

·综述·

航天先进复合材料用特种陶瓷前驱体研究进展

胡继东^{1*} 许艺芬¹ 李媛¹ 田跃龙¹ 李逸征^{2,3} 张宗波² 武婧书¹ 孙文婷¹

- (1. 航天材料及工艺研究所, 先进功能复合材料技术重点实验室, 北京 100076;
2. 中国科学院化学研究所, 中国科学院极端环境高分子材料重点实验室, 北京 100190;
3. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049)

摘要: 特种陶瓷前驱体是液相浸渍裂解工艺 (PIP) 制备先进陶瓷基复合材料的关键, 对复合材料的工艺性能和热力性能有着决定性的影响。目前航天先进复合材料的研制正朝着耐高温、高承载、抗烧蚀和低成本的方向发展, 这对可耐受 1600 °C 以上高温、具有高陶瓷产率和优异工艺性能的特种陶瓷前驱体材料提出了迫切需求。本文重点介绍了航天先进陶瓷基复合材料用特种陶瓷前驱体研究进展, 包括 SiC 前驱体 (使用温度 1500 °C 以上)、以 Si(B)CN 前驱体为代表的低成本前驱体 (使用温度 1400~1700 °C) 和超高温前驱体 (使用温度 2000 °C 以上)。对上述前驱体的合成方法、复合材料应用及其性能进行综述, 阐述分子结构、元素组成等对前驱体的基本性能及其复合材料力学性能、高温抗烧蚀性能的影响, 以期为新一代航天用先进陶瓷基复合材料研发提供理论指导。

关键词: 航天先进复合材料; 特种陶瓷前驱体; 耐高温; 高承载; 抗烧蚀

Research Progress on Special Ceramic Precursors for Advanced Aerospace Composite Materials

HU Ji-dong^{1*}, XU Yi-fen¹, LI Yuan¹, TIAN Yue-long¹, LI Yi-Zheng^{2,3},
ZHANG Zong-bo², WU Jing-shu¹, SUN Wen-ting¹

- (1. Institute of Space Material and Processing Technology, Advanced Functional Composite Materials Technology Key Laboratory, Beijing 100076, China; 2. Key Laboratory of Science and Technology on High-tech Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
3. School of Chemical Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Ceramic precursors are crucial for the preparation of ceramic matrix composites (CMCs), via precursor impregnation pyrolysis (PIP) technology, and have a decisive impact on the preparation process and properties of CMCs. At present, the development direction of advanced CMCs for aerospace is mainly focused on high temperature resistance, oxidation resistance, and high ablation resistance, resulting in an urgent need for ceramic precursors which can withstand temperatures above 1600 °C, have high ceramic yield, and excellent process performance. This article introduces the research progress of ceramic precursors for high-temperature and anti-oxidation ceramic matrix composites, including SiC precursors (for temperatures above 1500 °C), Si(B)CN precursors (for temperatures between 1400–1700 °C), on behalf of low-cost precursors, and certain other ceramic precursors for ultra-high temperature above 2000 °C. An overview of synthesis methods, application processing, and obtained properties of various precursors is provided. It elucidates the influence of molecular structure, elemental composition on the basic properties of ceramic precursors, as well as the mechanical properties and high-temperature oxidation resistance of composite materials. Some theoretical guidance is provided for the research and development of next

聚合物陶瓷前驱体专题特约综述; 2025-03-03 收稿, 2025-05-23 录用, 2025-08-27 网络出版

* 通信联系人: 胡继东, E-mail: hujidong2025@163.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.070

generation ceramic matrix composites for aerospace applications.

Keywords: Advanced composite materials for aerospace; Ceramic precursors; High temperature resistance; Ablative resistance; High load-bearing capacity

引用: 胡继东, 许艺芬, 李媛, 田跃龙, 李逸征, 张宗波, 武婧书, 孙文婷. 航天先进复合材料用特种陶瓷前驱体研究进展. 高分子通报, 2025, 38(10), 1451–1462.

Citation: Hu, J. D.; Xu, Y. F.; Li, Y.; Tian, Y. L.; Li, Y. Z.; Zhang, Z. B.; Wu, J. S.; Sun, W. T. Research progress on special ceramic precursors for advanced aerospace composite materials. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(10), 1451–1462.

随着航天飞行器向更高速度方向发展, 对热结构复合材料的耐高温性能、高承载能力和抗烧蚀性能提出了更为严苛的要求。陶瓷基热结构复合材料是由陶瓷基体和纤维增强相组成的复合材料, 具有耐高温、低密度、优异的高温力学性能和抗烧蚀性能等特性, 是航天飞行器的理想候选材料。制备陶瓷基复合材料的方法主要有化学气相渗透法、反应熔渗法和前驱体浸渍裂解法等。化学气相渗透法制备温度较低, 并且无外加压力, 纤维损伤较小, 但存在制备周期长、效率低、成本高、材料的致密度低、难于制备大尺寸构件等问题^[1]。反应熔渗法制备周期短、成本低且可实现大尺寸构件近净成形, 但存在纤维易被腐蚀、复合材料组分分布不均匀等问题^[2]。

前驱体浸渍裂解法 (precursor impregnation pyrolysis, PIP) 具备工艺简单、可在相对较低温度下制备复杂形状的近终尺寸构件等优点。欧美等国家很早就认识到陶瓷基复合材料的重要应用价值, 通过一系列持续支持的研究计划, 在高质量原材料、复合材料设计、制备工艺及工程应用等方面取得了多项突破性进展。例如: 2015年2月, 欧洲过渡性试验飞行器 (Intermediate Experimental Vehicle, IXV) 飞行成功, 其热防护系统头锥、迎风面大面积、翼前缘和体襟翼均采用 C/SiC 复合材料, 可以满足超过 1600 °C 的服役要求, 薄壁异形构件尺寸达到了米量级, 体现出很高的制备工艺水平, 技术成熟度较高^[3–5]。

近年来, 我国在基于前驱体法制备陶瓷基热结构复合材料领域取得显著进展, 成功攻克了大尺寸异形薄壁 C/SiC 热结构材料的设计与制备关键技术, 并实现了工程化应用。为满足热结构材料对更高耐温性能和更低成本的需求, 研究人员开发了 SiC、SiBCN、SiCN 等系列特种陶瓷前驱体 (如表 1 所示), 并促进了 C/SiBCN、C/SiHfBCN 及

表 1 新型陶瓷基热结构复合材料用的特种前驱体

Table 1 Precursors used in new ceramic based thermal structural materials

热结构陶瓷基材料	最高使用温度 (°C)	特种前驱体
C/SiC	1700	聚碳硅烷
SiC/SiC	1400	聚碳硅烷
C/SiCN	1400	聚硅氮烷
C/SiBCN	1700	聚硅硼氮碳烷
C/SiHfBCN	2000 °C 以上	聚硅铪硼碳氮

