

引文格式: 高强, 韩成, 王小宙, 等. 难熔金属聚合物的合成及其转化制备超高温陶瓷 [J]. 航空制造技术, 2022, 65(11): 76-86.

GAO Qiang, HAN Cheng, WANG Xiaozhou, et al. Recent advance in refractory metal polymer-derived ultra-high temperature ceramics[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2022, 65(11): 76-86.

难熔金属聚合物的合成及其转化制备超高温陶瓷*

高 强, 韩 成, 王小宙, 王应德

(国防科技大学, 长沙 410073)

[摘要] 聚合物先驱体转化法是制备超高温陶瓷的重要方法之一, 它立足于元素有机聚合物的分子结构设计与可控构筑, 实现对转化所得陶瓷微观结构与宏观性能的调控。具有单一分子结构与良好线性度的难熔金属聚合物, 在转化制备超高温陶瓷尤其是连续超高温陶瓷纤维方面具有显著优势。系统总结了超高温陶瓷性能对难熔金属聚合物组元与分子结构的设计要求, 综述了国内外难熔金属聚合物转化制备超高温陶瓷的最新研究进展与趋势, 尤其是较为全面地总结了难熔金属聚合物的分子链构筑与调控方法, 以期促进超高温陶瓷研发, 推动超高温陶瓷在航空航天、核能等领域的应用。

关键词: 难熔金属聚合物; 超高温陶瓷; 分子设计; 陶瓷纤维; 分子结构

Recent Advance in Refractory Metal Polymer-Derived Ultra-High Temperature Ceramics

GAO Qiang, HAN Cheng, WANG Xiaozhou, WANG Yingde

(National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

[ABSTRACT] Polymer-derived ceramic method is one of the most important methods for preparing ultra-high temperature ceramics (UHTCs). By rationally designing the molecular structure of polymer precursors, it is easy to regulate the microstructure and properties of the final ceramics. Refractory metal polymers with unitary molecular structure and good linearity as a kind of single-source precursor is very promising in preparing UHTCs, especially continuous UHTC fibers. This review firstly summarizes the structure-function relationship within UHTCs, which provides significant guidance for designing the elemental composition and molecular structure of refractory metal polymer as UHTCs precursor. The latest research progress of refractory metal polymer-derived UHTCs is outlined, with special emphasis on precisely regulating the molecular chain of refractory metal polymer. Finally, the development direction of polymer-derived UHTCs is briefly prospected. This review is expected to promote the research and development of polymer-derived UHTCs for application in the fields of aerospace, nuclear energy and other extreme thermal environments.

Keywords: Refractory metal polymers; Ultra-high temperature ceramics; Molecular design; Ceramic fibers; Molecular structure

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2022.11.076

耐超高温材料通常指能在 2000℃以上正常工作的材料, 主要包括碳 / 碳或碳 / 碳化硅复合材料、超高温陶瓷及其复合材料等^[1-2]。这些耐超高温材料凭借优异的耐高温和抗烧蚀性能, 可以通过被动热防护保证使役构件在超高温条件下正常工作^[3], 因而在固体火

箭发动机、高超声速飞行器以及核能领域有广泛的应用前景^[4-6]。尤其是以难熔金属 M(M=Zr、Hf、Ti、Ta 等) 硼化物、氮化物和碳化物为主要组成的超高温陶瓷(图 1), 综合性能优异, 近年来得到快速发展。

难熔金属化合物的超高温熔点是材料高温稳定性的

* 基金项目: 国家自然科学基金(51872329); 湖南省自然科学基金(2019JJ40336); 国防科技大学科研计划(ZK18-03-06)。

重要保障。例如, HfC 及其氧化物 HfO_2 的超高熔点可以保证材料在 1900°C 以上不发生熔融^[7], 但由于 HfC 的低温氧化产物呈现疏松多孔的结构, 无法阻止氧的渗入, 极大限制了 HfC 二元陶瓷在宽温域的应用, 通过添加其他抗氧化组分 (Si、B、N) 制备多元复相陶瓷, 是实现耐超高温和抗氧化性能兼顾的主要手段。与此同时, 为了充分发挥超高温陶瓷的应用潜质, 通常使用连续纤维增韧制备超高温陶瓷基复合材料, 其具有高比强度、高熔点、高温抗氧化和抗烧蚀、高断裂韧性等特点, 是极具竞争力的超高温环境服役结构材料, 也是超高温陶瓷发展的主要方向^[8-12]。

目前, 超高温陶瓷材料的制备方法主要包括热压技术、等离子火花烧结、化学气相沉积法和先驱体转化法^[13-14]。先驱体转化法通过对聚合物的分子结构设计, 可以有效调控对应陶瓷产物的组成与结构, 因此在制备工艺、陶瓷材料成型和陶瓷性能调控等方面具有显著优势^[15-16]。目前常见的制备超高温陶瓷先驱体的方法包括金属化合物 (醇氧化合物 / 有机化合物) 的化学修饰、多种先驱体分子共混, 以及合成单源聚合物先驱体^[16]。金属化合物的化学修饰制备方法具有难熔金属易引入的特点, 便于制备陶瓷基体。Liu^[17] 和 Du^[18] 等利用该方案制备出具有复杂组元组成的高熵陶瓷先驱体, 热解后得到的陶瓷具有单一的金属碳化物岩盐晶体结构。但是, 该方案制备的先驱体分子结构过于复杂且线性度差, 因此并不利于先驱体成型加工。多种先驱体分子共混的方法具有成型能力差, 难熔金属难以分散均匀等缺点。单源先驱体是指具有单一分子结构的聚合物先驱

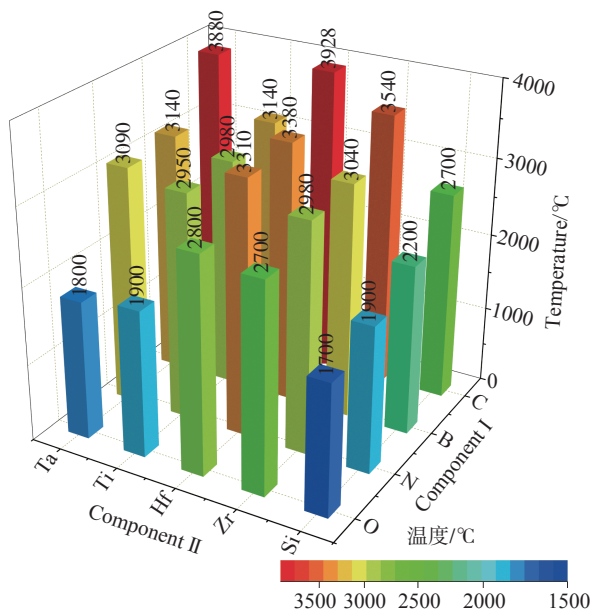


图1 常见过渡金属化合物熔点

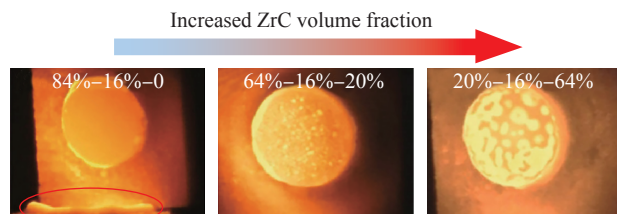
Fig.1 Melting point of typical transition metal compounds

体, 便于通过聚合物法分子结构的调控实现先驱体的纺丝成型与最终陶瓷纤维性能的优化。通过难熔金属聚合物的主链调控和侧基改性合成具有一定线性度和良好成型性能的单源先驱体, 有望应用于连续超高温陶瓷纤维的制备中^[19-22]。

本文主要针对难熔金属聚合物先驱体的合成及其转化制备超高温陶瓷进行综述, 系统分析了超高温陶瓷的组元结构与耐烧蚀、抗氧化性能之间的构效关系, 基于此可以通过逆向分析指导难熔金属聚合物的分子结构设计。此外, 综述了国内外先驱体转化制备超高温陶瓷的最新研究进展和发展趋势, 尤其是较为全面地总结了难熔金属聚合物分子链的构筑与调控方法, 以期促进超高温陶瓷材料的发展与应用。

