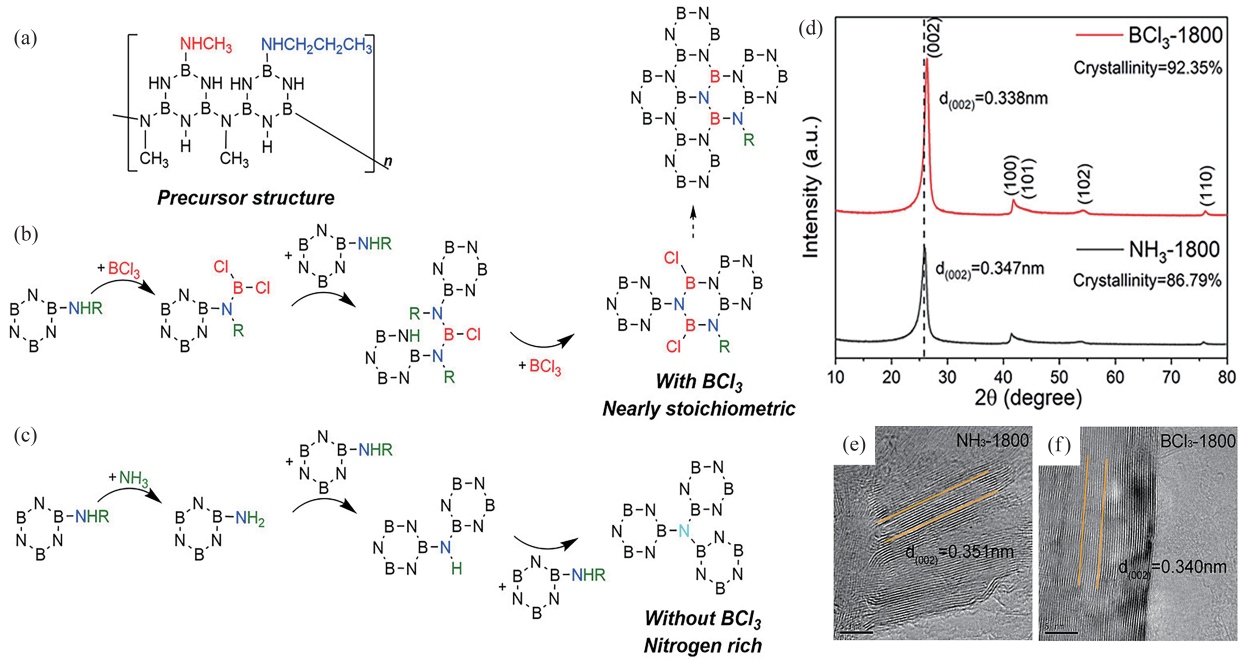


图 5　通过三氯化硼固化处理形成近化学计量的 BN 纤维的机理：(a)前驱体的结构；(b)与三氯化硼的固化反应机理；(c)无三氯化硼的固化反应机理。(d)三氯化硼的固化/无三氯化硼的固化制备的 BN 纤维 XRD 图；(e)纯 NH_3 气氛固化样品的结晶形貌；(f) BCl_3 辅助气氛固化样品的结晶形态[62] (2022 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 5　Mechanism of the formation of near-stoichiometric BN fibers through boron trichloride curing treatment: (a) structure of the precursor; (b) curing reaction mechanism with boron trichloride; (c) curing reaction mechanism without boron trichloride. (d) XRD patterns of BN fibers prepared by curing with boron trichloride and curing without boron trichloride; (e) Crystalline morphology of the sample cured in pure NH_3 atmosphere; (f) Crystalline morphology of the sample cured in the BCl_3-assisted atmosphere (Reprinted with permission from Ref.[62]; Copyright (2022) John Wiley and Sons)

入 H_2，使交联纤维热分解过程脱除大量 CH_4，大幅减少了纤维自由碳含量，获得近化学计量比的 Hi-Nicalon S 纤维[63]。经此处理后，纤维在空气中耐受温度由 1200 ℃提升至 1400 ℃。本课题组采用相同的调控策略，成功研制出了国产近化学计量比的 KD-S 纤维，该纤维 C/Si 为 1.06，经 1600 ℃、1 h 氩气处理仍保留 2.2 GPa[64,65]。

烧成气氛不仅影响陶瓷化过程，还可以引入异质元素，形成与原纤维迥异的新结构。利用高温氨气的强反应性是由含碳先驱体纤维制备氮化物陶瓷纤维的重要方法。Okamura 最早以 PCS 纤维在氨气中烧成，成功制备出 Si_3N_4 与 SiNO 纤维[66]。课题组对聚碳硅烷原纤维氮化脱碳路线进行了系统研究，以 PCS 纤维为原料，利用 NH_3 取代甲基和亚甲基以构建 Si－NH－Si 结构，相继开发了 SiNO 纤维、近化学计量比 Si_3N_4(KD-SN) 纤维以及 SiCN 纤维[67]。胡瑄等系统研究了 PCS 氮化制备的氮化硅纤维，碳质量分数为 0.6%，氧质量分数为 2.5%，拉伸强度为 1.5 GPa，模量为 140 GPa，在 1350 ℃氮气环境中处理 1 h，强度仍有 1.39 GPa[68~70]。控制热解过程中氨气的用量，可精确调控碳元素与氮元素含量。Long 等通过控制 NH_3 流速制得不同碳含量的 SiCN 纤维[71,72]。如图 6(a)~6(f)，纤维中 Si 的键合形式随碳含量升高由 Si－N 键向 Si－C 键发生转变，强度在 2.19~2.62 GPa。进一步观察图 6(g)~6(f) 可知，在 1600 ℃高温下，高碳含量纤维的较低碳含量纤维表面更为光滑，具有更优异的高温稳定性。以聚碳硅烷原纤维制备的 SiCN 纤维兼具传统聚硅氮烷路线制备的 SiCN 陶瓷中 SiC_xN_y 组成稳定与聚硅己碳二酰亚胺路线蕴含纳米簇抑制 Si_3N_4 结晶的优势，在 1600 ℃氮气处理 1 h 后，强度仍可维持在 80%，而且 SiCN 纤维还具有良好的电磁波吸收性质[73~75]。