C/SiCN 等新型陶瓷基热结构材料的快速发展, 这些材料已在航天飞行器上得到实际应用。在 PIP 工艺中, 前驱体通常具备可溶、可熔特性, 经高温处理后能够形成相应陶瓷基体, 作为制备陶瓷基热结构复合材料的关键基础材料, 其性能直接影响复合材料的综合性能表现。

自 20 世纪 60 年代美国科学家 Ainge 等^[4]首次采用分子级前驱体制备非氧化物陶瓷材料以来, 前驱体法制备各类陶瓷及复合材料的研究取得了显著进展。特别是在 20 世纪 70 年代, 日本科学家 Yajima 成功合成聚碳硅烷并制备出碳化硅陶瓷纤维等材料, 进一步推动了该领域的发展^[3]。经过数十年的发展, 陶瓷前驱体先后经历了从固态向低黏度液态、从单一种类单一体系向多种类多元体系、单一功能向多功能一体化的演变, 现已形成了 SiC、Si₃N₄、BN、SiCN、SiBCN、Zr(Hf)C、SiC-Zr(Hf)C 等多种陶瓷前驱体体系。我国在航天领域应用的特种陶瓷前驱体都是以 Si—C 为主链, 辅以其他功能组元的有机聚合物前驱体。

根据上述多种陶瓷前驱体的元素组成以及在航天领域的不同应用需求, 可将陶瓷前驱体分为三大类: (1) 碳化硅类前驱体; (2) 低成本 Si(B)CN 类前驱体; (3) 超高温前驱体。

1 碳化硅类前驱体

碳化硅前驱体是研究最成熟、应用最为广泛

的陶瓷前驱体。最早应用的SiC前驱体主要是通过聚二甲基硅烷高温重排获得固态聚碳硅烷(聚碳硅烷, 结构式如图1), 主要用于制备碳化硅陶瓷基复合材料和碳化硅纤维。固态聚碳硅烷的国外生产厂商主要包括日本宇部兴产、日本信越、美国通用电器公司等。

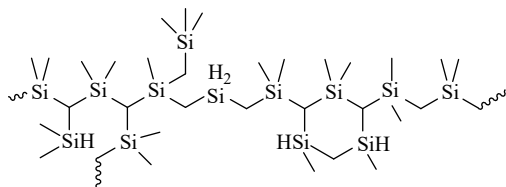


图1 聚碳硅烷结构式

Figure 1 Structural formula of polycarbosilane

国内固态聚碳硅烷生产厂商有宁波众新材料科技、福建立亚新材(立亚化学)、苏州赛力菲和江西信达航科等, 主要用于碳化硅陶瓷基复合材料的制备。但是, 固态聚碳硅烷在液相浸渍工艺过程中存在诸多问题: (1)作为浸渍剂, 固态聚碳硅烷需外加溶剂, 导致浸渍-裂解的效率低、工艺周期长, 一般需要10~14次循环浸渍; (2)固态聚碳硅烷自身的交联固化反应需要在400℃以上进行, 工艺性较差, 若引入交联剂(如二乙烯基苯)使其在低温下交联固化, 则会增加陶瓷基体中游离碳含量, 导致材料的高温抗氧化性能劣化; (3)工艺中所添加的溶剂多为苯系化合物, 增加了操作的难度和风险, 而且有很大的毒害性, 对人和环境不友好。

因此, 更适用于液相浸渍裂解工艺、具有高陶瓷产率、低黏度、低氧含量的无溶剂型液态聚碳硅烷前驱体成为研究的热点和重点。液态聚碳硅烷前驱体是一类以Si—C键为主链, 侧链接有硅氢键、不饱和基团, 室温下呈液态的有机硅聚合物。该前驱体经过较低温度的热处理即发生交联固化, 裂解中保持较高陶瓷产率, 可以显著提高浸渍-裂解效率, 降低复合材料制备成本。液态聚碳硅烷最早由美国Interrante等^[5,6]以氯甲基氯代硅烷($\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$)为原料, 经Mg/Et₂O格氏试剂偶合反应, 得到氯化聚碳硅烷; 再与格氏试剂RMgX(R为含不饱和烯烃的基团)反应, 制备了含双键的液态超支化聚碳硅烷。典型制备路线及分子结构如图2和图3所示。

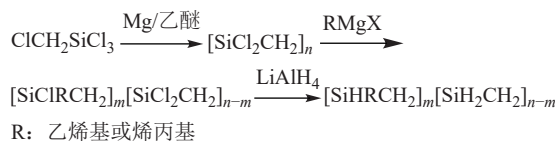


图2 液态聚碳硅烷制备路线图

Figure 2 Preparation route of liquid polycarbosilane

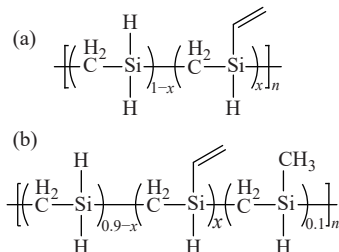


图3 液态聚碳硅烷典型分子结构:(a) VHPCS, (b) AHPCS

Figure 3 Structural formulas of (a) VHPCS and (b) AHPCS

美国、德国和法国已开发出这类适用于PIP工艺的液态碳化硅前驱体, 其中美国已推出具有牌号的成熟商品, 如Starfire Systems公司的SMP-10、SMP-500等。利用液态碳化硅前驱体作为浸渍相制备的陶瓷基复合材料可作为热结构部件在1400℃下长时间使用^[7], 材料性能十分优异。例如, 欧洲IXV验证飞行器是欧空局发展的用于未来天地往返运输系统的技术验证机, 其头锥、迎风面面板、舵等部位均采用了以液态碳化硅前驱体为主要原料制备的C/SiC复合材料。国内针对液态聚碳硅烷的研究起步较晚, 目前仅有航天材料及工艺研究所、厦门大学、中国科学院化学研究所等少数科研院所开展相应研究。航天材料及工艺研究所为了满足航天用陶瓷基复合材料的浸渍工艺需求, 在借鉴了国内外液态聚碳硅烷的合成方法方面研究基础上, 以含不同官能度、不同活性基团的氯硅烷为原料, 采用格式偶联制备方法, 通过聚合单体活性位调控, 精准构筑支化分子结构, 定量定位引入功能基团, 实现了液态聚碳硅烷结构与功能可控性制备(见图4)。液态聚碳硅烷具有特殊的超支化结构, 如图5所示。