1 超高温陶瓷的组成结构要求

二元金属碳化物陶瓷在高温有氧环境中会发生氧化, 产生裂纹或者孔洞, 严重影响结构可靠性, 引入其他组元弥补陶瓷氧化产生的缺陷尤为必要^[12]。常见的抗氧化组元为 Si 和 B, 依靠多种氧化物相的协同作用, 多元 (SiBCM) 复相超高温陶瓷在宽温域内表现出优异的抗氧化性能^[23-25]。在 $\leq 1000^\circ\text{C}$ 时, 含 B 组分氧化形成非晶玻璃态或熔融 B_2O_3 相, 为基底提供氧化层保护^[26-27]; 在 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 时形成 MO_n 、 SiO_2 晶相与致密熔融 (非晶) B_2O_3 的致密混合相, 进一步阻止氧渗入^[25]; 而在 1200°C 以上温度区间, B_2O_3 挥发, MO_n 在此时发挥的作用主要有两种, 一是与 SiO_2 反应生成 MSiO_4 , 该热稳定相的生成可以有效减少 SiO_2 的挥发和氧的内扩散, 而且具有防止裂纹扩展的钉扎作用^[2, 28-31]; 二是氧化产生的高密度 MO_n 纳米颗粒均匀分布在致密的非晶态硅基网络结构, 起到良好的固定熔体作用, 形成一个有效的氧和热扩散屏障^[26, 30, 32-33], 显著提高陶瓷的抗氧化与耐烧蚀性能 (图 2^[32])。若在体系中再引入 N 元素, 高温过程中 N 的消耗与 MN、BN 的形成在提高陶瓷的热稳定性的同时, 还能进一步抑制 B 在高温下的释放^[33-35]。



Liquid oxide

注: 上方体积分数依次为 $x\text{ZrB}_2-y\text{SiC}-m\text{ZrC}$ 中 x 、 y 、 m 。

图2 ZrC 体积分数对陶瓷抗烧蚀性能的影响^[32]

Fig.2 Influence of ZrC volume fraction on anti-ablation performance^[32]

除了在多元复相陶瓷中引入 Si、B 和 N 等非金属元素以外,还可通过引入多元金属组成提高陶瓷抗氧化性能^[36-39]。MO_n 在高温处理时普遍存在相转变过程,对陶瓷性能产生重要影响。例如, HfO₂ 相随温度升高逐步实现从单斜相到四方相、再到萤石结构的演变,由于各相之间密度的差异,引起体积变化,进而导致裂纹出现,使得抗氧化屏障发生灾难性失效(图 3)。通过引入其他组分将相变相转化生成更加稳定的物相是降低相变影响的有效手段。现阶段常见的相变相消耗体系主要有 SiO₂-MO_n 和 M₁O_n-M₂O_n 两种。SiO₂ 可以与 HfO₂ 反应生成热稳定 HfSiO₄ 相,减少 SiO₂ 挥发的同时消耗 HfO₂,防止相转变带来的应力失衡^[28];难熔金属 Ta 与 Hf 体系在 1300~1500℃ 生成的金属氧化物(β-Ta₂O₅ 和 Hf₆Ta₂O₁₇)可以快速致密化(6HfO₂+Ta₂O₅=Hf₆Ta₂O₁₇)^[40-42],形成的 Hf₆Ta₂O₁₇ 具有高温相稳定性以及低的热导率和氧扩散率,可提供高效氧化保护层(图 4^[40]),该方法同样适用于 Zr 和 Ta 体系^[43]。值得注意的是,多元金属固溶效应对耐高温性能也具有积极影响^[44]。

综上,含 Si、B、C、N、M 等元素的多元超高温陶瓷,综合了难熔金属化合物的耐超高温性能和含 Si、B 等组分的抗氧化性能,表现出优异的耐超高温和抗氧化性能。而超高温陶瓷的性能在根本上是由先驱体聚合物的组成结构决定,本节深入分析了超高温陶瓷的抗氧化与耐烧蚀机理,对于逆向指导先驱体聚合物的元素组成与分子结构设计具有重要意义。

2 难熔金属聚合物转化制备超高温陶瓷

先驱体转化法基于分子结构设计合成多元聚合物先驱体,可以实现较低温度热解转化制备 MC、MB₂ 陶瓷,陶瓷产物具有组分分布均匀、可调控、热稳定性好、晶粒尺寸小等优点,是超高温陶瓷材料的理想制备方法,也是目前唯一实现连续超高温陶瓷纤维制备的方法。本节主要对含难熔金属单源聚合物先驱体的分子结构构筑与调控方法进行综述,以期对超高温陶瓷先驱体聚合物的合成与组成结构优化提供借鉴,促进单源先驱体转化制备超高温陶瓷研究的发展。

2.1 难熔金属聚合物转化制备超高温陶瓷基体

单源聚合物先驱体中难熔金属 M 与其他原子的化学键结合形态包括 M-C、M-N、M-H 及 M-Si 键等。由于 M-Si 和 M-H 键稳定性极差,难以应用,相关研究较少。而含 M-C、M-N 键的先驱体具有相对稳定的结构、较好的溶解熔融性能以及可直接转化为无氧陶瓷等优势,在超高温陶瓷粉体、纤维和复合材料方面具有很好的应用前景。

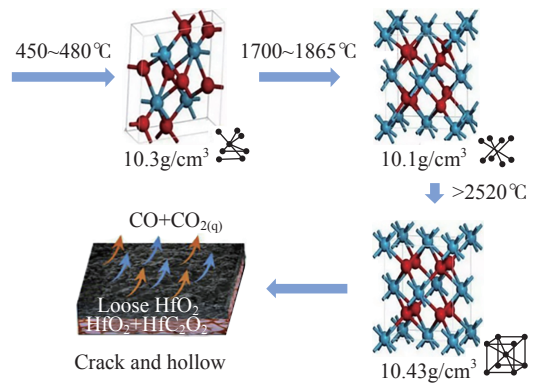


图 3 HfO₂ 随温度变化的相变过程
Fig.3 Phase transformation of HfO₂ changes with temperature

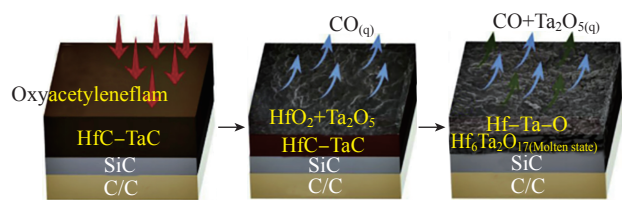


图 4 (Hf/Ta)C 致密氧化层分布^[40]
Fig.4 Distribution of (Hf/Ta)C dense oxide layer^[40]

2.1.1 基于 M-N 键的单源先驱体

氮化物陶瓷在高温处理下,主要存在以下物相转变过程,首先是 N 元素消耗并随温度升高逐渐转化生成 MN 或 M₂CN 陶瓷相,之后 MN 和 M₂CN 释放多余 N 元素生成 MC (N) 固溶相。以上转变可以延缓晶化和碳热还原过程,有助于提高陶瓷热稳定性^[34,45]。与此同时,抗氧化组元 Si/B 在陶瓷化过程中与体系中的 N 元素结合生成 Si₃N₄ 和 BN 相,有助于阻碍 Si/B 元素的氧化挥发,对抗氧化性能的提高有重要意义^[46]。

通过聚硅氮烷与难熔金属化合物发生胺置换反应是生成含 N 超高温陶瓷先驱体的重要方法。Yuan 等^[47] 首先利用新型的聚硅氮烷中 Si-H/N-H 活性位点与 Hf(NEt₂)₄ 发生置换反应进行化学改性,然后与 BH₃·SME₂ 进行加成,得到 SiHfBCN 陶瓷的单源先驱体(图 5(a))。该先驱体陶瓷化后再进行高温处理研究,发现陶瓷材料中富 HfN 区域的碳热分解较 SiN_x 区域显著降低,表明 HfN 相的存在对提高陶瓷的高温热稳定性具有重要意义。Wen 等^[26,48] 采用类似方法,利用 PCS 的 Si-H 活性位点分别与 Ta(NMe₂)₅ 和 Hf(NEt₂)₄ 反应,合成了 HfC/SiC 陶瓷与 Ta₄HfC₅/SiC 陶瓷先驱体,结果表明引入 Ta 之后抗氧化性能显著增强。与上述反应物不同,Wang 等^[34] 采用 HfCl₄ 作为 Hf 源,使用一种新型的聚硼硅氮烷(PBSZ)与 n-BuLi 发生锂化反应,而后采用 HfCl₄ 与 Li 发生取代,实现了 Hf-N 键的构筑(图 5(b))。