原纤维有机无机化过程的调控需系统性协同交联与热解陶瓷化两个关键阶段：在交联过程中，依据先驱体化学特性，灵活选用热交联、高能射线辐照等物理方法，或活性气氛交联等化学手段，其中活性气氛交联因能同步影响纤维组成结

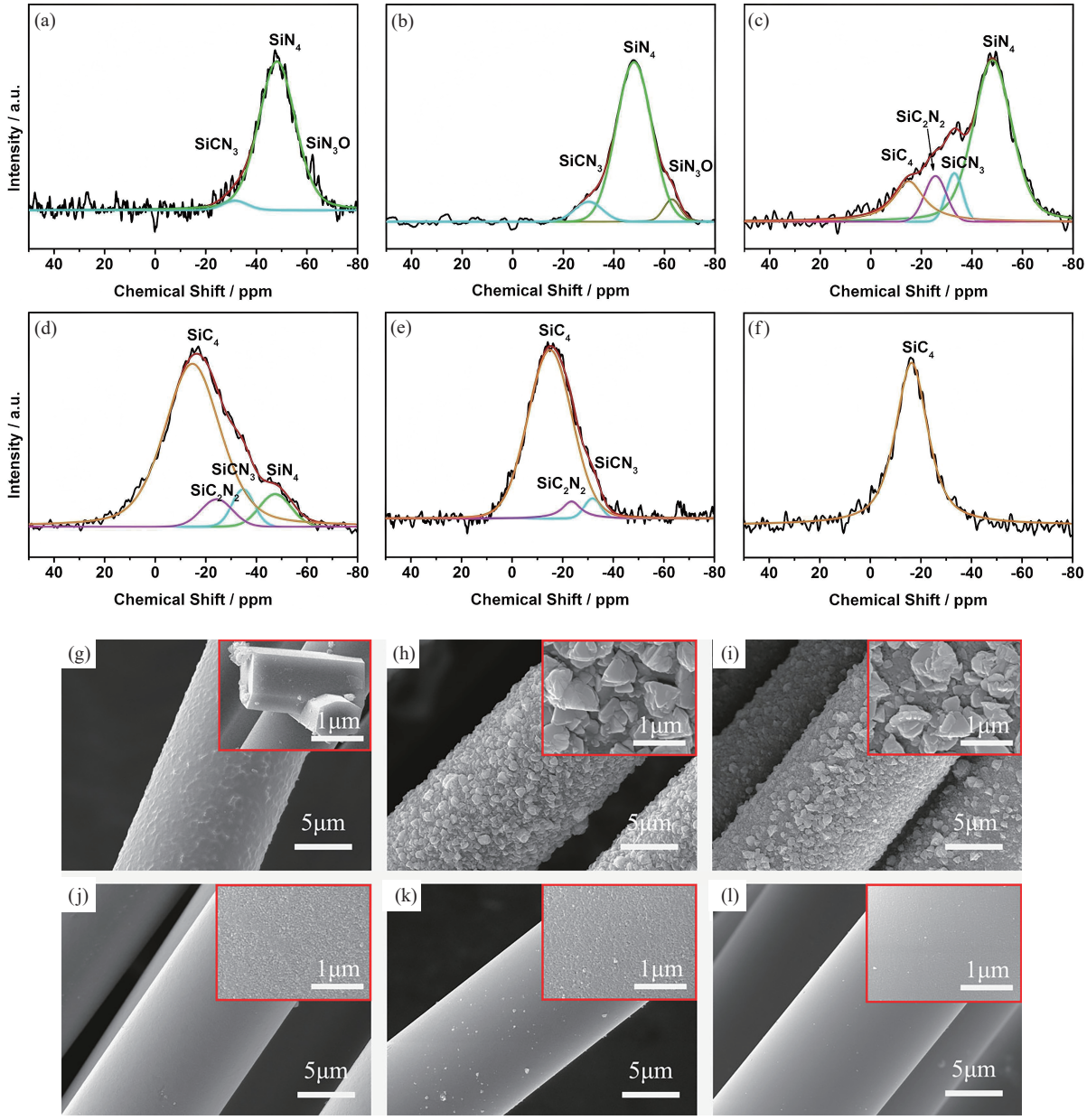


图6 SiCN纤维的^{29}Si MAS NMR谱：(a) SCN-2，(b) SCN-8，(c) SCN-15，(d) SCN-22，(e) SCN-28和(f) SCN-37(SCN-X；X为碳含量所占纤维质量分数)。在N_2气氛下1600 ℃退火后的SCN-2 (g)，SCN-8 (h)，SCN-15 (i)，SCN-22 (j)，SCN-28 (k)和SCN-37 (l)的SEM图像[71] (2019 American Chemical Society版权许可)

Figure 6 ^{29}Si MAS NMR spectra of SiCN fibers: (a) SCN-2, (b) SCN-8, (c) SCN-15, (d) SCN-22, (e) SCN-28 and (f) SCN-37 (SCN-X; X is the mass fraction of carbon content in the fiber). SEM images of SCN-2 (g), SCN-8 (h), SCN-15 (i), SCN-22 (j), SCN-28 (k) and SCN-37 (l) after annealing at 1600 ℃ in N_2 atmosphere (Reprinted with permission from Ref.[71]; Copyright 2019 American Chemical Society)