与固态聚碳硅烷相比, 液态聚碳硅烷虽然具有类似的Si—CH₂—主链结构, 但由于其特殊的超支化结构, 实现了低黏度与高陶瓷产率的完美结合。根据液态聚碳硅烷的官能团不同, 表现出的黏度与陶瓷产率有所差异。我们对乙烯基液态聚碳硅烷(VHPCS)、烯丙基液态聚碳硅烷(AHPCS)和乙炔基液态聚碳硅烷(PHPCS)分别进行黏度

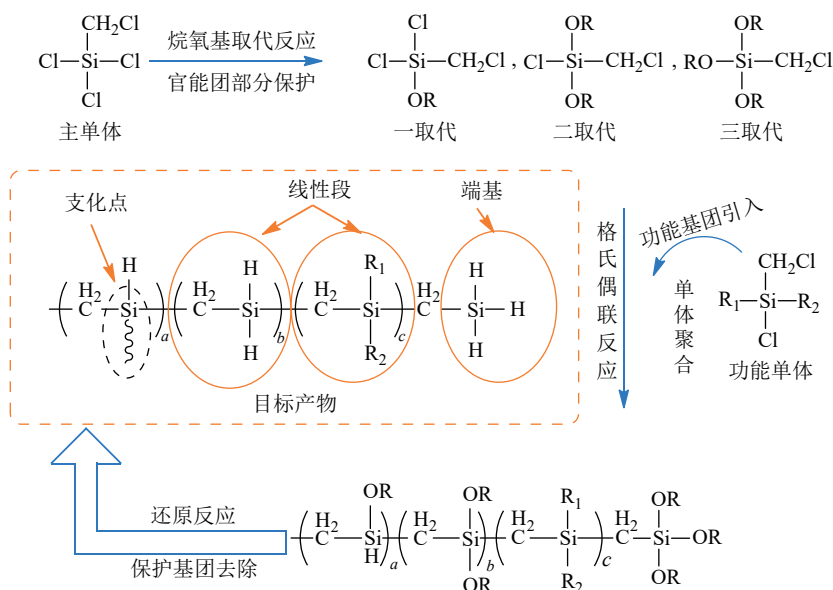


图4 液态聚碳硅烷典型反应式

Figure 4 Typical reaction equation of liquid polycarbosilane

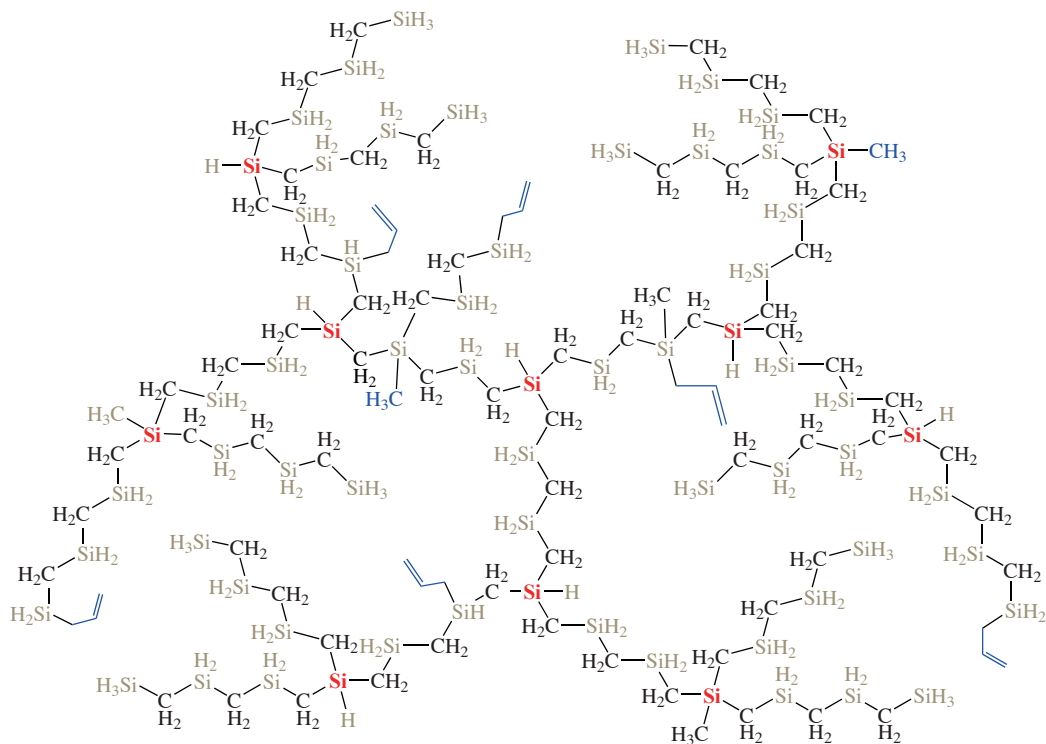


图5 液态碳化硅前驱体分子结构示意图

Figure 5 Schematic diagram of molecular structure of liquid silicon carbide precursor

测试,结果如图6所示,可以看出3种液态聚碳硅烷均表现出良好的流变性能。3种液态聚碳硅烷自20℃起,黏度随温度升高而降低。AHPCS与PHPCS在70℃以上则出现了黏度随温度增加而上升的趋势,这是由于聚合物中不饱和基团在70℃以上逐渐发生交联反应,造成了黏度增大的

现象。液态聚碳硅烷的黏温曲线表明,该类聚合物在20~60℃均表现出良好的流变性能,适用于低温浸渍工艺。在陶瓷产率方面,AHPCS表现最佳,可达到70%以上,而VHPCS和PHPCS的陶瓷产率则分别约为50%和60%。因此在C/SiC陶瓷基复合材料浸渍基体选择上优选AHPCS。

烯丙基液态聚碳硅烷在陶瓷基复合材料制备工艺中,在流变性能、陶瓷产率、浸渍效率等方面全面优于固态聚碳硅烷。如图7所示,我们测试了液态和固态两种聚碳硅烷浸渍基体的热重曲线

