

先驱体转化法制备氮化硼陶瓷纤维研究进展

杜贻昂, 张韵铂, 宋曲之, 王福稳, 谭士湘, 王 兵, 王应德

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

摘 要: 氮化硼纤维具有低密度、高强度、耐高温、强绝缘和高透波等特性, 是空天飞行器所需高性能透波复合材料的增强纤维。先驱体转化法是氮化硼纤维最具潜力的制备方法之一。目前, 高性能氮化硼纤维的制备是该领域的主要挑战, 其组成结构调控与构效关系引起了广泛关注。当前研究的重点集中在氮化硼纤维工艺优化上, 包括先驱体分子组成结构优化、热处理工艺和纤维微结构调控。本文结合国内外研究现状, 在介绍先驱体转化法的基础上, 从分子结构及其构效关系的角度切入, 分别从氮化硼先驱体的合成和调控方法以及纤维热处理与纤维微结构调控等方面综述了最新的研究进展, 并展望了氮化硼纤维的未来发展方向。

关键词: 氮化硼; 陶瓷纤维; 先驱体转化法; 分子结构调控; 热处理

中图分类号: O634, TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-2875-14

网络出版时间: 2024-09-02



氮化硼(BN)是一种重要的非氧化物陶瓷材料, 主要有六方晶型 h-BN 和立方晶型 c-BN 2 种晶体结构^[1]。h-BN 具有层状晶体结构, 每层结构是由硼氮六元环单元构成, 表现出明显的各向异性, 与石墨类似, 晶格常数分别为 $a=0.250\text{ nm}$, $c=0.666\text{ nm}$ 。BN 陶瓷具有低密度($2.27\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、高导热(约为 $300\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)、宽带隙(约为 5.50 eV)、耐高温、高中子吸收与高电磁透波等特性, 在航空航天、新能源、核工业及微电子等领域显示出巨大的潜力^[2-5]。BN 陶瓷不仅介电常数和介电损耗较低, 可实现微波的高透过率, 而且具有工作温度高(在 $3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内的惰性气氛中能保持结构稳定, 不发生分解/升华)、高温烧蚀率低、性能稳定等特点, 可满足超高温等极端环境下的使用要求^[6-7]。

由于其在绝缘、导热、耐高温以及介电透波等方面表现出的优良特性, BN 陶瓷材料的制备受到广泛关注^[8-13]。其中 BN 陶瓷纤维克服了传统陶瓷材料的脆性, 可作为高性能复合材料中的增强体提高材料强度和韧性, 因而尤其受到关注^[14]。世界上许多国家相继开始了对 BN 陶瓷纤维的研制, 并取

得了重大进展。自 20 世纪中期以来, 美国、日本和俄罗斯等国家一直投入大量人力与财力从事 BN 陶瓷纤维及其复合材料的研究与开发, 目前已实现规模化生产, 并应用于新型武器、航天飞行器、高能电池以及民用等领域^[15-18]。相对于国外, 中国关于 BN 陶瓷纤维的研究起步较晚, 由于近年来中国在航空航天、新能源、核工业以及微电子等领域的突飞猛进, BN 陶瓷纤维制备受到了广泛关注^[19-23]。BN 陶瓷纤维的制备方法主要包括无机法与先驱体转化法。无机法使用的原料氧化硼易吸潮, 转化过程为非均相反应, 需 $2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温处理且易形成皮芯结构, 不利于高性能 BN 纤维的制备。先驱体转化法是以聚合物先驱体为原料, 通过对先驱体纺丝成型以及热处理转化为无机陶瓷的方法, 是当前 BN 连续陶瓷纤维研究的重点。

本文结合国内外研究现状, 介绍了先驱体转化法制备陶瓷纤维的工艺流程。在此基础上, 根据 BN 陶瓷纤维的制备工艺优化, 分别从氮化硼先驱体的分子结构和调控、氮化硼纤维的热处理和微结构调控这几方面系统综述了该领域最新研究进展, 并对

收稿日期: 2024-01-25。 修订日期: 2024-02-14。

基金项目: 湖南省自然科学基金优秀项目(2021JJ20048)。

第一作者: 杜贻昂(1998—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王应德(1964—), 男, 博士, 教授。

王 兵(1987—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2024-01-25. Revised date: 2024-02-14.

First author: DU Yiang (1998—), male, Doctoral candidate.

E-mail: duyiang15@nudt.edu.cn

Correspondent author: WANG Yingde (1964—), male, Ph.D., Professor;

WANG Bing (1987—), male, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: wangyingde@nudt.edu.cn; bingwang@ nudt.edu.cn

目前存在的问题进行分析总结, 展望了 BN 陶瓷纤维的未来发展方向。

1 先驱体转化法

先驱体转化法(PDCs)是以具有可溶/可熔等特性的有机聚合物为先驱体, 利用有机物成熟的加工工艺加工成指定形状的聚合物, 再经高温热分解实现有机聚合物向无机陶瓷转化的方法与工艺, 其工艺流程如图 1 所示。

PDCs 开创了从有机物制备无机物的新领域, 其独特之处在于它将通常互不相关的 2 种技术学科(合成化学和陶瓷工程)相结合, 实现了陶瓷制备工艺的革命性创新^[24]。其特点在于: 1) 聚合物可低温

热分解实现无机物转变; 2) 可制备低维、复杂形状的陶瓷材料; 3) 易纯化, 可制得高纯度陶瓷材料; 4) 分子设计获得不同元素组成和分子结构的聚合物先驱体。

聚合物先驱体是先驱体转化技术的源头和根本。先驱体是一种高分子聚合物, 当加热到足够的热解温度时会形成目标陶瓷。目前, PDCs 已经广泛应用于制备从零维到三维的各种形状的陶瓷材料, 包括陶瓷微粉、陶瓷纤维、陶瓷薄膜、泡沫陶瓷和陶瓷基复合材料等^[25–27], 其相关成型技术有挤压烧结、纤维成型、流延成型、浸渍热解、气溶胶喷涂、自组装和模板技术等^[28]。因此, PDCs 法是制备 BN 连续纤维及其复合材料的理想途径。

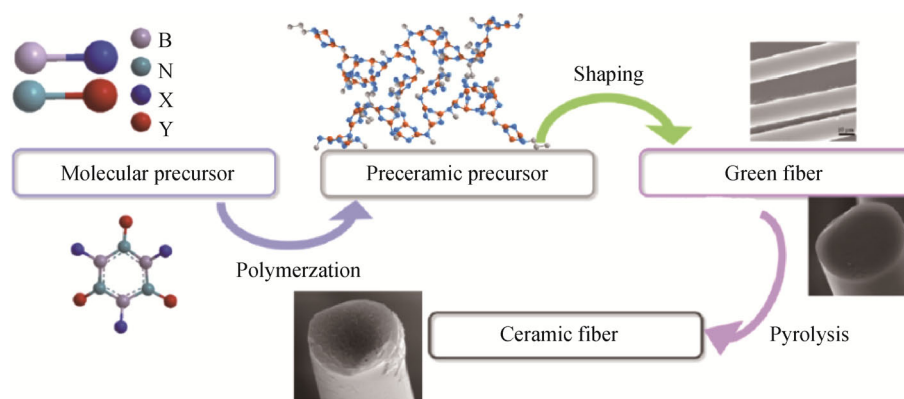


图 1 聚合物先驱体转化法制备 BN 陶瓷纤维示意图

Fig. 1 Preparation of BN ceramic fibers via polymer-derived ceramics method

先驱体转化法制备 BN 纤维是以含硼氮元素的小分子化合物经设计反应合成具有可溶/可熔等特性的有机聚合物为先驱体, 经纺丝成型后, 再经高温热分解实现有机聚合物向无机陶瓷转化的方法与工艺。聚合物先驱体转化法制备 BN 纤维技术主要包含 3 个阶段: 1) 硼氢、硼氮化合物及聚合物先驱体的设计合成; 2) BN 聚合物纤维的纺丝成型; 3) BN 纤维的热解烧成及微结构调控。每个阶段对 BN 陶瓷纤维的性能优化均具有重大影响。