综上可得, Si-H 键与 N-H 键是构筑支化金属聚合

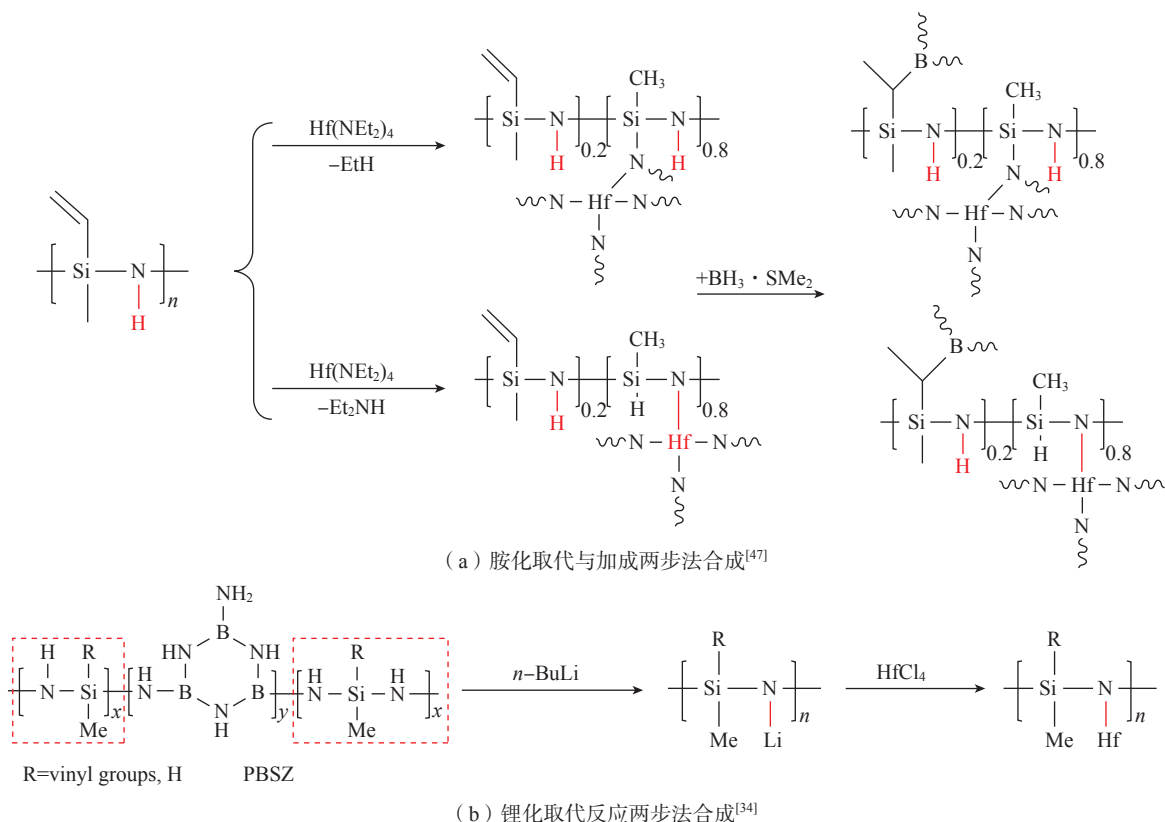
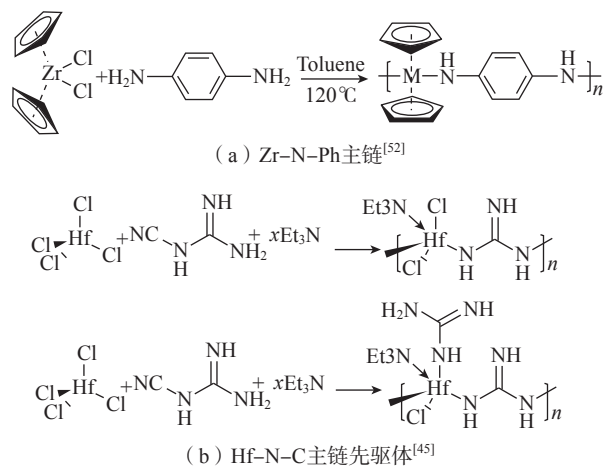


图5 聚铪硼硅氮陶瓷先驱体的合成路线

Fig.5 Synthetic route of polyhafnium borosilazane ceramic precursor

物的主要活性位点。Zhou 等^[49]在此基础上,分析了全氢聚硅氮烷(PHPS)中的 Si-H、N-H 基团与 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 反应生成 Si-H 键与 N-M 键的反应活性。通过红外积分面积计算发现,随着 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 的量逐渐增大, A(Si-H)/A(N-H) 的面积比迅速增大,表明 N-H 键与 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 反应的活性高于 Si-H 键。相同体系下,当选用 $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ 为反应物时, PHPS 中的 Si-H 活性位点不参与反应^[50],而当使用 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 做反应物时, Si-H 键可以参与反应,并且趋于生成 Hf-N-Si 键^[51]。

通过侧基胺置换制备含 M-N 键的陶瓷先驱体时, M 引入量有限,通常难以满足耐超高温要求,同时侧基体积较大,影响先驱体熔融性能。设计合成 M-N 键主链聚合物是提高先驱体中难熔金属含量的有效途径,且 M-N 键呈现三角锥结构,具有更大的键角,分子内旋转势垒更低,有望获得更加柔顺的主链结构^[10]。Chen 等^[52]利用 Cp_2ZrCl_2 与对苯二胺(PPDA)在甲苯中反应生成含 Zr-N-Ph 主链的聚合物先驱体(图 6(a)),1200℃热处理转变为 Zr(C,N)-C 复合陶瓷,产率为 52.4%。但是,该聚合物主链中含有刚性苯环,且侧基茂环的体积较大,导致熔融性能较差。Cheng 等^[45]利用胺置换反应生成主链为 Hf-N-C 结构的聚合物先驱体(图 6(b)),并研究了不同 N 含量对先驱体转化所得陶瓷的性能影响。

图6 基于胺置换反应生成聚合物先驱体
Fig.6 Precursor generated via amine displacement reaction

结果表明,先驱体在 1200℃ 的高温陶瓷化之后形成了 Hf_2CN 和 HfN 基陶瓷,但并未对先驱体熔融性能开展研究。

侧基改性生成 M-N 键单源先驱体主要存在侧基较大,不利于先驱体柔顺性调控等特点,该类型的先驱体关于纺丝的报道较少。而主链具有 M-N 结构的先驱体是制备超高温陶瓷纤维的主要聚合物类型(具体见后文 2.2 节),但是相关工作缺乏单源聚合物先驱体分子侧基

以及主链中组元与熔融性能的构效关系研究,需要进行更加深入的探索。

2.1.2 基于 M-C 键的单源先驱体

M-C 键结构单源先驱体的制备主要有两种路径:一是合成相应的单体,进而单体通过接枝反应接入聚碳硅(氮)烷生成相应的先驱体;二是直接利用多种单体共聚生成聚合物。而 M-C 键结构主要通过金属有机化合物与过渡金属卤化物经格氏反应或有机锂反应构筑。

(1) 格氏反应制备 M-C 键结构先驱体。

格氏反应烷基化是构筑 M-C 键的常用方法,利用格氏反应可以实现一锅共聚,具有操作过程简单、反应过程易控等优点。Cheng 等^[7]在研究线性超高温陶瓷先驱体时,利用 Cp_2HfCl_2 与 $BrCH_2CH=CHCH_2Br$ 聚合, $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ 进行封端合成了聚铪碳硅烷先驱体。Yu 等^[53]利用 Cp_2TiCl_2 、 Cl_3SiCH_2Cl 和 $CH_3Cl_2SiCH_2Cl$ 在 Mg 的参与下进行一锅共聚,生成了一种超支化聚钛碳硅烷(HPTiCS)先驱体(图 7),而后利用 $LiAlH_4$ 对 Si-Cl 键进行改性,所得先驱体在 1200 °C 下陶瓷产率高达 76%。金属 Ti 的改性主要抑制了 β -SiC 晶粒的生长(改性前 30~35nm,改性后 10~15nm)。Wu 等^[54]利用 $ZrCl_4$, $n-BuLi$ 、对苯乙炔、苯乙炔和溴乙烷作为原料合成 Zr-C-Ph 结构的聚锆碳烷先驱体,但主链中 Ph 与