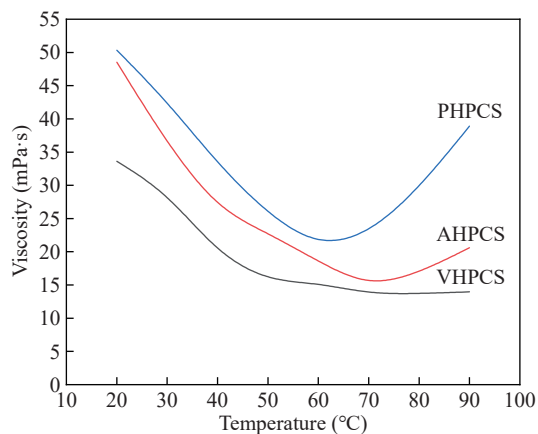


图6 VHPCS、AHPCS 和 PHPCS 黏温曲线

Figure 6 The viscosity-temperature curves of VHPCS, AHPCS and PHPCS

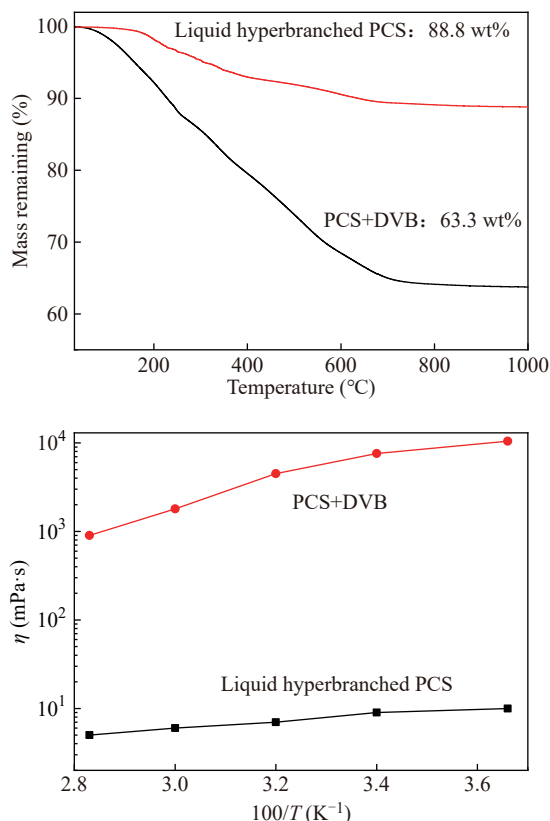


图7 液态聚碳硅烷浸渍基体与固态聚碳硅烷浸渍基体的热重曲线与黏温曲线

Figure 7 Thermogravimetric and viscosity temperature curves of liquid and solid polycarbosilane impregnated substrates

和黏温曲线,烯丙基液态聚碳硅烷浸渍基体比固态聚碳硅烷-二乙烯基苯溶液体系(DVB)陶瓷产率高20%以上,而黏度却低2个数量级,因此液态聚碳硅烷更适用于陶瓷基复合材料浸渍工艺。

基于液态聚碳硅烷优异的工艺特性,航天材料及工艺研究所同时开展了C/SiC陶瓷基复合材料制备技术研究,复合材料室温拉伸与弯曲强度均在300 MPa以上,且1600 °C以上仍然具有较高的力学性能保留率^[8,9]。基于此类C/SiC陶瓷基复合材料的研究基础,近年来,我国在陶瓷基热结构材料领域取得了长足进步,突破了大尺寸异形薄壁C/SiC热结构材料的设计与制备关键技术,并实现了航天多个领域工程化应用。典型的C/SiC陶瓷基复合材料常温与高温力学性能见表2。

表2 典型C/SiC陶瓷基复合材料常温与高温力学性能

Table 2 Typical mechanical properties of C/SiC ceramic matrix composites at room temperature and high temperature

性能测试项目		性能指标
常温力学性能	拉伸强度	(320±20) MPa
	拉伸模量	(65.0±1.6) GPa
	弯曲强度	(340±20) MPa
	弯曲模量	(67.8±1.6) GPa
高温下材料强度保留率	1400 °C	125%
	1600 °C	121%
	1800 °C	66%

2 低成本Si(B)CN类前驱体

以碳化硅前驱体制备的C/SiC陶瓷基复合材料具有优异的力学承载性能、耐高温抗氧化性及抗烧蚀性能,但其高昂的成本限制了碳化硅前驱体的大规模应用。从图8可以看出,前驱体成本约占陶瓷基复合材料构件研制总成本的25%,因此科研人员致力于开发性能相当的低成本前驱体方案。

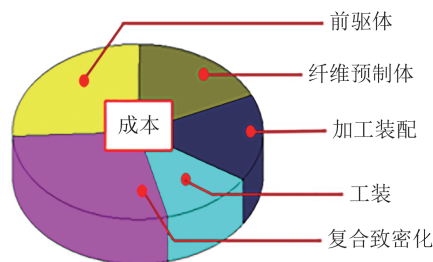


图8 陶瓷基复合材料成本构成

Figure 8 Cost composition of ceramic matrix composite materials

SiCN陶瓷具有良好的高温稳定性、抗氧化性、抗蠕变性^[10]等特性,同时聚合物转化SiCN技术也是制备C/SiCN复合材料的重要手段。20世纪20年代,西方学者通过氨气氨解氯硅烷的方法首次合成出聚硅氮烷。经过近一个世纪的发展,国外已成功开发出多种商业化聚硅氮烷产品,例如:日本Teon、英国AZ Electronic Materials的全氢聚硅氮烷产品,以及美国Dow Corning和德国拜耳公司研发的系列聚硅氮烷产品^[11]。这些产品目前均已实现工业化生产^[12,13]。市面上比较成熟的聚硅氮烷主要有美国的KION公司生产研制的HTT系列、日本Nichimen Corp公司生产研发的NCP系列,以及中国科学院化学研究所研制的PSN系列。聚硅氮烷比较常见的制备方法主要有:氯硅烷的氨解或胺解,催化脱胺或者催化脱氢聚合,以及简单环体结构硅氮烷开环聚合形成直链高聚物^[14-17]。SiCN前驱体最常用的合成方法是将不同种类的氯硅烷(根据需要的侧链基团种类)通过氨解/胺解聚合反应(如式(1)),生成所需的聚硅氮烷。目前用于复合材料制备的SiCN前驱体浸渍基体一般是同时具有线环结构的聚硅氮烷(如图9)。

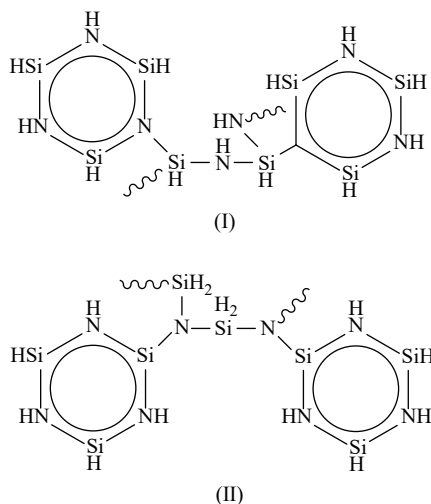
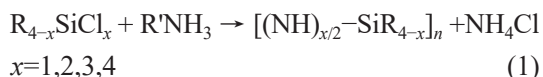