构而成为调控核心，如卤化烃、碘蒸气等可实现SiC纤维低氧交联，氯硅烷、三氯化硼等低沸点氯化物则适用于氮化物纤维的交联度与元素含量调控；在热解陶瓷化阶段，通过精准控制热解气氛组成与反应条件，一方面可定向调控纤维化学成分，如利用H_2降低SiC纤维自由碳含量以提升抗氧化性能，另一方面借助氨气等活性气氛引入异质元素，诱导Si—N等新键合结构形成，实现从有机到无机的可控转变，最终获得具备特定微观结构与优异性能的陶瓷纤维。尽管基于原纤维的有机无机转化过程调控是一种简单有效的调控纤维结构的方法，但值得特别注意的是，该方法涉及的多数气氛具有较强的反应活性、腐蚀性或其他危险性，给工艺设备及其环境控制条件带来了很大挑

战，同时气固相扩散过程的均匀性控制难度很大，限制了规模化应用。

3　纤维表面结构的调控

陶瓷纤维用于增强陶瓷基复合材料时，其表面往往需要进行特殊涂层处理以形成适合的界面相。表面涂层是一种既契合纤维增强复合材料要求，又能给予纤维切实保护的技术途径。SiC纤维表面涂层主要包括碳涂层与BN涂层，制备碳涂层主要采取化学气相沉积、氯刻蚀法以及真空热解法。化学气相沉积法通过化学反应在纤维表面形成涂层，有修复纤维表面缺陷的优点，Wu等利用乙醇蒸气，成功在KD-II SiC纤维表面制备碳涂层(图7a)，通过调控沉积温度与乙醇分压实现涂层厚度可在2.07~3.63 μm之间调控，并发现随着碳涂层厚度的增加，纤维的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势，在涂层厚度达到0.3 μm时，拉伸强度最大，达到2.73 GPa，相较原始纤维的2.18 GPa有所提升[76]。BN涂层相比较碳涂层有更优异的抗氧化性能，在SiC纤维表面制备BN涂层，通常利用BF_3与BCl_3等含硼化合物与氨气在纤维表面发生反应，生成结晶度较高的BN涂层以及酸性

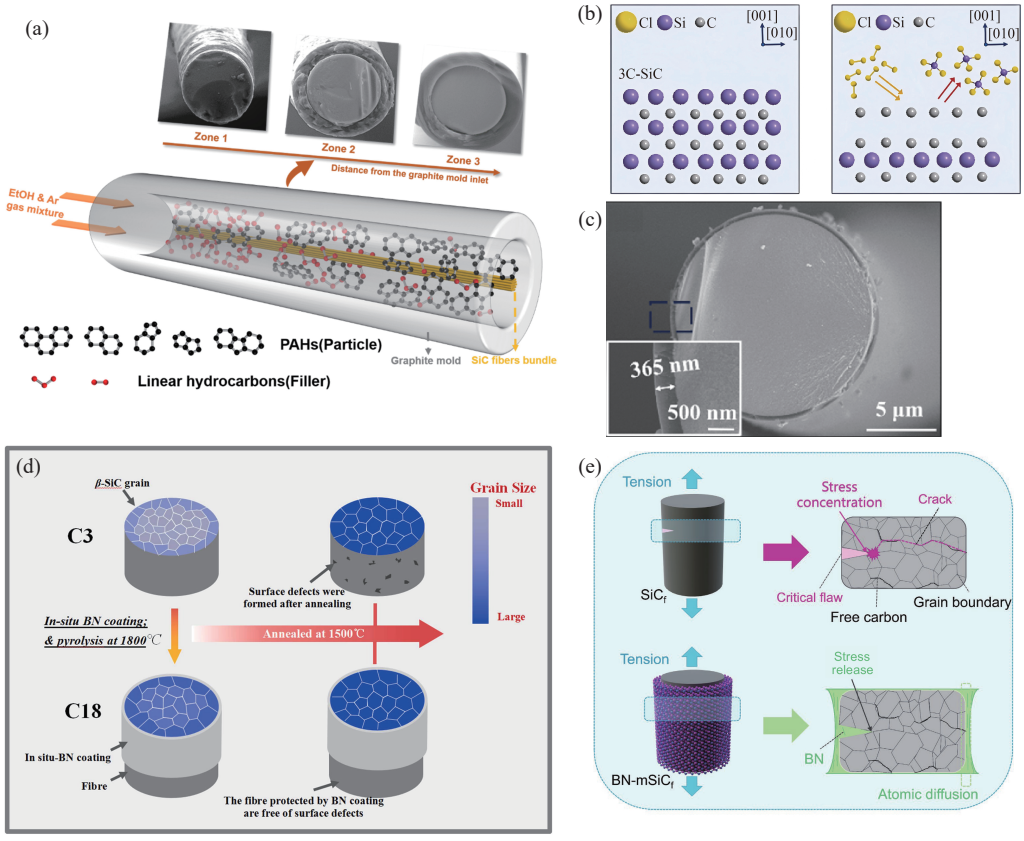


图 7　(a)富碳 SiC 纤维基于粒子填充模型的 CVD 系统中不同位置的 PyC 生长机理示意图[76] (2022 Elsevier 版权许可)；(b)富碳 SiC 纤维氯化反应过程[80]；(c)富碳 SiC 纤维氯化后 SEM 图[80] (2025 Elsevier 版权许可)；(d) CVI 法制备覆盖 BN 涂层的 SiC 纤维及纤维经 1500 ℃ 高温退火微观结构示意图[82] (2022 Elsevier 版权许可)；(e) PIP 法制备覆盖 BN 涂层的 SiC 纤维拉伸过程中微观结构示意图[83] (2024 清华大学出版社版权许可)