$C\equiv C$ 导致先驱体刚性太大,溶解熔融性能较差。

利用格氏反应生成具有 $C=C$ 活性位点的二茂二烯单体,而后通过单体共聚或者与其他聚合物通过接枝反应接入耐高温金属,是合成超高温陶瓷先驱体的有效途径。Inzenhofer 等^[55]利用格氏反应生成二茂烯基二茂铪单体,而后通过自由基聚合反应合成了主链含 Hf-C 的聚合物先驱体(图 8^[13,55-56]),但是该先驱体 Hf 含量过高且 C 链过长,导致 Hf-C 主链刚性较大,熔融性能不佳。由此转化而成的 HfC/C 陶瓷抗氧化、耐烧蚀性能较差,难以与其他难熔金属修饰的 SiC 基陶瓷相比。类似的,Chen 等^[13]利用 Cp_2ZrCl_2 与 $CH_2=CHMgCl$ 发生格氏反应,生成 $Cp_2Zr(CH_2=CH)_2$ 单体,而后利用低分子量的 PMS (Si-H 活性位点)与 $C=C$ 双键发生加成反应,生成 Zr 修饰的先驱体(图 8)。该方法可以引入大约 43.67% (质量分数)的 Zr,1400 °C 热解之后的陶瓷在 2000 °C 氩气气氛处理后质量损失仅为 7.2%。在此基础上,Wang 等^[56]利用 $Cp_2Zr(CH_2=CH)_2$ 与硼烷发生硼氢加成反应,生成含 B、Zr 支化先驱体(图 8),其中 Zr 含量高达 37.1%,经 1600 °C 无机化成功制备出 ZrC/ZrB_2 陶瓷,在 1600~2200 °C 时失重仅为 2.5%,显著提升了陶瓷耐高温性能。

格氏反应合成先驱体具有制备过程简单易控,所得

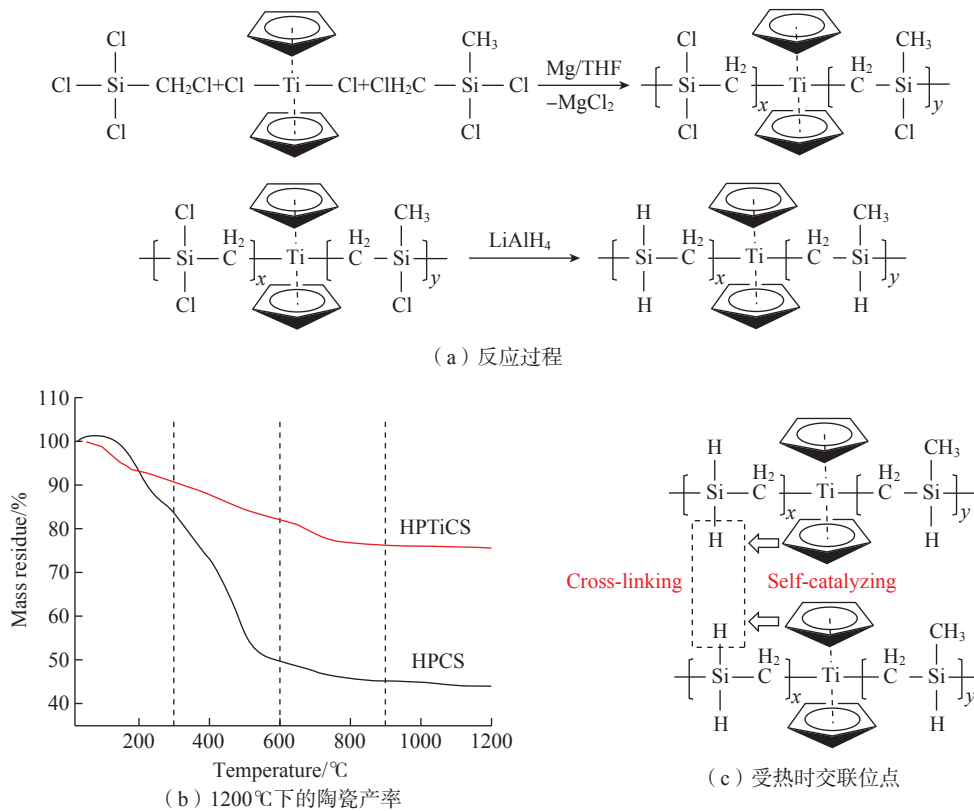


图 7 格氏反应一锅共聚生成超支化聚钛碳硅烷(HPTiCS)先驱体^[53]

Fig.7 Synthesis of hyperbranched polytitanium carbosilane (HPTiCS) precursor by one-step Grignard reaction^[53]

先驱体陶瓷产率高等优点。但是,当使用卤代烷烃、金属卤化物与 Mg 进行一锅共聚时,由于反应过程复杂,不利于先驱体可控合成,例如可能发生 Wurtz 偶联反应,容易生成 C-C 键副产物,从而影响先驱体结构与性能。

(2) 有机锂反应制备 M-C 键结构先驱体。

有机锂反应主要是通过活泼的有机锂试剂与其他具有活性位点 M-X/C-X 的化合物进行反应生成相应的有机金属聚合物。例如, Inzenhofer 等^[55]利用 Cp_2HfCl_2 与炔锂盐的反应可以成功合成聚铪碳烷(图 9)。Cai 等^[57]

开展了含 Zr 与 Si 的可溶性先驱体合成研究,先期生成单体炔基锂,而后与 Cp_2ZrCl_2 和 $\text{CH}_3(\text{Ph})\text{SiCl}_2$ 共聚生成相应的聚合物(图 9),得到的主链聚合物数均分子量 1100~1600g/mol,重均分子量 3700~5600g/mol。 Cp_2ZrCl_2 引入主链当中很大程度上提升了陶瓷产率,先驱体经 1400℃ 热解后最终得到 ZrC/SiC/C 复相陶瓷,陶瓷产率为 52.7%~57.8% (Zr:Si 原子比 1:5~1:1)。Zhou 等^[58]也利用同样的方法合成炔基锂,而后与 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 发生共聚,同时利用间碳硼烷中 C-H 键的锂化作为共聚

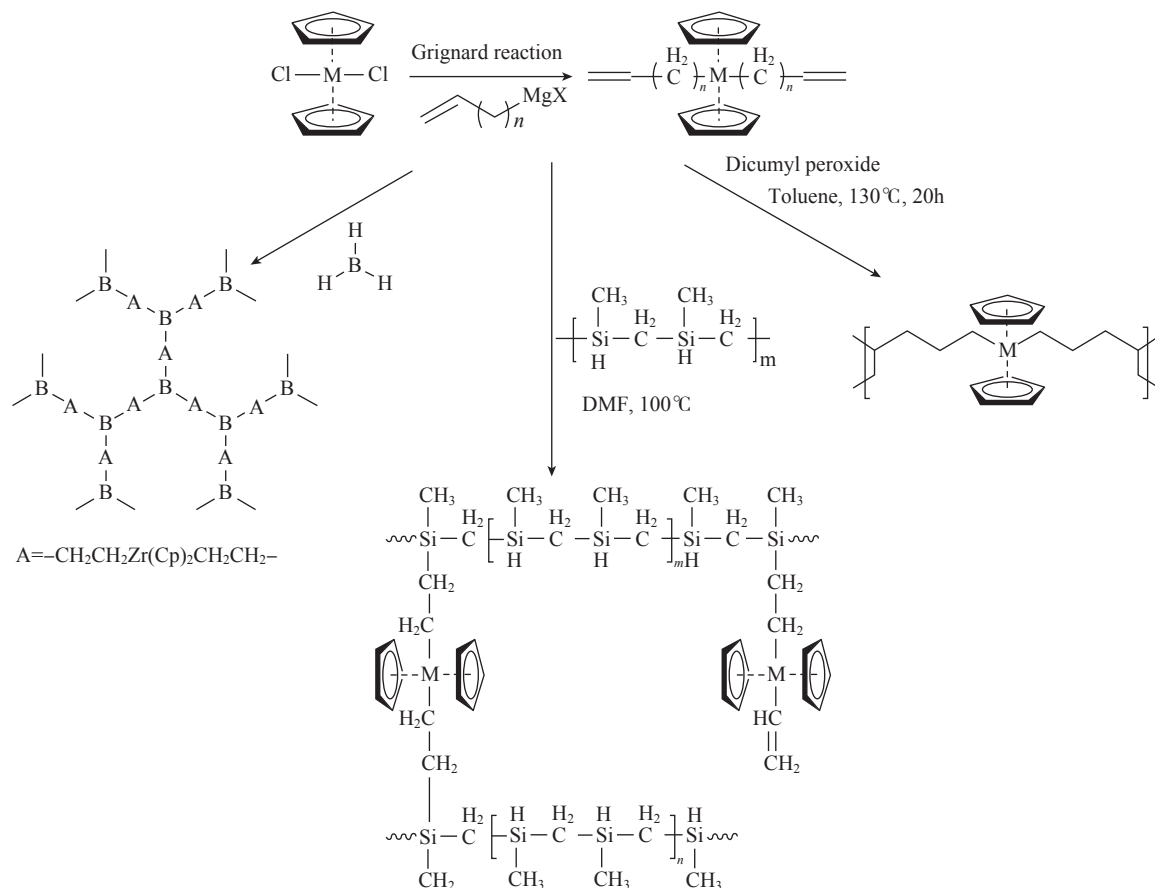


图 8 格氏反应分步法合成超高温陶瓷先驱体^[113, 55-56]