图9 SiCN前驱体分子式

Figure 9 Molecular formula of SiCN precursor



式中,R、R'为不同官能基团,如H、甲基、乙烯基等。

SiCN前驱体制备的主要原材料为氯硅烷和氨气,均为价格低廉的基础化工原料,较为常用的合成方法是氨解反应,工艺流程相对简短,因此SiCN前驱体的制备成本相对于SiC前驱体和

SiBCN前驱体更加低廉,兼具高陶瓷产率和低成本的优点,且在一定温度下呈现出良好的流变性能(图10)^[18],适用于PIP工艺制备C/SiCN复合材料。采用研制的新型SiCN前驱体制备的C/SiCN复合材料成本更低。图11为C/SiCN复合材料的力学性能。室温拉伸强度和弯曲强度分别达到了

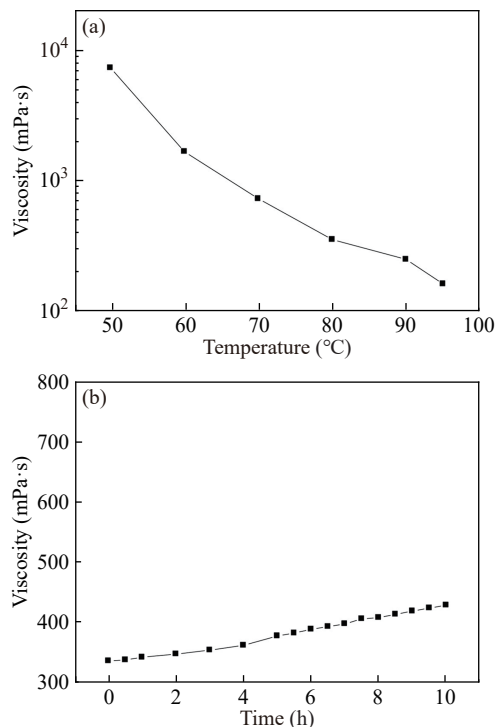


图10 SiCN前驱体的黏时曲线(a)与黏温曲线(b)^[18] (2022 Elsevier 版权许可)

Figure 10 Viscosity time curve (a) and viscosity temperature curve (b) of SiCN precursor (Reprinted with permission from Ref.[18]; Copyright 2022 Elsevier)

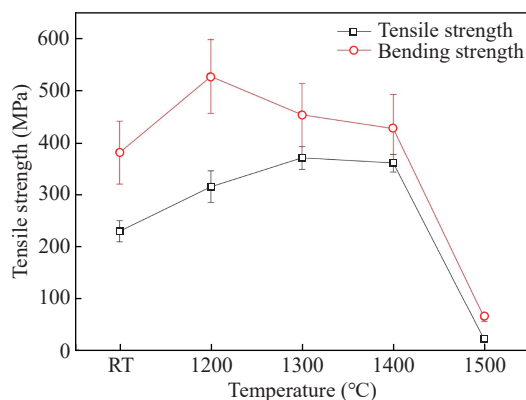


图11 C/SiCN复合材料在不同温度下的拉伸和弯曲强度变化曲线^[18] (2022 Elsevier 版权许可)

Figure 11 Tensile and bending strength changing curves of C/SiCN composites at different temperatures (Reprinted with permission from Ref.[18]; Copyright 2022 Elsevier)

230 和 380 MPa, 且到 1400 °C 时力学性能无明显衰减^[19]。与 C/SiC 相比, C/SiCN 复合材料的耐温等级(C/SiC 耐温等级约为 1500 °C)略有降低, 但在前驱体的成本方面具有很大的优势。

将 B 元素引入到 SiCN 前驱体分子结构中, 可大大提高 SiCN 前驱体的高温抗氧化性能和耐温等级。依据 B 元素的引入机理可将 SiBCN 前驱体的合成方法分为 3 类: (1) 利用 B—H 键和 N—H 键的脱氢耦合反应, 将 B 元素引入体系中, 合成

SiBCN 前驱体(图 12); (2) 通过硼烷与双键间的硼氢化反应将 B 元素引入体系中(图 13); (3) 利用含有 Si、B、N、C 4 种元素的不同单体小分子间相互反应得到 SiBCN 前驱体。前两种方法基本上都要以硼氢化合物(如硼烷或环硼氮烷等)作为硼源。由于反应后体系中还保留大量的活性基团, 如 N—H 键和 B—H 键, 聚合物易发生进一步的交联聚合, 影响体系的加工性能。硼烷原料价格相对较高, 且具有一定毒性。

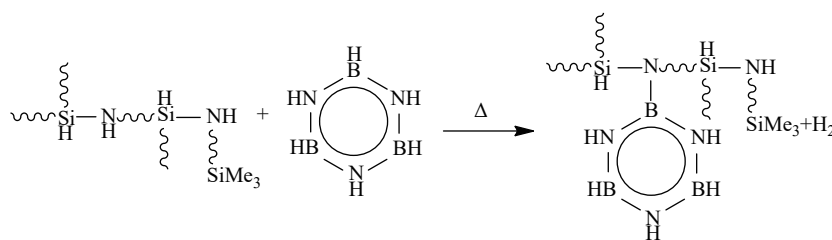


图 12 环硼氮烷与氢化聚硅氮烷反应制备 B-HPZ

Figure 12 Borazine react with HPZ to prepare B-HPZ

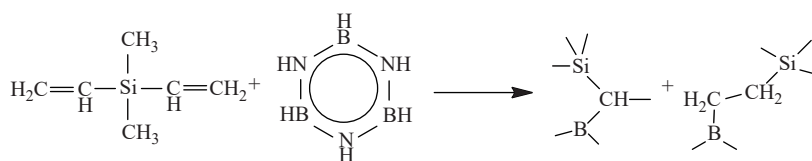


图 13 环硼氮烷与二甲基二乙烯基硅烷反应得到 SiBCN 化合物

Figure 13 Borazine react with divinyl dimethylsilane to get SiBCN compound

第 3 种方法是利用含有 Si、B、N、C 4 种元素的不同单体小分子间的相互反应得到 SiBCN 目标单源前驱体, 再经过交联聚合处理得到聚硼硅氮烷前驱体, 是目前前驱体合成的一种常用方法。Jansen 等^[20~22]将六甲基二硅氮烷(HMDZ)与氯硅烷和氯硼烷反应合成目标单源前驱体 TADB, 如图 14 所示, 再同甲氨发生氨解反应制得 SiBCN 陶瓷前驱体, 该合成方法的主要优点是反应副产物 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 为挥发性物质, 易于蒸馏除掉, 且将副产物与 NH_3 反应又可得到反应物 HMDZ, 从经济上和可持续发展上来说这都是很有意义的。