Figure 7　(a) Schematic diagram of the growth mechanism of PyC at different positions in the CVD system of carbon-rich SiC fibers based on the particle packing model (Reprinted with permission from Ref.[76]; Copyright (2022) Elsevier); (b) The chlorination reaction process of carbon-rich SiC fibers; (c) SEM image of carbon-rich SiC fibers after chlorination (Reprinted with permission from Ref.[80]; Copyright (2025) Elsevier); (d) Schematic diagram of the microstructure of SiC fibers coated with a BN coating prepared by the CVI method and the fibers after high-temperature annealing at 1500 ℃ (Reprinted with permission from Ref.[82]; Copyright (2022) Elsevier); (e) Schematic diagram of the microstructure during the tensile process of SiC fibers coated with a BN coating prepared by the PIP method (Reprinted with permission from Ref.[83]; Copyright (2024) Qinghua University Press)

气体[77,78]。

氯刻蚀法是通过氯气与碳化物发生化学反应，选择性地去除碳化物中的非碳元素在纤维表面制备碳涂层的方法，相较于化学气相沉积法更简便高效，所制涂层与纤维结合紧密、不易剥离，在连续富氧SiC纤维、富碳SiC纤维、近化学计量比的SiC纤维均有应用。Xu等将富氧SiC纤维氯化，表面SiC反应生成$SiCl_4$气体与原位碳，在纤维表面制备富碳涂层(图7b)[79]。研究发现，使用氯刻蚀法在SiC纤维表面制备碳涂层不可避免造成纤维力学性能下降，Zhao等通过控制反应温度、反应时间、氯气浓度制备原位碳涂层厚度在365~1310 nm的SiC(KD-II、KD-S)纤维[80]。碳涂层可作为反应界面进一步转化为BN涂层。Yuan等以三甲基硼酸盐($B(OCH_3)_3$)作硼源，使其与氨气在碳涂层近化学计量比SiC纤维(Cansas-3301)上反应，此过程中原位碳层因碳热还原被消耗，同时生成BN涂层，得到BN涂层厚度为150 nm的C18纤维[81,82]。在BN涂层的保护下纤维经1500 ℃高温处理表面依旧保持光滑，相对而言，未经处理的纤维表面因为晶粒尺寸的增大而使纤维性能急剧退化(图7d)。

聚合物浸渍裂解工艺是一种通过将纤维浸渍于先驱体中，随后进行干燥和高温热解处理，从而在纤维表面形成涂层的先进技术。Du将硝酸溶液改性的KD-S纤维浸入PPAB质量分数为2.5%、5.0%、7.5%和10.0%的先驱体溶液中，使浸渍液均匀分布在纤维表面(图7e)，然后蒸发溶剂、预固化、热解，得到涂层厚度分别为0.1、0.4、0.8、1.2 μm的BN涂层改性SiC纤维[83]。其中，覆盖0.4 μm BN涂层后，SiC纤维拉伸强度由2.39 GPa提升至2.51 GPa。1500 ℃高温处理2 h后，覆盖BN涂层的纤维强度保留率显著提高。

陶瓷纤维表面涂层处理是优化界面相、提升纤维性能的核心技术。针对SiC纤维，其碳涂层与BN涂层的制备主要通过以下途径实现：化学气相沉积法可通过精确控制反应条件(温度、气体分压)，在修复纤维表面缺陷的同时实现涂层厚度精准调控，并改善纤维拉伸强度；氯刻蚀法凭借氯气与碳化物的化学反应，选择性去除非碳元素形成碳涂层，虽工艺简便、结合牢固，但会导致纤维力学性能下降，需通过优化反应参数(温度、时间、氯气浓度)控制涂层厚度(365~1310 nm)；聚合物浸渍裂解工艺则通过将纤维浸入先驱体溶液，经干燥、预固化与热解，通过调节浸渍液浓度与浸渍时间，实现BN涂层厚度(0.1~1.2 μm)的灵活调控，有效提升纤维拉伸强度与高温稳定性。此外，碳涂层可作为中间层，通过碳热还原反应进一步转化为BN涂层，显著增强纤维抗氧化性能。各方法通过不同机制实现涂层与纤维的有效结合，协同优化纤维表面性能，满足复合材料在高温、强腐蚀等极端环境下的应用需求。

4 结语与展望

先驱体转化法已成为非氧化陶瓷纤维的主流制备方法。国防科技大学组建陶瓷纤维课题组四十余年来，始终专注国家战略需求，持续推动陶瓷纤维的国产化和自主创新。本文简要总结了其在先驱体转化非氧化物陶瓷纤维方面的研究思路和主要进展，介绍了先驱体结构的调控、有机无机转化过程的调控以及纤维表面的调控，从三个方面贯穿了陶瓷纤维制备的全流程，在碳化硅、氮化硅、氮化硼、硅硼氮和硅硼碳氮等非氧化物陶瓷纤维方面进行了诸多实践。先驱体与转化过程的协同调控方法，能够为非氧化物陶瓷纤维的定制化提供解决方案。