2 氮化硼先驱体

科学家关于氮化硼先驱体合成进行了大量研究, 发展出多种多样的聚合物先驱体种类和合成方法。本节综述了近年来常见分子结构的氮化硼先驱体及其合成路径与结构调控方法, 并对其存在的问题进行分析总结, 展望了氮化硼聚合物先驱体未来的发展方向。

聚合物先驱体是 PDCs 法的源头。聚硼氮烷是作为典型的氮化硼陶瓷先驱体, 其设计、合成以及

分子结构调控是制备氮化硼纤维的关键, 并受到研究者的广泛关注。20 世纪前期和中期, 科技工作者合成了多种硼氢及硼氮化合物, 为后期开发 BN 先驱体聚合物提供了坚实的基础。这些含硼化合物主要有硼烷 (B_2H_6)、环硼氮烷 ($B_3N_3H_6$)、三氯环硼氮烷 ($Cl_3B_3N_3H_3$) (TCB)、三烷胺基硼烷 [$B(NHR)_3$] 以及最近几年研究的氨硼烷 ($H_3N \cdot BH_3$) 等^[29–32]。从 20 世纪 70 年代开始, 众多科技工作者针对 BN 聚合物先驱体的合成开展了大量工作, 制备了大量性能优异的先驱体。根据合成路线所使用的单体, 可以将先驱体合成方法主要分为硼吡啶路线、胺基硼烷路线, 三氯环硼氮烷(TCB)路线以及其他含硼氮元素单体合成路线。虽然聚合物先驱体的合成路线分类众多, 但殊途同归, 基本都是得到以 B、N、C、H 元素为主的链状或网状大分子聚合物。为突出聚合物先驱体元素组成和分子结构与其理化性质的构效关系, 下面主要从先驱体的组成结构角度进行综述。

2.1 刚性链结构聚硼氮烷

刚性链是指难以自由卷曲形成无规线团的分

子链, 刚性链结构的聚硼氮烷主链中通常含有类苯环结构, 且环与环间的单键数目较少。该类型先驱体通常以硼吡嗪或氨硼烷为原料合成。硼吡嗪($B_3N_3H_6$) 由 B、N 和 H 3 种元素构成, 具有与 h-BN 相类似的结构及固定的组成 (B 和 N 原子比 = 1), 陶瓷产率高达 93%^[33]。但是, 硼吡嗪中的 N—H 键和 B—H 键都具有较高的化学活性, 热稳定性差, 容易发生脱氢交联反应从而自聚合为不溶/不熔的聚合物, 这就限制了其作为先驱体的应用^[34]。这种自聚产生的不溶不熔聚合物的分子结构主要是由硼氮六元环以“联苯结构”或“萘结构”组成的分子网络, 如图 2 所示。

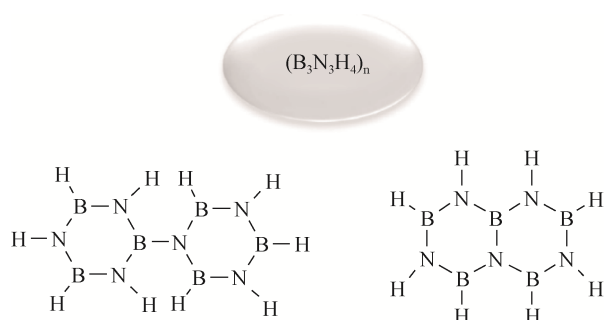


图 2 先驱体典型刚性链结构

Fig. 2 Typical rigid chain structure of the precursor

以氨硼烷(AB)为原料缩合脱氢同样会生成刚

性链结构的先驱体。由于合成过程的中间产物聚氨硼烷和聚硼氮烯均具有较高活性, 遇水会发生剧烈的氧化放热反应, 反应过程需隔绝水氧^[35]。刚性链结构聚合物的合成反应与热分解生成氮化硼的路线如图 3 所示。氨硼烷受热易分解, 在 100 °C 左右聚合产生低聚氨硼烷, 并伴随氢气产生, 低聚氨硼烷的特点是具有直链结构, 分子量较低。由于 B—H 键与 N—H 键活性较高, 因此在 120~150 °C 会进一步脱氢生成聚亚氨硼烷^[32]。当聚亚氨硼烷分子链增长到一定的长度后继续加热反应, 则会在硼氮双键的 π - π 共轭效应的作用下, 形成硼氮六元环以及类似于“联苯结构”或“萘结构”的刚性网络结构。

Wideman 等^[36-37]通过硼吡嗪在 70 °C 真空下自聚约 48 h 分离出固体聚硼氮烯, 由于其无碳全氢结构, 聚硼氮烯具有非常高的 BN 陶瓷转化率 (84%~93%), 但是由于分子链的刚性结构(图 2), 导致先驱体的加工成形性极差, 难以纺丝。因此, 虽然刚性链结构的聚合物先驱体具有较高的陶瓷产率, 但由于 B—H 键与 N—H 键的高活泼性, 先驱体的稳定性较差, 对水氧敏感, 遇水剧烈放热易燃。因此, 解决先驱体易水解变性和放热易燃等问题, 提高聚合物先驱体可纺丝加工性能是其未来发展中所需关注的重点。