Zhang 等^[23]采用一步法合成的液态 SiBCN 前驱体 PSNB 具有流变性能好、陶瓷产率高、热稳定性好等优点, 是制备 C_f/SiBCN 复合材料的理

想前驱体。目前已有研究者采用该前驱体为基体制备得到了陶瓷基复合材料。中国科学院化学研究所的王秀军等^[24]以聚硼硅氮烷(PSNB)前驱体同 SiC 粉末的混合物为基体, 碳纤维为增强体, 通过刮涂和 PIP 工艺制备了二维碳纤维增强 SiBCN 陶瓷基复合材料, 其室温弯曲强度为 334 MPa, 800 °C 氩气条件下弯曲强度为 367 MPa。北京航空材料研究所的刘伟等^[25]以 PSNB 前驱体为基体, 通过树脂传递模塑(RTM)+PIP 工艺制备了 C_f/SiBCN 复合材料, 经 1 轮 RTM 工艺及 8 轮浸渍裂解后, 制备得到了密度为 1.86 g/cm³ 的复合材料, 但是由于制备的复合材料基体存在较多裂纹, 它们在受力时形成应力集中点, 导致材料很容易发生破坏, 且复合材料的基体与纤维间结合力太

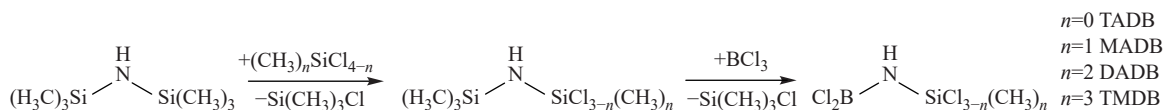


图 14 氯硅烷与氯硼烷的共氨解反应制备 SiBCN 目标单源前驱体

Figure 14 Synthesis of single source precursor via coammonolysis reaction of chlorosilane and chloroborane

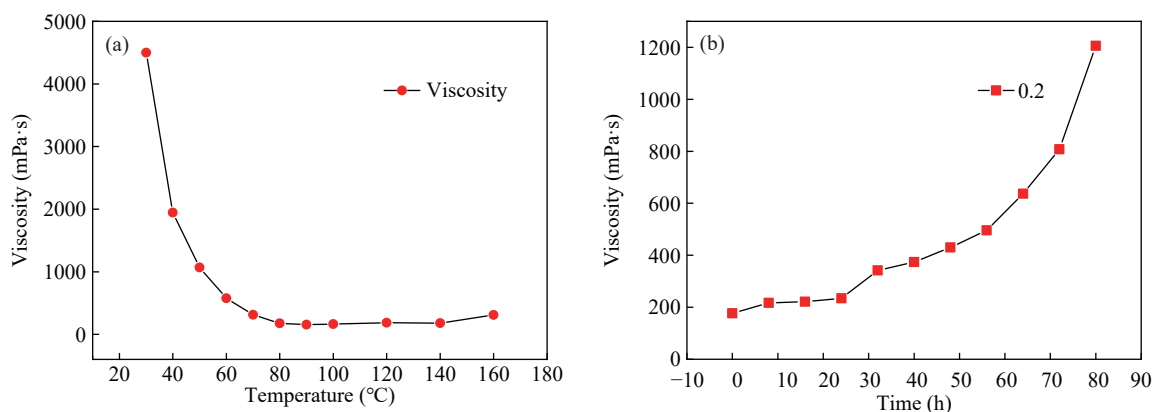


图 17 SiBCN 前驱体的黏温曲线 (a) 与黏时曲线 (b)

Figure 17 Viscosity time curve (a) and viscosity temperature curve (b) of SiBCN precursor

表 3 C_f /SiBCN 复合材料力学强度Table 3 Mechanical property of C_f /SiBCN composites

测试项目	强度 (MPa)	模量 (GPa)	应变 (%)
拉伸(室温)	361.0	60.48	0.586
弯曲(室温)	489.0	75.1	1.180
压缩(室温)	362.3	60.3	0.940

表 4 C_f /SiBCN 复合材料的力学性能Table 4 Mechanical property of C_f /SiBCN composites

测试项目	温度 (°C)	强度 (MPa)	$R_{1600^\circ\text{C}}$ (%)
拉伸强度	室温	361	—
	1400	365	—
	1600	353	97.7
弯曲强度	室温	489	—
	1400	646	—
	1600	458	93.6

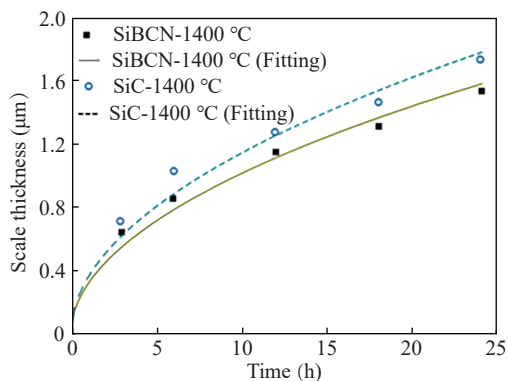
图 18 SiBCN 和 SiC 氧化层厚度与氧化时间的关系^[27] (2019 复合材料学报版权许可)

Figure 18 Relationship of scale thickness and oxidation time of SiBCN and SiC (Reprinted with permission from Ref.[27]; Copyright 2019 Acta Materialiae Compositae Sinica)

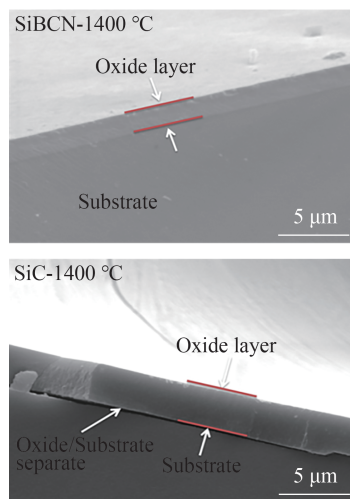
图 19 SiBCN 陶瓷与 SiC 陶瓷氧化层厚度^[27] (2019 复合材料学报版权许可)

Figure 19 Thickness of oxide layer on SiBCN ceramic and SiC ceramic (Reprinted with permission from Ref.[27]; Copyright 2019 Acta Materialiae Compositae Sinica)

硼烷二甲基硫醚以及 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 为原料合成了 SiHfBCN 前驱体, 该前驱体陶瓷产率可达 80%, 但该法合成的前驱体热解产物 Hf 质量分数最高只到 27%。国防科技大学的邵长伟等^[29] 利用 SiBCN 前驱体中活性 Si-H 、 N-H 基团与二氯二茂锆反应的方法制备了 Si-B-C-N-Zr 前驱体, 该前驱体 Zr 质量分数最高仅为 4.2%, 二者均难以满足超高温复合材料的抗氧化需求。