面向高性能化、低成本化和多功能化的需求，非氧化物陶瓷纤维正迎来蓬勃发展的新时期，这对我国相关领域的科研工作者提出了更高要求和更大挑战。首先，如何进一步提升陶瓷纤维的性能，针对不同装备的服役工况，从更高的耐温性、耐氧化性、耐辐照性以及耐疲劳蠕变性等方面，设计并开发出新型陶瓷纤维。其次，如何实现陶瓷纤维的低成本制备，针对装备急需的重点品种纤维，从低成本先驱体合成、高效率转化以及短流程工艺路线等方面，在保证性能基本相当的前提下，开发低成本制备技术，以拓展规模化应用并提升市场竞争力。再次，如何实现陶瓷纤维的结构功能一体化，围绕新概念和智能化装备应用，在结构承载功能的基础上赋予其电磁、传感等多重功能，这不仅符合自身发展趋势，也是时代发展的必然要求。相较于芳纶、碳纤维、氧化铝等高性能纤维，非氧化物陶瓷纤维尚未得到充分重视，先驱体转化陶瓷纤维领域的发展潜力仍有待深入挖掘。随着更多科研力量的投入和研发技术链条的完善，高性能非氧化物陶瓷纤维的自主创新能力、技术

和性能水平将实现大幅跃升，在国家重大装备建设中发挥更加重要的作用。

参考文献

1 Yajima, S.; Hayashi, J.; Omori, M. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength. *Chem. Lett.*, **1975**, 4(9), 931–934.

2 Yajima, S.; Hasegawa, Y.; Okamura, K.; Matsuzawa, T. Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor. *Nature*, **1978**, 273(5663), 525–527.

3 Riedel, R.; Kienzle, A.; Dressler, W.; Ruwisch, L.; Bill, J.; Aldinger, F. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2, 000 ℃. *Nature*, **1996**, 382(6594), 796–798.

4 Baldus, H. P.; Jansen, M. Novel high-performance ceramics: amorphous inorganic networks from molecular precursors. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36(4), 328–343.

5 Ishikawa, T.; Kohtoku, Y.; Kumagawa, K.; Yamamura, T.; Nagasawa, T. High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2, 200 ℃. *Nature*, **1998**, 391(6669), 773–775.

6 唐云．先驱体转化法制备SiBN陶瓷纤维研究．博士学位论文，长沙：国防科学技术大学，**2009**.

7 Yamamura, T.; Ishikawa, T.; Shibuya, M.; Hisayuki, T.; Okamura, K. Development of a new continuous Si-Ti-C-O fibre using an organometallic polymer precursor. *J. Mater. Sci.*, **1988**, 23(7), 2589–2594.

8 Zhang, H.; Ge, M.; Zhang, H. F.; Kong, W. J.; Yu, S. Q.; Zhang, W. G. Oxidation resistance and thermal stability of the SiC-ZrB_2 composite ceramic fibers. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2021**, 104(4), 1633–1640.

9 Zhuang, K. W.; Zhong, R.; Zhang, P.; Chen, J. X.; He, G. M. Effect of Zr content on microstructure and performance of polycrystalline SiC fiber. *J. Mater. Sci.*, **2024**, 59(7), 2728–2738.

10 Ge, M.; Lv, X. X.; Zhang, H.; Yu, S. Q.; Lu, Z. X.; Zhang, W. G. Microstructures of a SiC-ZrC ceramic fiber derived from a polymeric precursor. *Materials*, **2020**, 13(9), 2142.

11 Braun, J.; Sauder, C. Mechanical behavior of SiC/SiC composites reinforced with new Tyranno SA4 fibers: Effect of interphase thickness and comparison with Tyranno SA3 and Hi-Nicalon S reinforced composites. *J. Nucl. Mater.*, **2022**, 558, 153367.

12 Gietl, H.; Karakoc, O.; Koyanagi, T.; Harrison, S.; Katoh, Y. Emerging continuous SiC fibers for high-temperature applications. *Ceram. Int.*, **2024**, 50(18), 32893–32904.

13 Yu, Y. X.; Li, X. D.; Cao, F.; Feng, C. X.; Xiang, C. Synthesis and characterization of polyaluminocarbosilane as SiC ceramic precursor. *T Nonferr Met. Soc.*, **2004**, 14(4), 641–641.

14 Cao, F.; Kim, D. P.; Li, X. D.; Feng, C. X.; Song, Y. C. Synthesis of polyaluminocarbosilane and reaction mechanism study. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 85(13), 2787–2792.

15 Zheng, C. M.; Li, X. D.; Yu, Y. X.; Zhao, D. F. Conversion of polyaluminocarbosilane(PACS) to Si-Al-C-(O) fibers: evolutions and effect of oxygen. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2006**, 16(2), 254–258.

16 Yu, Y. X.; Li, X. D.; Cao, F. A near-stoichiometric sic-based fibre obtained from a polyaluminocarbosilane precursor. *Adv. Compos. Lett.*, **2004**, 13(5), 096369350401300504.

17 袁钦, 宋永才. Si(Al)C纤维先驱体聚铝碳硅烷的合成. 国防科技大学学报, **2017**, 39(1), 182–188.

18 Gou, Y. Z.; Wang, H.; Jian, K.; Wang, Y. D.; Wang, J.; Song, Y. C.; Xie, Z. F. Facile synthesis of melt-spinnable polyaluminocarbosilane using low-softening-point polycarbosilane for Si-C-Al-O fibers. *J. Mater. Sci.*, **2016**, 51(17), 8240–8249.

19 Gou, Y. Z.; Jian, K.; Wang, H.; Wang, J. Fabrication of nearly stoichiometric polycrystalline SiC fibers with excellent high-temperature stability up to 1900 ℃. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2018**, 101(5), 2050–2059.

20 吴爽，苟燕子，王永寿，宋曲之，张庆雨，王应德．高温热处理对国产KD-SA型SiC纤维组成结构与力学性能的影响．无机材料学报，**2023**, 38(5), 569–576.