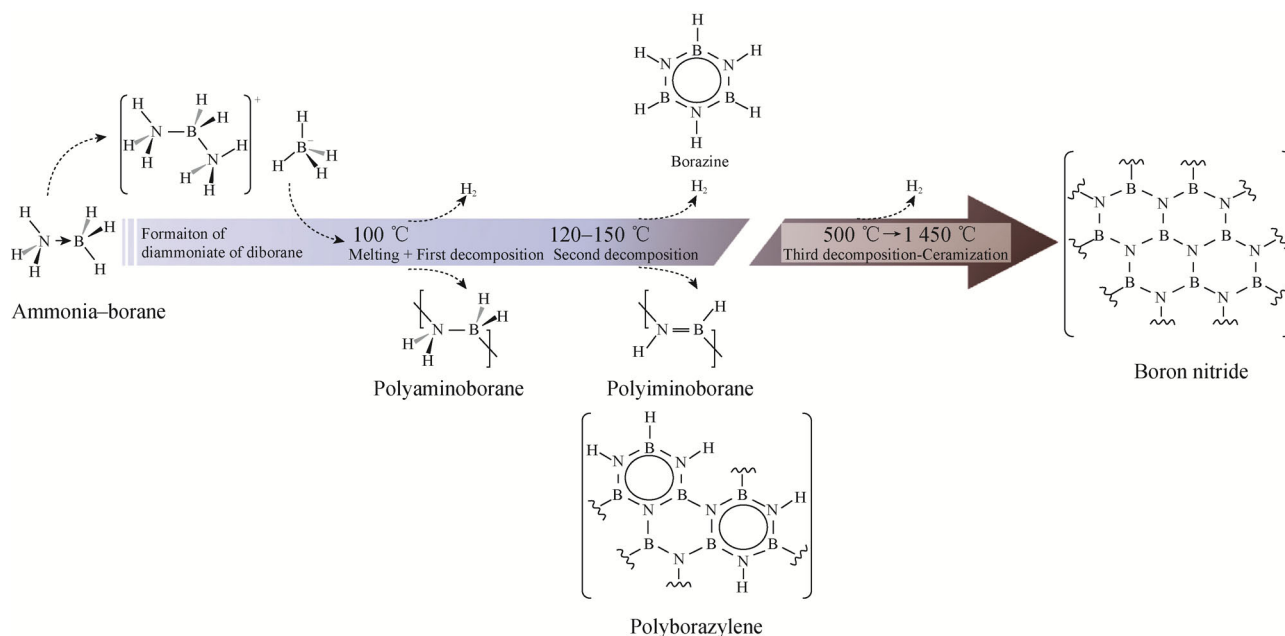


图 3 由氨硼烷或硼吡嗪到 BN 的分子转变

Fig. 3 Molecular transition from ammonia-borane or borazine to BN

2.2 柔性链结构聚硼氮烷

柔性链是指能够以各种程度卷曲的分子链。为了进一步提高先驱体的可纺性, 研究人员探索了多种柔性链结构聚硼氮烷先驱体合成方法。柔性链结

构的聚合物先驱体通常是以胺基硼烷、TCB 或硼烷及其衍生物为原料制备合成的。相比于刚性链结构先驱体的“联苯结构”与“萘结构”, 柔性链结构的聚硼氮烷是以“柔性桥单元”将刚性的硼氮六元环相连

接构成。“柔性桥单元”通常是 B—N—B 结构的共价键，通过硼氮键的内旋转使聚合物高分子链表现出

卷曲能力。柔性链结构聚合物先驱体的合成路线如图 4 所示。

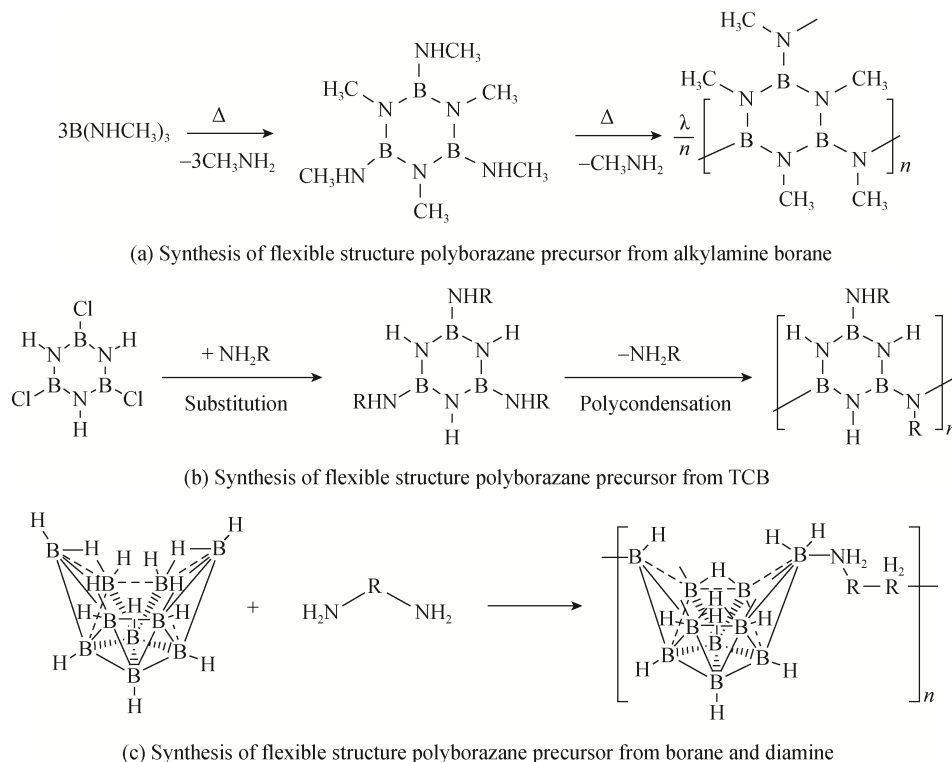


图 4 柔性链结构聚合物先驱体合成路线
Fig. 4 Synthesis route of flexible polymer precursors

柔性链结构聚合物先驱体的胺基硼烷合成路线如图 4a 所示。该路线以三烷胺基硼烷 $[B(NHR)_3]$ 为反应物，第一步加热环化生成 B-三烷胺基—N-三烷基环硼氮烷单体，单体进一步加热聚合生成以—NR—为桥连结构的聚环硼氮烷，该聚合物可以作为氮化硼纤维的先驱体。该路线的初始反应物主要以三(甲胺基)硼烷为主，在惰性气氛中经过环化和缩聚反应，得到了相应的先驱体。该聚合物先驱体由—N(CH₃)—桥连的硼氮六元环构成。相比较于刚性链结构先驱体，该先驱体表现出更好的分子柔性，具有更好的加工纺丝性能，实现了实验室规模的纺丝。由胺基硼烷制备的聚合物先驱体：该类先驱体由于含有较高比例的碳元素，热解后的陶瓷产率一般在 40%~55%^[38]。合成路线中以三(甲胺基)硼烷为原料所得先驱体碳含量最低，裂解陶瓷化具有最高的陶瓷产率。但先驱体在高温下会与氨气发生转胺反应生成小分子物质而分解，导致纤维完整性严重受损，形成中空管状结构^[30]。研究表明烷胺基硼烷路线合成的先驱体不适合进行 BN 纤维的制备。

柔性链结构聚合物先驱体的 TCB 合成路线如

图 4b 所示。与硼吡啶不同，TCB 的硼氮六元环上与硼原子连接的是氯原子，B—Cl 键易与胺发生亲电取代反应，可引入胺基基团，然后通过胺基之间的缩聚反应实现以—NR—或—NH—等柔性桥连接的分子结构。相比于胺基硼烷路线，从 TCB 出发合成的先驱体不仅具有—NR—桥接单元连接硼氮六元环的柔性结构，而且硼氮六元环氮原子上的连接基团由甲基变为氢原子，先驱体碳含量得到进一步降低，陶瓷产率相对提高(>54%)^[29]。此外，该先驱体在高温下避免了转胺反应的发生，在 BN 纤维制备过程中可以保持稳定的纤维形貌。但是由于聚合单体具有 3 个反应活性位点，在聚合过程中分子链难以进行线性聚合，先驱体易交联形成网状结构，使柔顺性变差，因此该先驱体的聚合过程对反应条件(聚合温度、聚合时间)较为敏感。