Xu 等^[30] 采用 SiCHf 低聚物与 SiBCN 共交联的方法合成了一类 Si-C-Hf 、 Si-N-B 键为主链的 SiHfBCN 接枝共聚物 (如图 20), Hf 元素以 Hf-C-Si 键在主链上稳定存在, 可以有效避免氧元

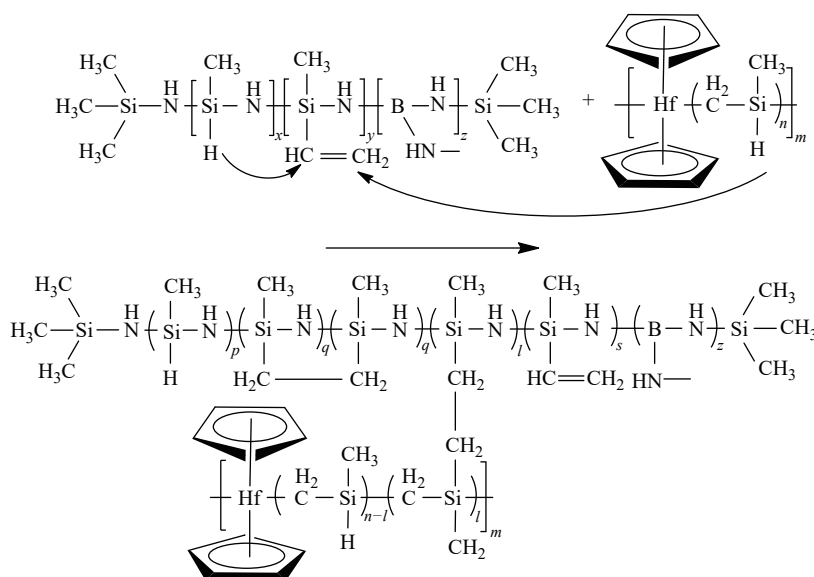


图 20 含 Hf 元素的 SiBCN 前驱体反应式

Figure 20 Reaction equation of SiBCN precursor containing Hf element

素引入,同时可以实现对Hf元素含量的高效调控,钪元素质量分数最高可到50%,陶瓷产率达到78%以上(如图21)。

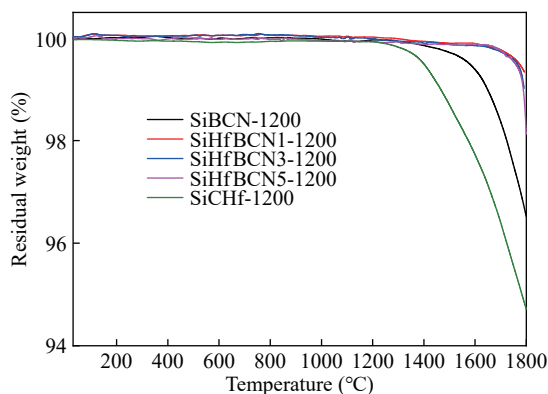
图 21 SiHfBCNx-1200、SiBCN 和 SiCHf 陶瓷的 TG 曲线^[30]
(2024 Elsevier 版权许可)

Figure 21 TG curves of SiHfBCNx-1200, SiBCN and SiCHf ceramics up to 1800 °C (Reprinted with permission from Ref.[30]; Copyright 2024 Elsevier)

以 SiHfBCN 接枝共聚物制备的 C/SiHfBCN 复合材料具有优异的高温力学性能,2000 °C 弯曲强度达到 250 MPa;同时具有优异的高温抗氧化性能,复合材料平板样件进行风洞烧蚀试验,烧蚀实验过程表面最高温度达 2300 °C 以上,平板样件线烧蚀速率为 3×10^{-3} mm/s。实验结果表明将 Hf 引入到前驱体体系中可大大提高陶瓷基复合材料耐温等级,将使用温度提高至 2300 °C。

采用透射电镜对 SiHfBCN 热解产物进行分析(如图 22),阐明了 SiHfBCN 陶瓷高温相演变机制,揭示了陶瓷组元在高温下的协同作用机理——体系中 $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ 固溶体的形成以及 BCN 乱层结构的存在使得材料具有优异的高温稳定性,1900 °C 失重率仅为 2%,这解释了 C/SiHfBCN 复合材料具有优异的高温力学性能及抗氧化性能的原因^[30]。

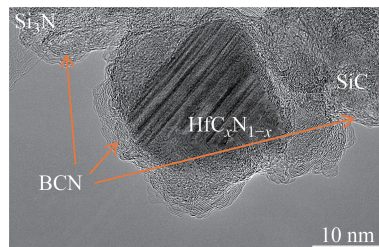


图 22 SiHfBCN 陶瓷 HRTEM 照片

Figure 22 HRTEM Photo of SiHfBCN ceramic

4 结论与展望

作为极具应用前景的高温热结构部件用关键原材料,先进陶瓷前驱体及其复合材料近些年一直受到广泛的关注。研究新型耐高温先驱体将是陶瓷基热结构材料重要的发展方向。先进陶瓷前驱体后续发展需要重点关注以下方面:

(1)高性能。先进复合材料在航天器经历的极端环境中服役,对材料性能要求很高。未来高速飞行器发展对材料的耐温性能提出了更高的挑

战, 接近现有材料性能的极限, 需要研制使用温度更高的新材料, 陶瓷前驱体作为陶瓷基复合材料基体, 提高耐温等级是基本条件。将难熔金属引入前驱体聚合物结构中是提高前驱体耐温等级的有效途径。

(2) 降低成本。随着新型航天器对经济性要求的不断提高, 低成本成为复合材料应用中必须关注的问题。针对现有前驱体体系, 开发新的合成方法, 同时在前驱体现有产品制备技术中提升自动化制造水平, 进一步降低前驱体工程化制造成本。同时绿色、环保制备技术, 也是在先进陶瓷前驱体规模制备及应用中的关注重点。