21 Wu, S.; Gou, Y. Z.; Xiang, Y.; Kang, W. F.; Wang, Y. S.; Song, Q. Z.; Xu, N. N.; Wang, Y. D. Effect of long-time annealing at high temperature on the microstructure and mechanical properties of different types of SiC fibers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2024**, 185, 108291.

22 Xie, Z. F.; Gou, Y. Z. Polyaluminocarbosilane as precursor for aluminum-containing SiC fiber from oxygen-free sources. *Ceram. Int.*, **2016**, 42(8), 10439–10443.

23 Bernard, S.; Weinmann, M.; Gerstel, P.; Miele, P.; Aldinger, F. Boron-modified polysilazane as a novel single-source precursor for SiBCN ceramic fibers: synthesis, melt-spinning, curing and ceramic conversion. *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15(2), 289–299.

24 Viard, A.; Gottardo, L.; Lopez-Ferber, D.; Soleilhavoup, A.; Salameh, C.; Samal, S.; Gueguen, Y.; Rouxel, T.; Motz, G.; Babonneau, F.; Gervais, C.; Bernard, S. Molecular design of melt-spinnable co-polymers as Si-B-C-N fiber precursors. *Dalton Trans.*, **2017**, 46(39), 13510–13523.

25 Wilfert, J.; Jansen, M. One-pot synthesis of DMTA-analogous SiBNC preceramic polymer. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22(19), 9782–9786.

26 Müller, U.; Weinmann, M.; Jansen, M. Cl_2MeSi-NH-BCl_2 and $ClMe_2Si$-NH-BCl_2: novel processable single source precursors of amorphous Si/C/B/N ceramics. *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18(31), 3671–3679.

27 Lee, J.; Butt, D. P.; Baney, R. H.; Bowers, C. R.; Tulenko, J. S. Synthesis and pyrolysis of novel polysilazane to SiBCN ceramic. *J. Non Cryst. Solids*, **2005**, 351(37-39), 2995–3005.

28 陈楚童, 陈艳杰, 罗永明, 张宗波, 徐彩虹. 胺源对“一锅法”合成聚硼硅氮烷结构及性能的影响. 高分子学报, **2024**, 55(2), 161–171.

29 Duan, L. T.; Li, T. H.; Zhao, Y. Z.; Dang, Y. P.; Zhang, J. N.; Chen, K.; Xu, J.; Huang, Q.; Zhao, C. Z.; Song, Y. J. Polyborosilazane with broadly tunable boron content for SiBCN ceramics. *Inorg. Chem.*, **2023**, 62(25), 10014–10020.

30 Tang, Y.; Wang, J.; Li, X. D.; Yi, W. Synthesis of novel SiBNC fiber precursor by a one-pot route. *Adv. Polym. Derived Ceramics Compos.: Ceram. Trans.*, **2010**, 111–116.

31 Tang, Y.; Wang, J.; Li, X. D.; Wang, H.; Li, W. H.; Wang, X. Z. Preceramic polymer for Si-B-N-C fiber *via* one-step condensation of silane, BCl_3, and silazane. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 110(2), 921–928.

32 唐云, 王军, 李效东, 李文华, 王浩, 王小宙. 先驱体转化法制备Si-B-N-C陶瓷纤维及表征. 高等学校化学学报, **2008**, 29(8), 1515–1518.

33 Tang, Y.; Wang, J.; Li, X. D.; Xie, Z. F.; Wang, H.; Wang, Y. One-pot synthesis of novel polyborosilazane to SiBNC fibres. *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, 12(7), 602–604.

34 Li, W. H.; Wang, J.; Xie, Z. F.; Wang, H. A novel polyborosilazane for high-temperature amorphous Si–B–N–C ceramic fibres. *Ceram. Int.*, **2012**, 38(8), 6321–6326.

35 Ji, X. Y.; Shao, C. W.; Wang, H.; Wang, J.; Cheng, J.; Long, X.; Mao, T. F. A simple and efficient method for the synthesis of SiBNC ceramics with different Si/B atomic ratios. *Ceram. Int.*, **2017**, 43(10), 7469–7476.

36 Ji, X. Y.; Shao, C. W.; Wang, H.; Cheng, J.; Li, H. Curing green fibres infusible by electron beam irradiation for the preparation of SiBNC ceramic fibres. *Ceram. Int.*, **2017**, 43(14), 11218–11224.

37 Ji, X. Y.; Gao, H. F.; Zhang, S.; Jia, Y.; Ji, M. S.; Zhou, X. G.; Shao, C. W. Fine-diameter Si－B－C－N ceramic fibers enabled by polyborosilazanes with *N*-methyl pendant group. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2021**, 41(10), 5016–5025.

38 Chen, M. W.; Ge, M.; Zhang, W. G. Preparation and properties of hollow BN fibers derived from polymeric precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2012**, 32(12), 3521–3529.

39 Tan, J.; Ge, M.; Yu, S. Q.; Lu, Z. X.; Zhang, W. G. Microstructures and properties of ceramic fibers of h-BN containing amorphous Si_3N_4. *Materials*, **2019**, 12(23), 3812.

40 Li, Y.; Ge, M.; Yu, S. Q.; Zhang, H. F.; Huang, C. B.; Kong, W. J.; Wang, Z. G.; Zhang, W. G. Characterization and microstructural evolution of continuous BN ceramic fibers containing amorphous silicon nitride. *Materials*, **2021**, 14(20), 6194.

41 邓橙, 宋永才, 王应德, 李义和, 雷永鹏. 氮化硼纤维先驱体的制备与表征. 高等学校化学学报, **2010**, 31(3), 623–628.