柔性链结构聚合物先驱体的硼烷二胺合成路线如图 4c 所示。硼烷在氨或氮气存在的情况高温下可形成 BN，因此聚有机硼烷也可作为 BN 的先驱体。Seyferth 等^[39]等采用十硼烷与二胺反应，制得 $[B_{10}H_{12} \cdot \text{diamine}]$ 型聚合物(图 4c)，该聚合物在氨气气氛下热解后可得到 BN。该路线原料中所使用的

硼烷毒性较大、成本较高,且主链含碳,不利于先驱体的规模化合成以及后续 BN 纤维的制备生产。

2.3 小分子硼氮烷

2.1 节和 2.2 节介绍了长链结构的聚合物先驱体,除此之外还有含硼氮元素的小分子络合而成的非长链结构硼氮烷,其分子量较小,具有一定溶解性,可通过干/湿法纺丝成型工艺制备 BN 纤维。

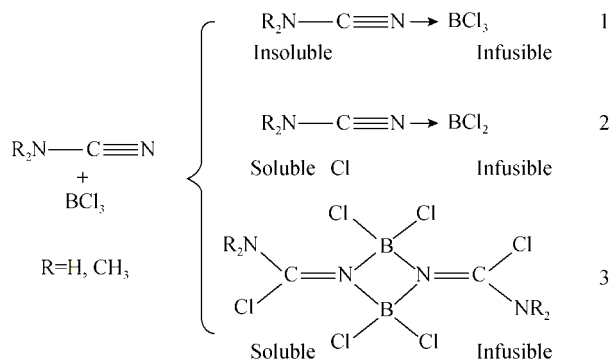


图 5 非长链结构先驱体合成路线

Fig. 5 Synthesis route of non-long chain structure precursors

研究人员利用氰胺化合物设计合成了一系列的非链结构大分子聚硼氮烷先驱体,工艺路线如图 5 所示。Bonnetot 等^[40]通过三氯化硼与氰胺类化合物加合反应制备了一种低成本的氮化硼先驱体。加合反应主要生成 3 种产物,其中产物 1 具有不溶/不熔特性,占据主要部分,产物 2 和 3 均可溶解。加合产物 1 胺基氰化硼可在氨气气氛下 1 000 °C 热解生成氮化硼。通过溶解产物 2 和 3 在石墨件上成功制备了 BN 涂层,但没有出制备 BN 纤维。日本的 Okana 等^[41]在上述基础上进行了改进,采用卤化硼和腈类化合物为原料加合反应制备烷基腈化硼,进一步在三氯化硼的存在下将所得加合物与卤化铵或伯胺氢卤化物 110 °C 反应,成功制备了一种可溶的 BN 先驱体。将该先驱体配制成纺丝原液,并通过干法纺丝工艺以及氮气和氨气的高温热处理,制备了连续 BN 纤维,直径 20 μm,其拉伸强度最大可达 2 300 MPa。不同结构聚硼氮烷先驱体的合成方法及优缺点总结如表 1 所示。

表 1 不同结构聚硼氮烷先驱体的合成方法及优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of synthesis methods of polyborazane precursors with different structures

Structure	Synthetic method	Advantages	Disadvantages
Rigid chain	Borazine derived method	High ceramic yield	Unstable
Rigid chain	Amine·borane derived method	Safe and stable	High cost
Flexible chain	Alkylamine borane derived method	Low cost	Low ceramic yield
Flexible chain	TCB derived method	Adjustable	High activity
Flexible chain	Borane diamine derived method	Low cost	Toxic
Small molecule	Melamine derived method	Simple	Difficulty in spinning
Small molecule	Acetonitrile boron halide derived method	Low cost	Complex

2.4 先驱体分子结构调控

聚硼氮烷的分子结构如前所述,基于上述路线合成的先驱体可成功制备 BN 陶瓷材料。然而,先驱体的稳定性、陶瓷产率、溶解性和熔融性还不能完全满足制备 BN 纤维的要求,所制备的 BN 纤维的机械性能较差。制备 BN 纤维的先驱体需要具有可熔/可溶特性以配制具有一定黏性的纺丝原液,良好的稳定性以抵抗外界环境(温度,湿度等)的影响,此外还需要尽可能高的陶瓷产率以确保热解陶瓷化后纤维具有质密结构。因此,合成一种同时满足所有性能(即热稳定性、溶解性、熔融性、高陶瓷产率和可纺性)要求的理想先驱体是极具挑战性的。进行先驱体的元素组成和分子结构调控是必要的,并引起了学者们的广泛研究。基于先前的合成路线,先驱体分子结构调控方法主要有:取代基调控、混合/共聚调控以及桥连结构调控等。

2.4.1 取代基调控 以硼吡啶或氮硼烷为原料合成的聚硼氮烷先驱体通常具有刚性链结构,分析其原因主要为硼吡啶所含的硼氮六元环具有多个交联位点且活性均较高,聚合反应易形成“联苯”或“蔡”结构。为避免这种情况,研究人员在硼氮六元环上引入烷基支链结构,抑制交联反应的过度进行,可提高聚合物先驱体的可纺性,如图 6 所示。Wideman 等^[34,37]将硼吡啶与 R—CH≡CH、CH₂=CH₂ 等具有双键或叁键的烃类化合物进行加成反应,在硼吡啶的六元环上引入烷基后进一步聚合,成功合成了 BN 先驱体,在氨气中高温裂解后得到高纯 t-BN 与 h-BN(图 6a)。此外, Wideman 等^[34,37]还将硼吡啶与二戊胺反应,二戊胺与硼氮六元环上的 B—H 键反应,接枝上二戊胺基,通过二戊胺基的空间位阻效应使硼吡啶聚合反应的化学活性下降,进一步在 75 °C 聚合得到

可纺的聚合物先驱体(图 6b)。此聚合物先驱体可溶于液体烃中, 在 75~95 °C 温度区间为可流动液体。经过熔融纺丝、不熔化处理、高温裂解得到平均直径约 30 μm 的 h-BN 纤维。取代基效应使聚合后的硼氮六元环更倾向于以“联苯结构”形式连

接, 相对于“蔡结构”, 提高了分子链的柔顺性。但为防止产生刚性的“并苯结构”, 需要加入较多的二烷基胺来抑制硼吡啶较高的活性, 虽然可以达到纺丝的黏度要求, 但也造成了陶瓷产率的急剧下降。