Fig.8 Synthesis of ultra-high temperature ceramic precursors by stepwise Grignard reaction^[113, 55-56]

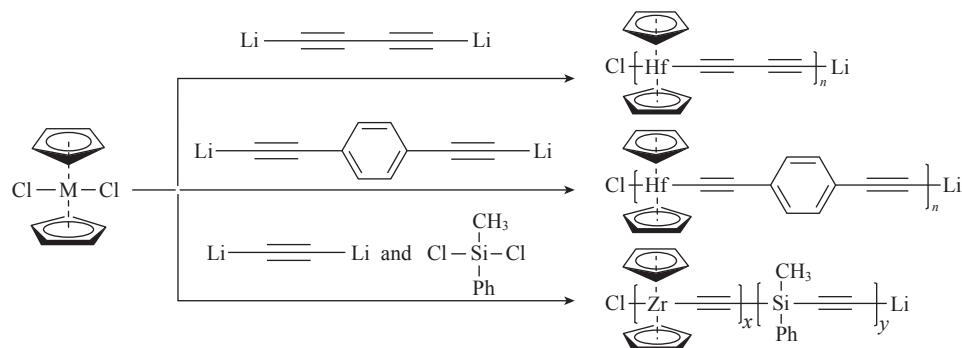


图 9 利用有机锂反应合成 C-M 主链先驱体^[55, 57]

Fig.9 Synthesis of C-M precursors by organolithium reaction^[55, 57]

产物的桥连基,合成后的聚硼碳硅烷在 1000℃时质量保留率分别为 86.42% (N₂)和 90.42% (Air)。

有机锂反应生成的 M-C 键刚性较强,且炔基上的电子很容易填入 Zr 原子的外层空轨道形成共轭结构,从而导致整个先驱体主链内旋转受阻,影响先驱体的溶解熔融性能。值得注意的是,双官能度的茂金属有机物是制备超高温陶瓷先驱体的重要单体,其作用主要包含两点:一是两个反应位点有助于生成链状先驱体,便于添加其他组分调控先驱体的溶解、熔融性能,使其具备一定后期加工成型性能;二是便于引入金属。但是茂金属作为单体存在以下缺点:(1)由于不饱和茂基碳含量较大,导致无机化过程中陶瓷产率降低(茂基的脱离),并且剩余 SP² 杂化的碳在陶瓷化过程易转变为自由碳^[59],可能导致陶瓷抗氧化性能下降;(2)茂基基团空间位阻较大,将其随金属引入到主链中时,影响分子的柔顺性,不利于其熔融性能,截至目前尚未见到将茂金属插入聚合物先驱体主链当中具备良好可纺性的实例。

2.2 聚合物先驱体转化制备超高温陶瓷纤维

超高温陶瓷存在脆性断裂问题,导致其抗热震性及抗冲击性能较差。在陶瓷基体中引入连续纤维,可以通过载荷转移、裂纹偏转、纤维拔出、纤维桥联等机制有效地缓解陶瓷/纤维界面处应力集中以及裂纹拓展,从而提升超高温陶瓷的断裂韧性^[60-62]。研发以小晶粒 MC、MB₂ 为主要组成,硅化物等为复合相的细直径超高温陶瓷纤维对于破解超高温陶瓷基复合材料的原材料瓶颈问题具有重要意义。先驱体转化法是目前唯一实现制备高强连续超高温陶瓷纤维的方法。先驱体聚合物的组成结构不仅决定了其纺丝成型的性能,也从根本上决定了超高温陶瓷纤维及其复合材料的性能。

目前,国内外就先驱体转化法制备超高温陶瓷纤维开展了广泛探索。按照难熔金属元素的位置,难熔金属有机聚合物除了溶胶之外主要有两类结构:金属改性聚合物和主链金属聚合物。

通过对 Si-C、Si-N 或 Si-B-N 聚合物进行侧基化学修饰引入难熔金属元素是获得可溶解或可熔融多元聚合物的捷径。这类金属改性聚合物主要用于制备多元复相超高温陶瓷,少数聚合物也被用于制备陶瓷纤维。例如,Long 等^[21,63]利用低分子量的聚硼硅氮烷(PBSZ)与 Cp₂ZrCl₂ 反应生成 Zr 修饰的 Si-B-C-N-Zr 多相陶瓷先驱体,在 800℃、N₂ 气氛下热解生成的 SiBCN-Zr 陶瓷,抗氧化性显著优于 SiBCN,这主要是由于含 Zr 陶瓷界面上游离碳的活性较低^[64]。利用 LPBSZ-Zr 先驱体进行熔融纺丝,最终得到了 SiBCN-Zr 复合陶瓷纳米纤维,将所得纤维在 1400℃(空气气氛)中处理 1h,发现当引

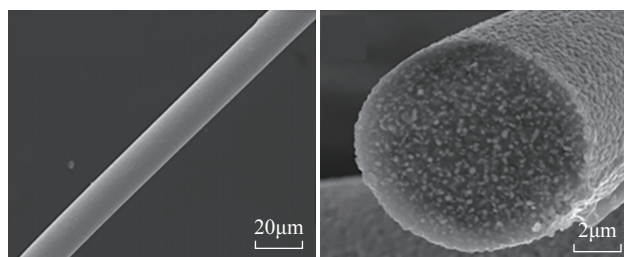
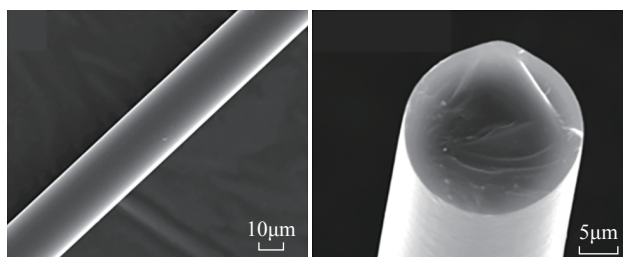
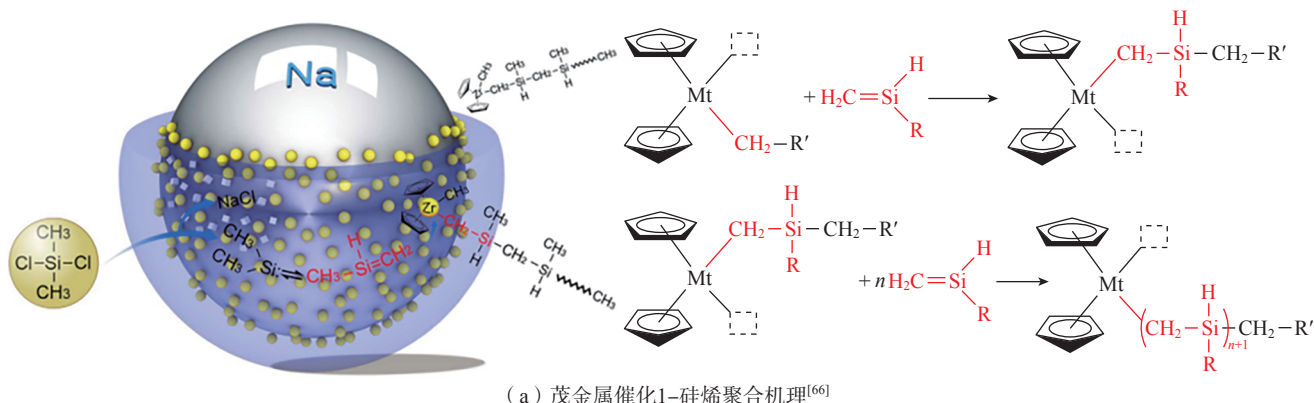
入 Cp₂ZrCl₂ 为 20%(质量分数)时,纤维增重仅为 0.7%,纤维表面存在约 200nm 的氧化层。