42 Lei, Y. P.; Wang, Y. D.; Xue, J. G.; Song, Y. C. Influence of pyrolysis conditions on fabrication of polymer-derived BN fiber for wave transparent application. *Compos. Part B Eng.*, **2013**, 51, 254–259.

43 Lei, Y. P.; Wang, Y. D.; Song, Y. C.; Li, Y. H.; Wang, H.; Deng, C.; Xie, Z. F. Facile synthesis of a melt-spinnable polyborazine from asymmetric alkylaminoborazine. *Chin. Chem. Lett.*, **2010**, 21(9), 1079–1082.

44 Du, Y. A.; Wang, B.; Li, W.; Song, Q. Z.; Shao, C. W.; Han, C.; Wang, Y. D. Design and synthesis of a novel spinnable polyborazine precursor with high ceramic yield *via* one-pot copolymerization. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2021**, 104(11), 5509–5520.

45 Meng, F. X.; Li, W.; Du, Y. A.; Zhang, Y. B.; Wang, Y. D.; Wang, B. Insight into the evolution process from novel polyborazine precursor PPMAB to inorganic BN fiber. *Ceram. Int.*, **2022**, 48(22), 33373–33380.

46 Gonzalez-Ortiz, D.; Salameh, C.; Bechelany, M.; Miele, P. Nanostructured boron nitride-based materials: synthesis and applications. *Mater. Today Adv.*, **2020**, 8, 100107.

47 Song, Q. Z.; Wang, B.; Li, W.; Liu, W. J.; Wu, S.; Du, Y. A.; Wang, Y. D. Hydroxyl and amino bifunctionalized boron nitride nanosheets for high-strength and thermoconductive composite films. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2022**, 5(12), 17693–17701.

48 Song, Q. Z.; Long, X.; Wang, B.; Wang, Q. L.; Liu, W. J.; Xu, N. N.; Wu, S.; Du, Y. A.; Ou, Y. C.; Liu, T.; Wang, F. W.; Wang, Y. D. Boron nitride nanosheets composite SiC fibers with enhanced mechanical properties and high-temperature resistance. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2025**, 108(2), e20193.

49 Liu, T.; Han, C.; Ou, Y. C.; Wang, S. S.; Wang, B.; Zhang, X. S.; Zhang, S. H.; Song, Q. Z.; Du, Y. A.; Wang, Y. D. A novel vinyl-bridged graphene oxide/polycarbosilane precursor for harsh environment-resistant ceramic temperature sensor. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2024**, 44(14), 116697.

50 Liu, T.; Han, C.; Wang, S. S.; Ou, Y. C.; Zhang, X. S.; Zhang, S. H.; Song, Q. Z.; Du, Y. A.; Wang, F. W.; Wang, Y.

D. Embedding thermostable rGO/SiC_xO_y composite phase in SiC fibers for improved high temperature resistance. *Carbon*, **2025**, 233, 119858.

51 Zhang, S. H.; Han, C.; Zhang, X. S.; Wang, S. S.; Jin, F. Q.; Liu, T.; Wang, X. Z.; Shao, C. W.; Wang, Y. D. Synthesis and spinnability of vinyl-grafted carbon nanotubes/polycarbosilane precursor with high ceramic yield. *Ceram. Int.*, **2025**, 51(3), 2830–2839.

52 Hasegawa, Y. Si-C fiber prepared from polycarbosilane cured without oxygen. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **1992**, 2(1), 161–169.

53 Hasegawa, Y. New curing method for polycarbosilane with unsaturated hydrocarbons and application to thermally stable SiC fibre. *Compos. Sci. Technol.*, **1994**, 51(2), 161–166.

54 Hong, J.; Cho, K. Y.; Shin, D. G.; Kim, J. I.; Oh, S. T.; Riu, D. H. Low-temperature chemical vapour curing using iodine for fabrication of continuous silicon carbide fibres from low-molecular-weight polycarbosilane. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(8), 2781–2793.

55 鲍之豪. 聚硅氮烷纤维的碘不熔化处理及热裂解研究. 硕士学位论文, 杭州: 浙江理工大学, **2023**.

56 Zhen, X. L.; Pei, X. L.; Wang, Y. F.; Zhong, X. Q.; He, L.; Chai, Z. F.; Huang, Z. R.; Huang, Q. Crosslinking kinetics of polycarbosilane precursor in ozone atmosphere and the formation mechanism of continuous hollow SiC fiber. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2019**, 39(6), 2028–2035.

57 Li, X. H.; Luo, X. Y.; Li, J.; Li, J. X.; Yang, J. H.; Ahmad, Z.; Bao, Z. H.; Zhang, X.; Chen, J. J. Ozone infusiblization and curing mechanism of polysilazane ceramic precursor fibers. *J. Korean Ceram. Soc.*, **2023**, 60(5), 830–839.

58 李永强, 宋永才, 袁钦. 桥联法制备高软化点聚碳硅烷及其可纺性. 高分子学报, **2015**, (2), 186–196.

59 Yuan, Q.; Li, Y. Q.; Song, Y. C. Microstructure and thermal stability of low-oxygen SiC fibers prepared by an economical chemical vapor curing method. *Ceram. Int.*, **2017**, 43(12), 9128–9132.

60 李文华, 王军, 谢征芳, 王浩, 唐云. 含硅聚硼氮烷裂解转化制备氮化硼陶瓷纤维. 化学学报, **2012**, 70(1), 99–102.

61 Lei, Y. P.; Wang, Y. D.; Song, Y. C. Ammonia curing behavior of poly[(alkylamino)borazine] fiber. *Mater. Lett.*, **2012**, 71, 91–93.