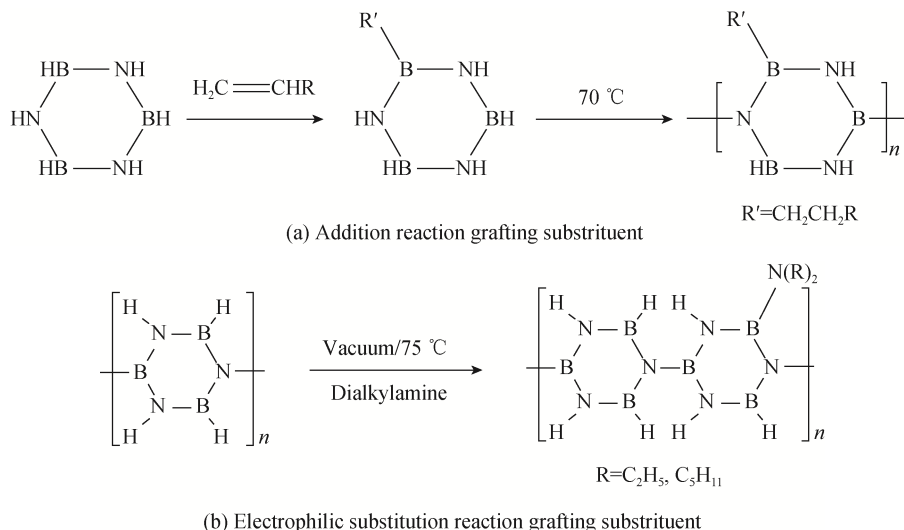


图 6 接枝取代基调控聚合

Fig. 6 Modulation of polymerization by graft substituents

在柔性链分子中, 通过调控取代基类型, 可对先驱体的元素组成和分子结构进行调控。Toury 等^[42–43]通过控制一甲胺或二甲胺的投料比对 TCB 进行定量取代, 分别制备了 4 种单体分子 1~4, 如图 7 所示。由于取代基的不同性质会对先驱体不同位点的聚合活性产生影响, 因此, 会形成不同元素组成和不同分子结构的先驱体, 其热性能的粘弹性行为以及聚合物熔体可纺性也会因此而改变。国防科大邓橙等利用正丙胺(n-PA)/异丙胺(i-PA)的空间位阻效应分别取代 TCB 的氯原子, 合成的单体缩聚后形成链状的聚硼氮烷, 表现出较好的成丝性能。国防科大作为国内最早进行 BN

纤维及其先驱体研究的单位之一, 在该领域具有较深积淀, 并取得一定进展。其中, 邓橙等^[44]利用甲胺(MA)和二甲胺(DMA)不同的反应活性, 控制它们与 TCB 在近似二维方向上发生聚合反应, 合成了具有较好线性结构的先驱体。雷永鹏等^[45]从 TCB 出发, 利用正丙胺和是丙胺为胺源合成, 2 种可熔融纺丝的 PTP_iAB 和 PPAB 2 种聚合物先驱体, 系统考察了先驱体的组成结构和纺丝性能, 制备出相应的 BN 陶瓷纤维。结果表明, PPAB 具有更好的纺丝性能和较高的陶瓷产率。利用 PPAB 进行单孔熔融纺丝与高温烧成处理, 得到了直径为 15 μm 的 BN 纤维。

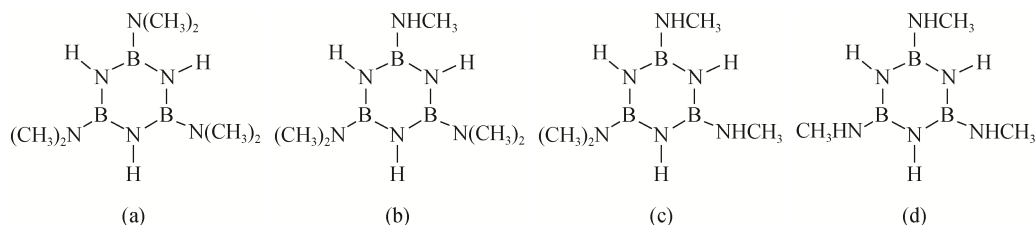


图 7 接枝取代基调控 TCB 衍生物聚合路线^[42–43]

Fig. 7 Modulation of TCB derivatives polymerization by graft substituents^[42–43]

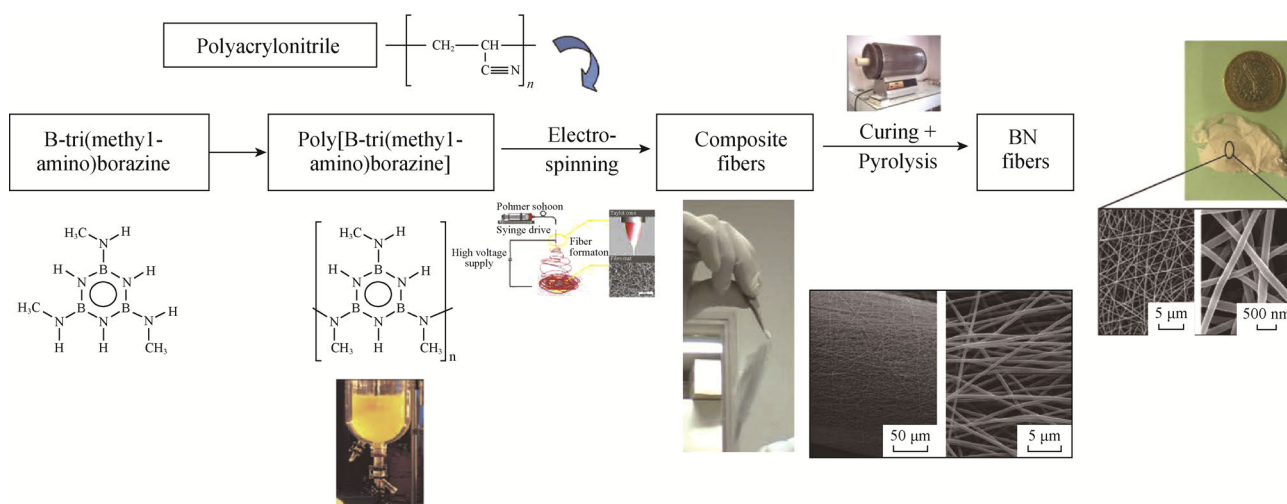
2.4.2 混合/共聚调控 在材料加工成型过程中, 除聚合物本身外, 还要加入增塑剂、防老剂、固化剂等来调节物料的理化性质, 通常根据制品的用途、所需性能和成形要求, 再结合各种组分

的特性和来源制定。通过单源先驱体很难同时满足所种条件要求, 合理的进行多组元混合既能改善加工工艺条件, 又能提高产品的综合性能。聚[三(甲胺基)硼氮]是可溶于甲苯或 N,N-二甲基甲酰胺