茂金属催化剂因其催化活性高,生成聚合物分子量窄等优点被广泛应用于烯烃聚合,并实现了茂金属聚乙烯、聚丙烯的工业化生产^[65],由于茂金属在聚合物末端接枝的特点,该方案也被用于超高温陶瓷先驱体的制备。Lü^[22]、Tian^[66]和 Ge^[67]等利用 Cp₂ZrCl₂ 与 (CH₃)₂SiCl₂ 在金属 Na 表面进行缩合反应,(CH₃)₂SiCl₂ 反应脱去 NaCl 生成 CH₂=SiHCH₃ 和 (CH₃)₂Si: 互变异构中间态产物,CH₂=SiHCH₃ 在 Cp₂ZrCl₂ 和 Na 的共同催化作用下发生烯烃聚合^[68],生成具有 C-Si 主链、茂金属封端的聚锆碳硅烷(PZCS)先驱体(图 10(a)),将该先驱体在氩气氛下、140℃进行熔融纺丝,得到的纤维表面光滑,形貌致密(图 10(b))。此后,研究人员又在该方案的基础上引入聚(2,4,6-三(甲胺基))硼嗪(PBN),生成聚硼锆碳硅烷(PBZCS)先驱体,引硼之后,1400℃陶瓷产率由 PZCS 的 57.6% 提升为 PBZCS 的 67.5%,且对其流变性能影响不大,经熔融纺丝后在 1400℃下热解得到 ZrC/ZrB₂/SiC 陶瓷纤维(图 10(c))。纤维内部生成的 ZrC、ZrB₂ 和 SiC 晶粒尺寸约为 30nm。该方案通过茂金属催化生成 Zr-C 键,但是由于 Zr 金属只存在于末端导致含量较低,原纤维中 Zr 质量分数仅为 6.80%,难以完全满足耐超高温、抗烧蚀应用要求。

相对难熔金属改性聚合物,主链含难熔金属的聚合物更加适于制备超高温陶瓷纤维。虽然国内外研究了不少主链含难熔金属的聚合物,但其中可溶解或熔融的不多,主要在于难熔金属原子成键极性大,化学性质活泼,导致聚合物不可熔融或溶解于有机溶剂。

2002 年 Pope 等^[20]利用 HfCl₄ 与双官能度的乙二胺反应合成了 Hf-N-C 主链结构先驱体(图 11)。该先驱体在 120~160℃内完全熔融,最终在 110~120℃下进行熔融纺丝,经过 UV 不熔化处理,在氮气 1100℃热处理得到黑色的 HfC 纤维,在氮气 1100℃热处理得到白色的 HfN 纤维;当利用 HfCl₄ 与 N,N 二甲基乙二胺反应时,得到的先驱体在 0~280℃下无明显熔融,进一步在反应体系中引入 DMF 与 Hf 进行配位,并且通过利用乙炔钠对侧基改性,优化了先驱体的结构,改善了流变性能,先驱体最终在 80~110℃熔融完全,并在 90~100℃可以进行熔融纺丝。

为了研究不同溶剂与难熔金属中心的配位对先驱体流变性能的影响,程军^[10]采用不同溶剂开展了 HfCl₄ 与乙二胺、烯丙基胺的聚合反应研究,发现 TEA(三乙胺)/DMF 与 TEA/AACN(烯丙基氰)混合溶剂体系合成的含 Hf 先驱体具有较好的牵伸性能,原因在于 DMF 与 AACN 的给电子配位能力强于 TEA,且空间位阻更



(b) PZCS不熔化纤维^[67] (c) PBZCS转化纤维1400 °C烧结过后的形貌^[22]

图 10 茂金属催化生成 PZCS/PBZCS 陶瓷先驱体

Fig.10 Metallocene catalyzed reaction to produce PZCS/PBZCS ceramic precursor

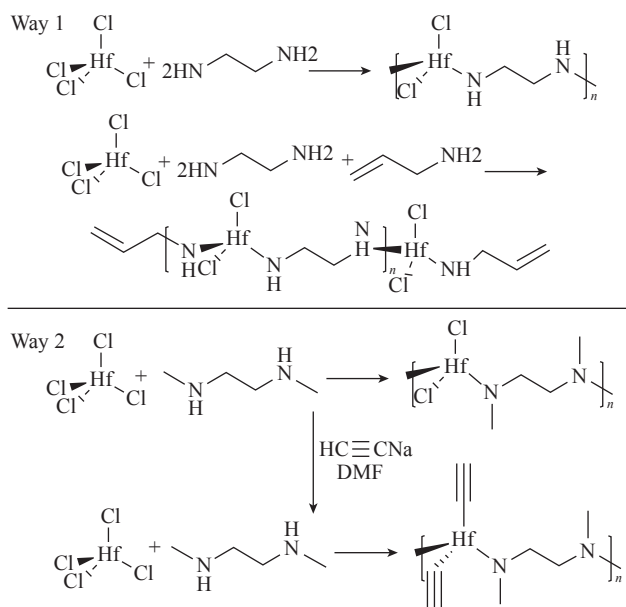


图 11 胺置换反应生成 HfC/HfN 陶瓷纤维先驱体^[20]

Fig.11 HfC/HfN ceramic fiber precursor synthesized by amine displacement reaction^[20]

小,与 Hf 进行配位后,能提高先驱体主链结构柔顺性。在此基础上,通过熔融挑丝制备出聚钪氮碳烷陶瓷纤维,纤维直径为 6~25μm,并通过硼烷气相交联对纤维进行了不熔化处理,在 1600 °C 热解得到含 HfC、HfB₂ 纳米颗粒的陶瓷纤维(图 12^[10])。

利用单体共聚合成含 M-N 主链单源超高温陶瓷先

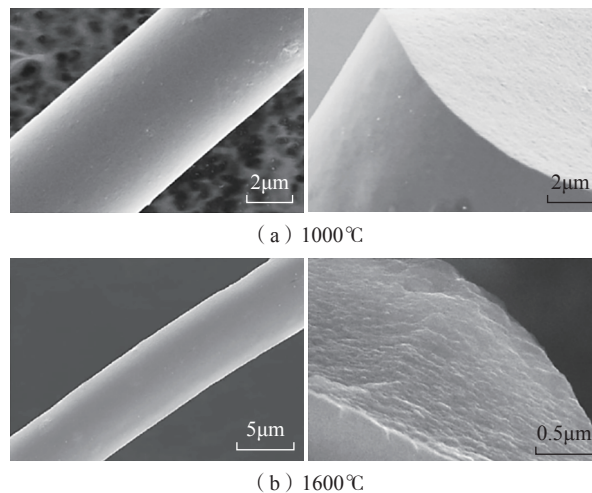


图 12 PHNC 先驱体转化陶瓷纤维^[10]

Fig.12 Preparation of ceramic fiber from PHNC precursor^[10]

驱体的工艺中,关于聚合物中直接引入 Si 等抗氧化组元并用于制备超高温陶瓷纤维的报道较少,这将是制备超高温陶瓷纤维值得深入探索的方向。该方向主要涉及两种研究思路:一是形成 M-N-(C)Si 主链结构单源先驱体,将 Si 引入主链,进一步调控先驱体柔顺性,例如,利用 Hofmann 烷基化反应或者盖布瑞尔(Gabriel)伯胺合成反应将二卤代硅烷胺化制备二胺硅烷单体,并与 M 源进行共聚构筑 M-N-(C)Si 结构单源先驱体;二是通过在 M-N 主链结构先驱体侧基活性位点接入

Si、B 结构单元,合成陶瓷先驱体,并基于侧基结构调控先驱体的流变性能和陶瓷产物的抗氧化性能。

3 结论

先驱体转化法是制备超高温陶瓷的理想方法,也是目前唯一实现连续超高温陶瓷纤维制备的方法。基于分子结构设计合成有机聚合物先驱体,可以实现较低温度热解转化制备 MC、MB₂ 陶瓷及其复相陶瓷,陶瓷产物具有组分均匀、可调控、热稳定性好、晶粒尺寸小等优点。本文首先系统分析了超高温陶瓷的组元结构与耐高温、抗氧化、耐腐蚀等性能之间的构效关系,基于此可以通过逆向分析指导聚合物先驱体的分子结构设计;综述了国内外难熔金属聚合物转化制备超高温陶瓷与陶瓷纤维的最新研究进展,尤其是较为全面地总结了先驱体聚合物分子链的构筑与调控方法,以期促进先驱体转化制备超高温陶瓷纤维及其复合材料的发展。尽管先驱体转化制备超高温陶瓷研究已取得长足进展,本文认为以下 3 点将是未来重点关注的研究方向。

(1) 聚合物先驱体的分子结构不仅决定了加工成型性能,也从根本上决定了最终陶瓷或陶瓷纤维的耐高温、抗氧化等性能。因此,研究单源难熔金属聚合物的分子结构可控构筑技术,采用点击化学、活性聚合、烯烃复分解聚合等新型聚合手段提高分子结构的精准裁剪与拼接,对于改善纺丝成型性能并提高最终陶瓷耐超高温性能具有重要意义。