62 Du, Y. A.; Wang, B.; Meng, F. X.; Li, W.; Wang, Y. D. Nearly stoichiometric BN fiber with high crystallinity achieved by boron trichloride assisted curing process. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2022**, 105(1), 82–89.

63 Takeda, M.; Urano, A.; Sakamoto, J. I.; Imai, Y. Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S. *J. Nucl. Mater.*, **1998**, 258, 1594–1599.

64 Gan, Y. F.; Wang, X. Z.; Wang, J.; Wang, H. Preparation and characterization of near-stoichiometric silicon carbon fibres. *RSC Adv.*, **2018**, 8(31), 17453–17461.

65 Zhao, W. X.; Gan, Y. F.; Wang, X. Z. Effects of firing process on the composition, structure, and properties of near stoichiometric SiC fiber. *Mater. Des.*, **2024**, 247, 113427.

66 Okamura, K.; Sato, M.; Hasegawa, Y. Silicon nitride fibers and silicon oxynitride fibers obtained by the nitridation of polycarbosilane. *Ceram. Int.*, **1987**, 13(1), 55–61.

67 宋永才, 李永强, 王得印, 简科, 薛金根, 王军, 谢征芳. 中国专利, CN101830706A. **2010-09-15**.

68 Hu, X.; Shao, C. W.; Wang, J.; Wang, H. Characterization and high-temperature degradation mechanism of continuous silicon nitride fibers. *J. Mater. Sci.*, **2017**, 52(12), 7555–7566.

69 胡暄, 纪小宇, 邵长伟, 王军, 王浩. 连续氮化硅陶瓷纤维的组成结构与性能研究. 功能材料, **2016**, 47(S1), 123–126.

70 Hou, Y. B.; Li, B.; Shao, C. W.; Li, D.; Yang, X. J.; Gao, S. T. Effect of high-temperature annealing in air and N_2 atmosphere on the mechanical properties of Si_3N_4 fibers. *Mater. Sci. Eng. A*, **2018**, 724, 502–508.

71 Long, X.; Shao, C. W.; Wang, S. S.; Wang, J. Nanochannel diffusion-controlled nitridation of polycarbosilanes for diversified SiCN fibers with interfacial gradient-SiC_xN_y phase and enhanced high-temperature stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(13), 12993–13002.

72 Long, X.; Shao, C. W.; Wang, J.; Wang, Y. D. High-temperature microstructural evolution of SiCN fibers derived from polycarbosilane with different C/N ratios. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2020**, 40(3), 622–629.

73 Haluschka, C.; Kleebe, H. J.; Franke, R.; Riedel, R. Silicon carbonitride ceramics derived from polysilazanes Part I. Investigation of compositional and structural properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2000**, 20(9), 1355–1364.

74 Mera, G.; Riedel, R.; Poli, F.; Müller, K. Carbon-rich SiCN ceramics derived from phenyl-containing poly(silylcarbodiimides). *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2009**, 29(13), 2873–2883.

75 Long, X.; Zhang, S.; Shao, C. W.; Wang, B.; Wang, Y. D. Effects of heat-treatment on the microstructure, electromagnetic wave absorbing properties, and mechanical properties of SiCN fibers. *Front. Mater.*, **2020**, 7, 563891.

76 Wu, X. C.; Li, L.; Wang, W. H.; Xu, H.; Zheng, R. X.; Liu, C. Y.; Li, G. D.; Ma, C. L. Texture control of pyrolytic carbon coatings and effects of coating thickness on the tensile properties of SiC fibers. *Mater. Chem. Phys.*, **2022**, 287, 126234.

77 Tay, R. Y.; Li, H. L.; Tsang, S. H.; Zhu, M. M.; Loeblein, M.; Jing, L.; Leong, F. N.; Teo, E. H. T. Trimethylamine borane: A new single-source precursor for monolayer h-BN single crystals and h-BCN thin films. *Chem. Mater.*, **2016**, 28(7), 2180–2190.

78 吕晓旭, 齐哲, 赵文青, 姜卓钰, 杨金华, 周怡然, 刘虎, 焦健. SiC_f/SiC复合材料氮化硼(BN)界面层及其复合界面层研究进展. 航空材料学报, **2019**, 39(5), 13–23.

79 Xu, H. N.; Wang, Q.; Xiao, H. R.; Li, X. D.; Su, X. H.; Tang, M.; Chen, L. F.; Li, S. W. *In situ* preparation of C-SiC_xO_y coatings with controllable composition on continuous oxygen-enriched SiC fibres. *RSC Adv.*, **2019**, 9(3), 1319–1326.

80 Zhao, W. X.; Wang, X. Z.; Liu, M. Y. Fabrication of *in situ* carbon coatings and their influence on mechanical properties of SiC fibers. *Ceram. Int.*, **2025**, 51(8), 10402–10414.

81 Yuan, M. J.; Zhou, T.; He, J.; Chen, L. F. Formation of boron nitride coatings on silicon carbide fibers using trimethylborate vapor. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, 382, 27–33.

82 Zhang, S. N.; Zhong, Z. H.; Hua, Y.; Wang, Q.; Zhang, G. J.; Li, S. W.; Chen, L. F. Properties of super heat-resistant silicon carbide fibres with *in situ* BN coating. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2022**, 42(14), 6404–6411.

83 Du, Y. A.; Wang, B.; Zhang, Y. B.; Song, Q. Z.; Wang, F. W.; Han, C.; Zhang, X. S.; Wang, Y. D. Online preparation of high-quality BN coatings with atomic diffusion based on carbon-free water-soluble precursor. *J. Adv. Ceram.*, **2024**, 13(3), 272–281.