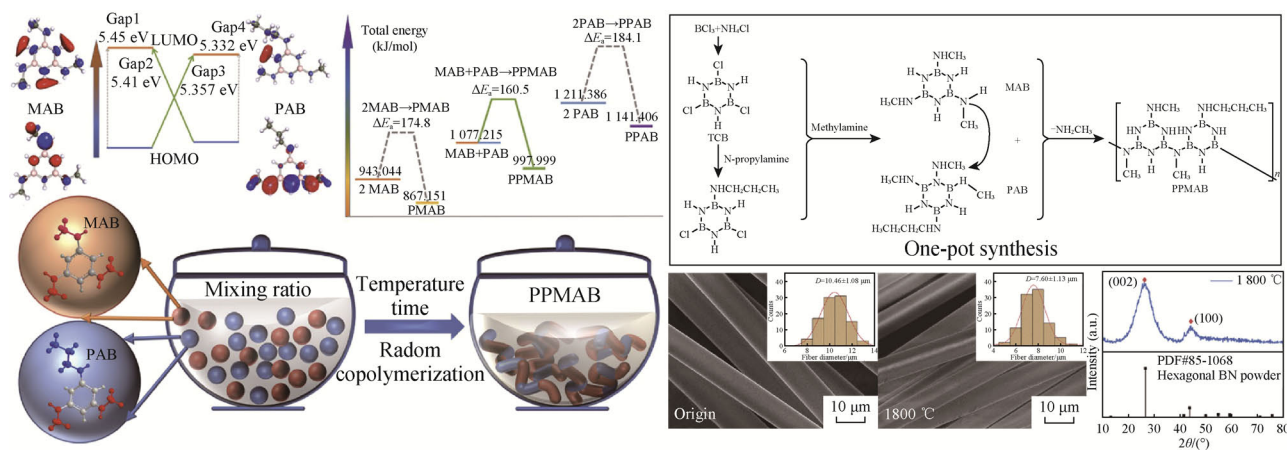
(DMF)的化合物,其分子量较低使溶液黏度较低,可以与高分子量和线性聚合物(如聚丙烯腈)混合,改善溶液黏度,提高纺丝性^[16]。其中,聚丙烯腈用作优化先驱体的黏弹性行为的结构基质,以避免形成液滴(电喷雾)。通过静电纺丝、固化和热解制备得到 BN 纳米纤维^[46],如图 8a 所示。

除上述物理混合改变先驱体性质之外,还可以通过共聚反应从根本上改变聚合物元素组成和分子结构,调控先驱体性质。通过共聚反应对先驱体调控面临的根本问题是共聚单体之间的竞争反应。当

多种单体存在时,共聚反应可能趋向于单体之间共聚或各单体的自聚反应,对先驱体组成结构和性质均一性具有重大影响。如图 8b 所示,近几年国防科大王应德课题组^[47]通过第一性原理模拟计算,得到了 2 种共聚单体无规共聚的反应模式,通过共聚单体比例调控,优化了先驱体分子链的柔性并提高聚合度,从而实现了可纺性和陶瓷产率提高。通过共聚反应对先驱体性质调控时尤其要研究共聚单体之间的反应是否会发生相分离,需要设计一种可以生成结构性质均一聚合物的反应路线。



(a) Properties regulation by physical mixing



(b) Properties regulation by chemical polymerization

图 8 物理混合/化学共聚调控先驱体纺丝特性^[46-47]

Fig. 8 Spinning regulation by physical mixing/chemical polymerization^[46-47]

2.4.3 桥连结构调控 含碳氮化硼先驱体具有的可熔性、可溶性主要是由桥联结构连接起来的线性柔性分子链赋予的。因此,为提高先驱体的成形性能,可以对桥联结构单元进行调控,如图 9 所示。

Toury 等^[48]利用 TCB 衍生物与甲胺基硼烷的混合共聚反应制备了一种新型聚硼氮烷先驱体。该先驱体的聚合物分子链与聚[三(甲胺基)硼嗪]类似,都

是由桥联结构单元连接硼氮六元环组成,不同点在于该新型先驱体的桥连单元为“三元桥结构”—N—B—N—,而聚[B-三(甲胺基)硼嗪]的桥连单元为“单元桥结构”—N(CH₃)—。桥联结构单元增长后,使分子链线性度提升,可获取具有理想黏弹性的先驱体。表 2 总结了上述 3 种先驱体分子结构调控方法优缺点。

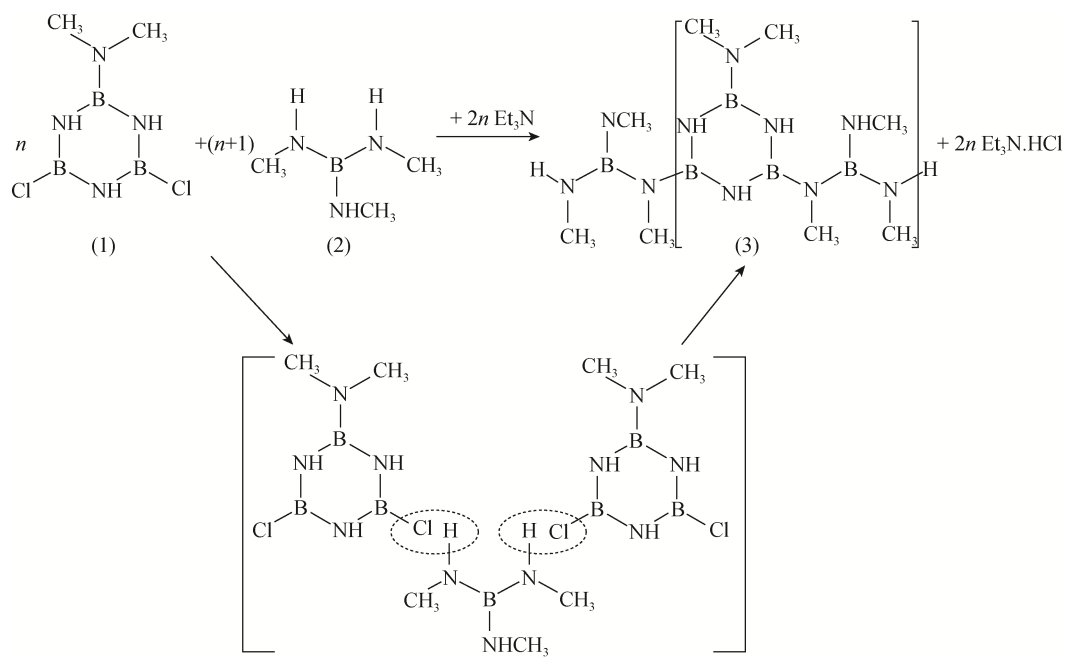


图9 分子链桥连结构调控
Fig. 9 Molecular chain bridging structure regulation

表 2 先驱体分子结构调控方法优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of precursor molecular structure regulation methods		
Structure regulation method	Advantages	Disadvantages
Substituents modulation	Improve spinnability	Reduce ceramic yield
Physical /chemical mixing modulation	Make up for shortcomings	Phase separation
Bridging structure regulation	Improve spinnability	Hard operation

3 氮化硼纤维制备

在先驱体转化法制备 BN 陶瓷纤维过程中，除了针对先驱体的合成与分子结构调控研究，纤维元素组成以及晶体结构对于纤维的形态、高温稳定性和力学性能等具有极其重要的意义。目前，国内外通过先驱体转化法制备的连续 BN 纤维的陶瓷产率，直径及力学性能等性质总结如表 3 所示。以美国、日本和法国为代表的国外研究者在 21 世纪初将先驱体转化法制备的 BN 纤维性能提高至 1 400