(2) 高熵陶瓷是近年来超高温陶瓷研究的热点材料体系。先驱体转化法具有高效制备均匀分散陶瓷体系的优点,有助于高熵固溶体的形成。建立单源高熵陶瓷先驱体构筑体系,实现多金属源的可控接入,是亟待解决的问题。与此同时,制备具有优良溶解熔融性能的单源高熵陶瓷先驱体,使其具备良好的纺丝性能,有望开创超高温陶瓷纤维新局面。

(3) 作为超高温陶瓷先驱体的难熔金属聚合物,普遍存在水氧敏感的问题,为后续的表征处理、纺丝成型和不熔化处理带来极大难度。如何通过工艺设备优化,或者从分子设计角度出发合成不惧水氧环境的先驱体聚合物,是超高温陶瓷制备与应用面临的关键技术挑战。

参考文献

[1] 于多,殷杰,张步豪,等. 碳化物超高温陶瓷材料研究进展[J]. 航空制造技术, 2019, 62(19): 53-64.
 YU Duo, YIN Jie, ZHANG Buhao, et al. Recent research progresses on ultrahigh temperature carbide ceramic materials[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2019, 62(19): 53-64.
 [2] 高栋,张跃,许春来,等. ZrB₂-SiC 超高温陶瓷氧化过程中 ZrSiO₄ 相形成机制研究[J]. 无机材料学报, 2011, 26(4): 433-437.

GAO Dong, ZHANG Yue, XU Chunlai, et al. Formation mechanism of zircon phase in ZrB₂-SiC ceramic composites during oxidation[J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(4): 433-437.
 [3] 郭朝邦,李文杰. 高超声速飞行器结构材料与热防护系统[J]. 飞航导弹, 2010(4): 88-94.
 GUO Chaobang, LI Wenjie. Structural materials and thermal protection system of hypersonic aircraft[J]. Aerodynamic Missiles Journal, 2010(4): 88-94.
 [4] 解齐颖,张祎,朱阳,等. 碳化物超高温陶瓷改性碳/碳复合材料工艺进展[J]. 炭素, 2020(2): 34-38, 27.
 XIE Qiying, ZHANG Yi, ZHU Yang, et al. Progress of fabricating processes of carbides modified C/C composites[J]. Carbon, 2020(2): 34-38, 27.
 [5] 张丽静,刘东升,于存贵,等. 高超声速飞行器[J]. 航空兵器, 2010(2): 13-16.
 ZHANG Lijing, LIU Dongsheng, YU Cungi, et al. Hypersonic aircraft[J]. Aero Weaponry, 2010(2): 13-16.
 [6] 孙学文. 高超声速气动热预测及热防护材料/结构响应研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
 SUN Xuewen. Prediction of the aerodynamic heating and the response of thermal protection material/structure in hypersonic[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.
 [7] CHENG J, WANG X Z, WANG H, et al. Preparation and high-temperature behavior of HfC-SiC nanocomposites derived from a non-oxygen single-source-precursor[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(11): 5044-5055.
 [8] 党潇琳,范晓孟,殷小玮,等. 多功能一体化 MAX 相改性连续纤维增韧陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 2020, 35(1): 29-34.
 DANG Xiaolin, FAN Xiaomeng, YIN Xiaowei, et al. Research progress on multi-functional integration MAX phases modified continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(1): 29-34.
 [9] 郝元恺. 高性能复合材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
 HE Yuankai. High performance composite materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
 [10] 程军. 含铅耐超高温陶瓷先驱体及陶瓷纤维制备的基础研究[D]. 北京: 国防科技大学, 2019.
 CHENG Jun. Preparation of hafnium-based precursors for ultra high temperature ceramics and ceramic fibres[D]. Beijing: National University of Defense Technology, 2019.
 [11] ZHANG C, LI Z P, GAO X J, et al. Research progress of preparation in ultra high temperature ceramic fibers[J]. Ceramics, 2016(7): 9-13.
 [12] 齐方方,王子钦,李庆刚,等. 超高温陶瓷基复合材料制备与性能的研究进展[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2019, 33(1): 8-14.
 QI Fangfang, WANG Ziqin, LI Qinggang, et al. Progress on preparation and properties of ultra-high temperature ceramic matrix composites[J]. Journal of University of Jinan (Science and Technology), 2019, 33(1): 8-14.
 [13] CHEN S G, WANG J, WANG H. Synthesis, characterization and pyrolysis of a high zirconium content zirconocene-polycarbosilane

- precursor without Zr–O bond[J]. *Materials & Design*, 2016, 90: 84–90.
- [14] 王东, 王玉金. 碳化锆陶瓷复合材料的制备、显微组织与性能[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(5): 449–458.
- WANG Dong, WANG Yujin. Processing, microstructure and properties of ZrC ceramic composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, 30(5): 449–458.
- [15] CAI T, LIU D, QIU W F, et al. Polymer precursor-derived HfC–SiC ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(1): 20–24.
- [16] IONESCU E, BERNARD S, LUCAS R, et al. Polymer-derived ultra-high temperature ceramics (UHTCs) and related materials[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(8): 1900269.
- [17] LIU H H, DU B, CHU Y H. Synthesis of the ternary metal carbide solid-solution ceramics by polymer-derived-ceramic route[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(5): 2970–2974.
- [18] DU B, LIU H H, CHU Y H. Fabrication and characterization of polymer-derived high-entropy carbide ceramic powders[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(8): 4063–4068.
- [19] PATRA N, LEE W E. Facile precursor synthesis of HfC–SiC ultra-high-temperature ceramic composite powder for potential hypersonic applications[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(9): 4502–4508.
- [20] POPE E J A, KRATSCH K M. Pre-ceramic polymers to hafnium carbide and hafnium nitride ceramic fibers and matrices: US09/325524[P]. 2002–06–11.
- [21] LONG X, SHAO C W, WANG H, et al. Single-source-precursor synthesis of SiBCN–Zr ceramic nanocomposites fibers[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(16): 19206–19211.
- [22] LÜ X, YU S Q, GE M, et al. Synthesis and micro-structure of continuous composite ceramic fibres of ZrC/ZrB₂–SiC derived from polymeric precursors[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(7): 9299–9303.
- [23] 贺加贝. PDC法制备ZrB₂–SiC的摩擦和高温氧化行为研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2018.
- HE Jiabei. Tribology and high temperature oxidation properties of ZrB₂–SiC ceramics synthesized via PDC method[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2018.
- [24] 杨飞宇, 张幸红, 韩杰才, 等. ZrB₂–SiC和Csf/ZrB₂–SiC超高温陶瓷基复合材料烧蚀机理的研究[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(4): 734–738.
- YANG Feiyu, ZHANG Xinghong, HAN Jiecai, et al. Ablation mechanism of ZrB₂–SiC and Csf/ZrB₂–SiC ultra-high temperature ceramic composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(4): 734–738.
- [25] 陈小武, 董绍明, 倪德伟, 等. 碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料研究进展[J]. *中国材料进展*, 2019, 38(9): 843–854, 886.
- CHEN Xiaowu, DONG Shaoming, NI Dewei, et al. Progress on carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic matrix composites[J]. *Materials China*, 2019, 38(9): 843–854, 886.
- [26] WEN Q B, RIEDEL R, IONESCU E. Significant improvement of the short-term high-temperature oxidation resistance of dense monolithic HfC/SiC ceramic nanocomposites upon incorporation of Ta[J]. *Corrosion Science*, 2018, 145: 191–198.
- [27] SIMONENKO E P, SIMONENKO N P, SE-VASTYANOV V G, et al. ZrB₂/HfB₂–SiC ceramics modified by refractory carbides: An overview[J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 64(14): 1697–1725.
- [28] CHEN Y T, SUN W, XIONG X, et al. Microstructure, thermophysical properties, and ablation resistance of C/HfC–ZrC–SiC composites[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(4): 4685–4691.
- [29] WEN Q B, LUAN X G, WANG L, et al. Laser ablation behavior of SiHfC–based ceramics prepared from a single-source precursor: Effects of Hf–incorporation into SiC[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(6): 2018–2027.
- [30] WEI Y Q, YANG Y, LIU M, et al. Effect of HfC addition on ablation behavior of SiBCN ceramics[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(3): 3927–3934.
- [31] LIU H L, LIU J X, LIU H T, et al. Changed oxidation behavior of ZrB₂–SiC ceramics with the addition of ZrC[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(6): 8247–8251.
- [32] KUBOTA Y, YANO M, INOUE R, et al. Oxidation behavior of ZrB₂–SiC–ZrC in oxygen-hydrogen torch environment[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(4): 1095–1102.
- [33] SHEN Y, JIANG J C, ZEMAN P, et al. Microstructure evolution in amorphous Hf–B–Si–C–N high temperature resistant coatings after annealing to 1500°C in air[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 3603.
- [34] WANG S H, ZHANG Y C, SUN Y, et al. Synthesis and characteristic of SiBCN/HfN ceramics with high temperature oxidation resistance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 685: 828–835.
- [35] ZEMAN P, ZUZJAKOVÁ Š, MAREŠ P, et al. Superior high-temperature oxidation resistance of magnetron sputtered Hf–B–Si–C–N film[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(4): 4853–4859.
- [36] GILD J, ZHANG Y, HARRINGTON T, et al. High-entropy metal diborides: A new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 37946.
- [37] YE B L, WEN T Q, LIU D, et al. Oxidation behavior of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics at 1073–1473K in air[J]. *Corrosion Science*, 2019, 153: 327–332.
- [38] WANG H X, CAO Y J, LIU W, et al. Oxidation behavior of (Hf_{0.2}Ta_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2})C–xSiC ceramics at high temperature[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(8): 11160–11168.
- [39] 王皓轩, 刘巧沐, 王一光. 高熵过渡金属碳化物陶瓷的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2021, 36(4): 355–364.
- WANG Haoxuan, LIU Qiaomu, WANG Yiguang. Research progress of high-entropy transition metal carbide ceramics[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(4): 355–364.
- [40] FENG G H, LI H J, YAO X Y, et al. Ablation resistance of TaC–modified HfC coating prepared by supersonic plasma spraying for SiC–coated carbon/carbon composites[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(14): 17936–17945.
- [41] WEN Q B, RIEDEL R, IONESCU E. Solid-solution effects on the high-temperature oxidation behavior of polymer-derived (Hf, Ta) C/SiC and (Hf, Ti) C/SiC ceramic nanocomposites[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(5): 1800879.
- [42] 肖鹏, 祝玉林, 王松, 等. 超高熔点Ta_xHf_{1-x}C固溶陶瓷的制备工艺与性能研究进展[J]. *无机材料学报*, 2021, 36(7): 685–694.
- XIAO Peng, ZHU Yulin, WANG Song, et al. Research progress on the preparation and characterization of ultra refractory Ta_xHf_{1-x}C solid