参考文献

- 1 侯伟伟. 浸渍裂解法制备 $C_f/SiCN$ 复合材料及高温性能研究. 硕士学位论文, 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- 2 尹凯俐, 周立娟, 魏春城, 杨赞中. 碳纤维增韧 $ZrC-SiC$ 陶瓷基复合材料制备工艺研究现状. 陶瓷学报, 2018, 39(2), 132–137.
- 3 Yajima, S.; Okamura, K.; Hayashi, J. Structural analysis in continuous silicon carbide fiber of high tensile strength. *Chem. Lett.*, 1975, 4(12), 1209–1212.
- 4 Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Soraru, G. D. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, 93(7), 1805–1837.
- 5 Li, H. B.; Zhang, L. T.; Cheng, L. F.; Yu, Z. J.; Huang, M. H.; Tu, H. B.; Xia, H. P. Effect of curing and pyrolysis processing on the ceramic yield of a highly branched polycarbosilane. *J. Mater. Sci.*, 2009, 44(3), 721–725.
- 6 杨妙妙, 季铁正, 赵晓冉, 马旭涛, 范存龙, 李学硕, 张钰, 冯喜平, 侯晓, 沙宝林, 马晓燕. 液态聚碳硅烷的结构及固化行为对其陶瓷化的影响. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(5), 107–117.
- 7 Interrante, L. V.; Jacobs, J. M.; Sherwood, W.; Whitmarsh, C. W. Fabrication and properties of fiber- and particulate-reinforced SiC matrix composites obtained with (a)HPCS as the matrix source. *Key Eng. Mater.*, 1996, 127–131, 271–278.
- 8 房金铭, 梅敏, 李军平, 叶明新, 潘勇. 超高温陶瓷改性 C/SiC 复合材料的制备及其性能. 宇航材料工艺, 2021, 51(4), 120–125.
- 9 房金铭, 袁泽帅, 王俊山, 龚晓冬, 李军平. 碳纤维增强陶瓷基复合材料高温拉伸性能研究. 导弹与航天运载技术, 2022(4), 77–79.
- 10 马百胜. 聚硅氮烷转化 $SiCN$ 陶瓷结构性能及传感器应用. 博士学位论文, 西安: 西北工业大学, 2018.
- 11 Blum, Y. D.; Platz, R. M.; Crawford, E. J. Glass strengthening by polymer-derived ceramic coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73(1), 170–172.
- 12 Kroke, E.; Li, Y. L.; Konetschny, C.; Lecomte, E.; Fasel, C.; Riedel, R. Silazane derived ceramics and related materials. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 2000, 26(4–6), 97–199.
- 13 Jones, Richard G.; Andō, W.; Chojnowski, J. Chojnowski *Silicon-Containing Polymers: the Science and Technology of Their Synthesis and Applications*. Berlin: Springer, 2000. 323–325.
- 14 Ren, Z. K.; Gervais, C.; Singh, G. Preparation and structure of $SiOCN$ fibres derived from cyclic silazane/poly-acrylic acid hybrid precursor. *R. Soc. Open Sci.*, 2019, 6(10), 190690.
- 15 考可辰. 聚硅氮烷陶瓷先驱体的制备、纺丝及陶瓷化性能研究. 硕士学位论文, 杭州: 浙江理工大学, 2020.
- 16 Nghiem, Q. D.; Kim, D. J.; Kim, D. P. Synthesis of inorganic-organic diblock copolymers as a precursor of ordered mesoporous $SiCN$ ceramic. *Adv. Mater.*, 2007, 19(17), 2351–2354.
- 17 Hou, G. L.; Peng, Z. J.; Fu, Z. Q.; Yue, W.; Wang, C. B. Preparation of $Si-C-N-O$ amorphous films from a polysilazane by heat treatment at high-temperatures. *Key Eng. Mater.*, 2011, 492, 151–154.
- 18 Tian, Y. L.; Hu, J. D.; Feng, Z. H.; Sun, X.; Li, Y.; Xu, Y. F. Mechanical properties and high temperature failure mechanism of carbon fibers reinforced polysilazane-derived $SiCN$ ceramic matrix composites via PIP process. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2022, 42(3), 890–897.
- 19 冯志海, 李俊宁, 田跃龙, 师建军, 张娟, 徐林, 潘玲英. 航天先进复合材料研究进展. 复合材料学报, 2022, 39(9), 4187–4195.
- 20 Weinmann, M.; Kamphowe, T. W.; Fischer, P.; Aldinger, F. Tris(hydrosilyl)ethylethyl)boranes: highly reactive synthons for polymeric silicon compounds. *J. Organomet. Chem.*, 1999, 592(1), 115–127.
- 21 Weinmann, M.; Kroschel, M.; Jäschke, T.; Nuss, J.; Jansen, M.; Kolios, G.; Morillo, A.; Tellaeche, C.; Nieken, U. Towards continuous processes for the synthesis of precursors of amorphous $Si/B/N/C$ ceramics. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18(15), 1810–1818.
- 22 Shah, S. R.; Raj, R. Mechanical properties of a fully dense polymer derived ceramic made by a novel pressure casting process. *Acta Mater.*, 2002, 50(16), 4093–4103.
- 23 Zhang, Z. B.; Zeng, F.; Han, J. J.; Luo, Y. M.; Xu, C. H. Synthesis and characterization of a new liquid polymer precursor for $Si-B-C-N$ ceramics. *J. Mater. Sci.*, 2011, 46(18), 5940–5947.
- 24 王秀军, 张宗波, 曾凡, 李永明, 徐彩虹. 碳纤维增强

- SiBCN陶瓷基复合材料的制备及性能. 宇航材料工艺, **2013**, 43(2), 47–50.
- 25 刘伟, 曹腊梅, 王岭, 徐彩虹, 益小苏. RTM成型工艺对Cf/SiBCN陶瓷基复合材料性能的影响. 材料工程. **2015**, 43, 1–6.
- 26 冯志海, 胡继东, 陶孟, 刘亮. 中国专利, CN201610362812. X. **2016-05-26**.
- 27 许艺芬, 胡继东, 陈治宇, 史运华, 陶孟, 冯志海. 液态SiBCN前驱体转化陶瓷的抗氧化性能及机制. 复合材料学报, **2019**, 36(4), 905–913.
- 28 Yuan, J.; Hapis, S.; Breitzke, H.; Xu, Y. P.; Fasel, C.; Kleebe, H. J.; Buntkowsky, G.; Riedel, R.; Ionescu, E. Single-source-precursor synthesis of hafnium-containing ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites (UHTC-NCs). *Inorg. Chem.*, **2014**, 53(19), 10443–10455.
- 29 Long, X.; Shao, C. W.; Wang, H.; Wang, J. Synthesis and characterization of a polyborosilazane/Cp₂ZrCl₂ hybrid precursor for the Si–B–C–N–Zr multinary ceramic. *Dalton Trans.*, **2015**, 44(35), 15463–15469.
- 30 Xu, Y. F.; Hu, J. D.; Chen, Z. Y.; Feng, Z. H.; Yang, Y. H.; Li, J. N.; Li, Y.; Wu, J. S.; Zhu, S. P.; Tian, Y. L.; Xiang, H. M. Precursor-derived SiHfBCN ceramics with ultrahigh temperature stability: Facile preparation, phase evolution behavior, and mechanism of ultrahigh temperature thermal stability. *Ceram. Int.*, **2024**, 50(3), 4350–4358.