MPa，纤维直径可细化至 10 μm 以下^[49]。中国研究起步较晚，目前主要是国防科技大学和中国科学院过程所 2 家单位带头研究。中科院过程所基于聚硼氮烷先驱体不断改进纤维制备工艺，将 BN 纤维的力学强度从 200 MPa 逐步提高至 1 110 MPa。此外，国防科技大学经过 20 几年的经验积累和技术更新，实现了 BN 纤维的从无到有，再到性能的逐步优化提升，制备的 BN 纤维强度已实现中国国内领先和国外同步水准。本节主要从纤维热处理工艺及微结构调控 2 方面的对 BN 纤维的制备研究进行综述。

表 3 先驱体转化法制备 BN 纤维的各项性质

Table 3 Properties of BN fibers prepared by polymer-derived ceramics							
Manufacturer	Process	Ceramic yield/%	Diameter/μm	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa	Density/(g·cm ⁻³)	Reference
Kimura	N ₂	62.0	30	980	78	2.05	[29]
Okana	NH ₃	21.4	20	1 400	/	/	[41]
Bernard	NH ₃	52.4	8–15	1 000	100–250	/	[15,32]
Miele	NH ₃	51.6	7.5	1 480	365	1.95	[42,50]
Lei	NH ₃	61.2	13	850	/	1.92	[45,51]
Du	NH ₃ -BCl ₃	62.4	8–12	1 600	220	1.98	[21,47]
Wang	Air	44.1	8–12	1 110	265	2.02	[52,53]

3.1 纤维热处理工艺

BN 纤维的强度与热处理后纤维的成分、微观结构和结晶取向密切相关。因此, 通过热处理工艺调控 BN 纤维组成结构, 使其接近化学计量比, 减少晶体缺陷, 改善 BN 纤维的结晶和取向有利于进一步提高纤维强度、热稳定性和透波性能。传统的热处理工艺是先将聚合物纤维置于氨气气氛交联和脱碳处理(约为 1000 °C), 然后在惰性气氛下 1800 °C 高温处理使纤维结晶与取向(图 10a)^[45,54]。当仅在氨气气氛中进行热处理时, 所得的氮化硼纤维表面粗糙, 有裂纹和伤痕, 难以获得高强度氮化硼^[55]。

Okano 等^[41-42]采用惰性气氛保护下的热交联、氨气脱碳处理与惰性气氛高温结晶处理(图 10b)。热

交联选择在 150~550 °C 温度范围内进行, 以避免交联温度过低导致的纤维结晶粗糙、表面褶皱和裂纹等问题以及交联温度过高导致先驱体中的碳石墨化问题。惰性气氛下的热交联通常所需较长处理时间, 针对此问题, Wang 等^[52-53]研究了一种高效的热空气交联工艺, 将热交联时间缩短至 1 h, 并通过氨气的进一步处理实现了最终的氮化(图 10c)。此外, Du 等^[21]采用含硼的活性气氛三氯化硼(BCl_3)进行不熔化辅助处理(图 10d), 在提高纤维不熔化程度的同时, 可以引入硼元素, 使硼氮原子比接近 1:1。与纯氨气不熔化处理相比, BCl_3 辅助不熔化工艺实现了纤维近化学计量比, 促进了 BN 纤维的结晶并减少了纤维缺陷。

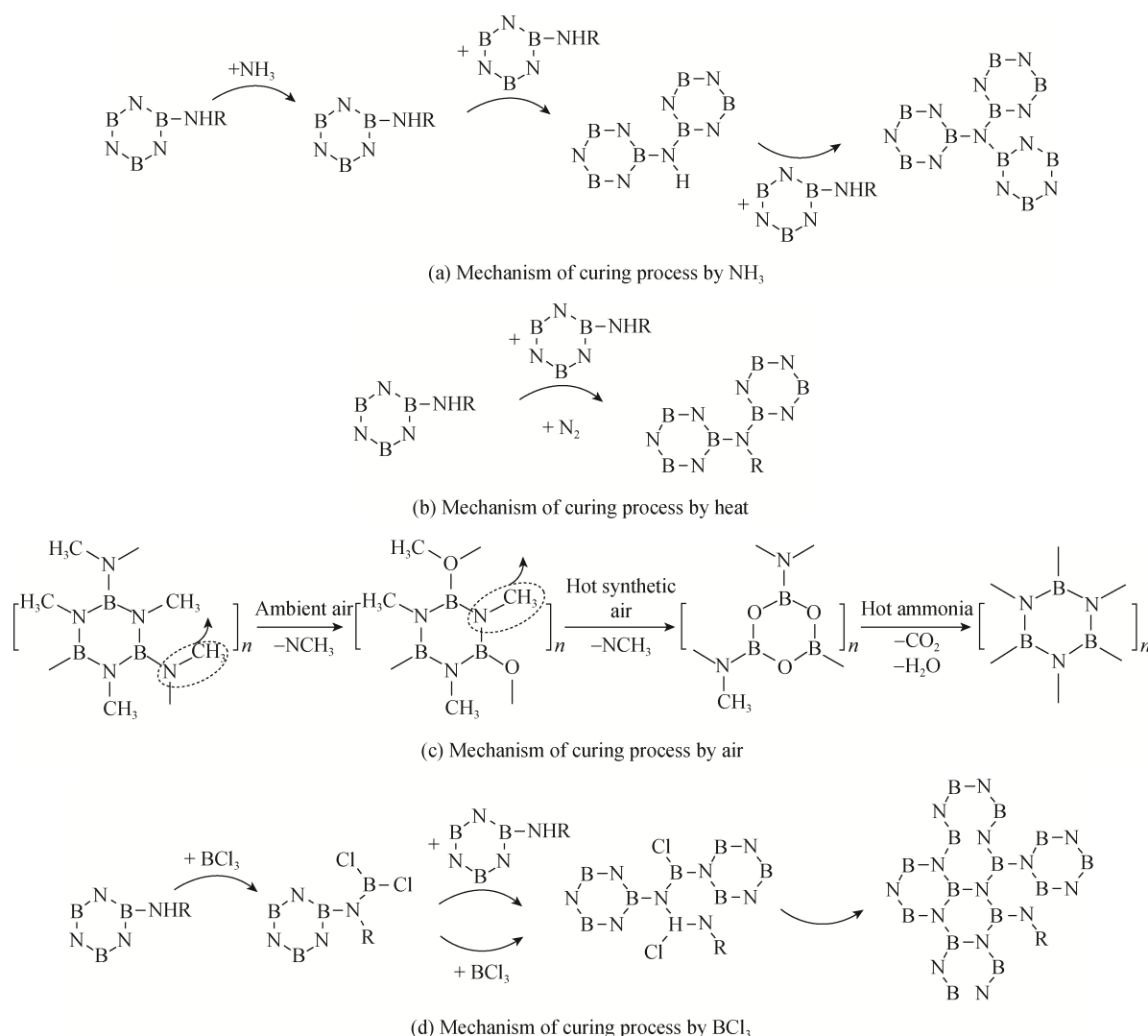


图 10 热处理过程分子结构转变

Fig. 10 Molecular structure mechanism during heat treatment

3.2 纤维微结构调控

BN 纤维作为一种高结晶型纤维, 其 h-BN 的晶粒尺寸和晶体取向对纤维的致密化和力学性能有重

大影响。研究表明, 高度取向的 h-BN 有利于提高纤维的力学性能。BN 纤维微结构调控对其综合性能的改善具有重要意义。

为了得到力学性能高的 BN 纤维, 众多科研工作者在改善其微结构, 特别是晶体结构方面, 做了很多工作。Lei 等^[51]利用分子结构不同(对称度不同)的 2 种先驱体 PTAB 与 PPAB, 在完全相同的工艺下制备了 2