solution ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2021, 36(7): 685–694.

[43] WANG Y G, MA B S, LI L L, et al. Oxidation behavior of ZrB₂-SiC-TaC ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(1): 374–378.

[44] 蒋进明. Ta-Hf(Zr)-C 三元陶瓷的制备及性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2017.

JIANG Jinming. Preparation and characterization of Ta-Hf(Zr)-C ternary ceramics[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2017.

[45] CHENG J, WANG X Z, WANG J, et al. Synthesis, ceramic conversion and microstructure evolution of HfC-based nanocomposites derived from precursors with different nitrogen contents[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 764: 387–396.

[46] ZEMAN P, ZUZJAKOVÁ Š, MAREŠ P, et al. Superior high-temperature oxidation resistance of magnetron sputtered Hf-B-Si-C-N film[J]. Ceramics International, 2016, 42(4): 4853–4859.

[47] YUAN J, HAPIS S, BREITZKE H, et al. Single-source-precursor synthesis of hafnium-containing ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites (UHTC-NCs)[J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(19): 10443–10455.

[48] WEN Q B, XU Y P, XU B B, et al. Single-source-precursor synthesis of dense SiC/HfC(x)N(1-x)-based ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites[J]. Nanoscale, 2014, 6(22): 13678–13689.

[49] ZHOU C, GAO X, XU Y, et al. Synthesis and high-temperature evolution of single-phase amorphous Si-Hf-N ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(7): 2007–2015.

[50] IWAMOTO Y, KIKUTA K I, HIRANO S I. Synthesis of poly-titanosilazanes and conversion into Si₃N₄-TiN ceramics[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2000, 108(1256): 350–356.

[51] LI K J, LI S G, LI N, et al. Tetrakis (dimethylamido) hafnium adsorption and reaction on hydrogen terminated Si (100) surfaces[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(33): 14061–14075.

[52] CHEN S G, WANG J, WANG H. Synthesis and properties of a precursor derived nano Zr(C, N)-carbon composite coating on SiC fibers[J]. Materials & Design, 2016, 94: 214–220.

[53] YU Z J, YANG L, MIN H, et al. High-ceramic-yield precursor to SiC-based ceramic: A hyper-branched polytitaniumcarbosilane bearing self-catalyzing units[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(2): 851–858.

[54] WU H T, ZHANG Q, ZHANG L. Effect of ZrC content on the properties of biomorphic C-ZrC-SiC composites prepared using hybrid precursors of novel organometallic zirconium polymer and polycarbosilane[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(4): 890–897.

[55] INZENHOFER K, SCHMALZ T, WRACKMEYER B, et al. The preparation of HfC/C ceramics via molecular design[J]. Dalton Transactions, 2011, 40(17): 4741–4745.

[56] WANG H, CHEN X B, GAO B, et al. Synthesis and characterization of a novel precursor-derived ZrC/ZrB₂ ultra-high-temperature ceramic composite[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2013, 27(2): 79–84.

[57] CAI T, QIU W F, LIU D, et al. Synthesis of soluble poly-yne

polymers containing zirconium and silicon and corresponding conversion to nanosized ZrC/SiC composite ceramics[J]. Dalton Transactions, 2013, 42(12): 4285–4290.

[58] ZHOU Q, PENG Z Q, YANG M Z, et al. A linear polycarbosilane containing mcarborane units: Synthesis and characterization as precursor for SiC/B₄C ceramics[J]. High Performance Polymers, 2018, 30(10): 1267–1275.

[59] WEN Q B, YU Z J, RIEDEL R. The fate and role of in situ formed carbon in polymer-derived ceramics[J]. Progress in Materials Science, 2020, 109: 100623.

[60] WANG Z, HONG C Q, ZHANG X H, et al. Microstructure and thermal shock behavior of ZrB₂-SiC-graphite composite[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 113(1): 338–341.

[61] CAO S Y, WANG J, WANG H. Formation mechanism of large SiC grains on SiC fiber surfaces during heat treatment[J]. Cryst Eng Comm, 2016, 18(20): 3674–3682.

[62] 卢国锋, 乔生儒, 许艳. 连续纤维增强陶瓷基复合材料界面研究进展[J]. 材料工程, 2014, 42(11): 107–112.

LU Guofeng, QIAO Shengru, XU Yan. Progress in research on interface layer of continuous fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2014, 42(11): 107–112.

[63] LONG X, SHAO C W, WANG H, et al. Synthesis and characterization of a polyborosilazane/Cp₂ZrCl₂ hybrid precursor for the Si-B-C-N-Zr multinary ceramic[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(35): 15463–15469.

[64] MODENA S, SORARÙ G D, BLUM Y, et al. Passive oxidation of an effluent system: The case of polymer-derived SiCO[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(2): 339–345.

[65] 曹胜先. 茂金属催化烯烃聚合工艺新进展[C]//中国化工学会 2008 年石油化学学术年会论文集. 北京, 2008.

CAO Shengxian. New progress in metallocene catalyzed olefin polymerization process[C]//Proceedings of the 2008 Petrochemical Academic Annual Meeting of the Chinese Chemical Society. Beijing, 2008.

[66] TIAN Y, GE M, ZHANG W, et al. Metallocene catalytic insertion polymerization of 1-silene to polycarbosilanes[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 16274.

[67] GE M, LÜ X, ZHANG H, et al. Microstructures of a SiC-ZrC ceramic fiber derived from a polymeric precursor[J]. Materials, 2020, 13(9): 2142.

[68] TIAN Y L, ZHANG W G, GE M, et al. Polymerization of methylsilylenes into polymethylsilanes or polycarbosilanes after dechlorination of dichloromethylsilanes[J]. RSC Advances, 2016, 6(25): 21048–21055.

通讯作者: 王应德, 教授, 博士, 主要研究方向为高性能陶瓷纤维, 重点开展新型陶瓷纤维的研发以及陶瓷纤维的关键应用技术研究; 韩成, 讲师, 博士, 研究方向为高性能陶瓷纤维与先驱体, 重点开展先驱体转化法制备超高温多元陶瓷纤维研究。

(责编 阳光)