种 BN 纤维, XRD 谱显示 PTAB(对称度更高)转化的 BN 纤维具有更高的结晶度。结合 2 种先驱体的结构以及 Toury 等^[42]研究表明, 在相同热处理条件下, 对称分子的聚合物先驱体可以得到结晶度更高的 BN 纤维。

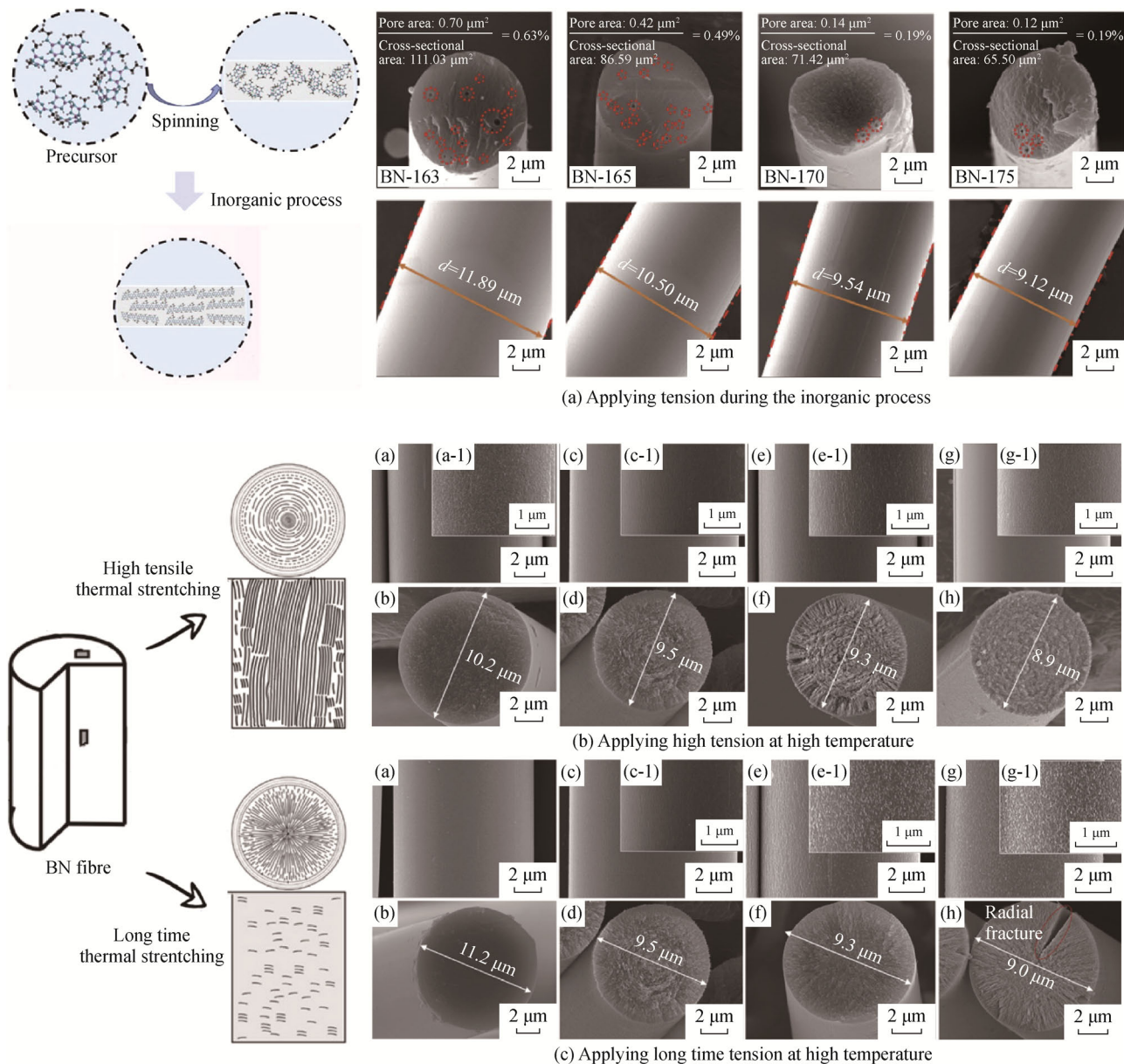


图 11 BN 纤维微结构调控^[56–57]

Fig. 11 BN fiber microstructure regulation^[56–57]

除了先驱体分子结构对 BN 纤维微结构的影响, 热处理工艺对纤维微结构也具有重要作用。烧成过程中的加张拉伸可改善 BN 纤维中 h-BN 的结晶情况。Toutois 等^[50]通过对纤维施加张力探究了张力对 h-BN 纤维中结晶取向和力学性能的影响。研究对比了不加张力和加张力 2 种条件下制备的 BN 纤维。其中, (002)晶面结晶取向度分别为 0.37、0.85, 拉伸强度分别为 900、1200 MPa, 这

表明先驱体纤维在不熔化和无机化处理阶段里产生了一定程度上与纤维应力有关的晶体生长预取向, 即(002)晶面沿纤维轴的取向, 正是纤维的择优取向度增加改善了力学性能。在此研究基础上, Zhang 等^[56]研究了在不熔化与无机化过程不同张力作用的影响, 其结果表明微张力显著促进了 BN 陶瓷纤维的结晶和取向。纤维结晶从无序转变为高度取向(ω 值为 0.84), 取向因子(f)增长了近 20%。此

外, 结晶度从81.13%提高到90.72%。BN陶瓷纤维的孔面积与横截面积之比从0.63%下降到0.19%, 体积密度增加了近44%。纤维的强度和杨氏模量分别提高了约3倍和10倍。此外, Wang等^[57]研究了在2000℃高温烧成过程中张力对纤维微观结构和性能的影响。高温拉伸提高了BN纤维的取向度与杨氏模量。BN纤维的最大取向度为86%。然而, 延长热拉伸时间后纤维的径向裂纹证实了高温拉伸扩大了晶粒和孔隙的尺寸。由于BN纤维的孔隙结构膨胀, 并且无法在较短的微纤维束之间形成足够强的“卡片结构”, BN纤维的拉伸强度不会持续增加。微观结构观察表明, 由高度取向的层状h-BN晶粒组成的BN纤维在高张力热拉伸下倾向于形成具有洋葱皮取向结构的高强度、高模量BN纤维(图11b), 而在长时间热拉伸下则倾向于形成具有径向取向结构和径向裂纹的高模量低强度BN纤维(图11c)。在纤维不熔化与无机化过程, 微张力的存在对纤维的分子链产生拉伸作用, 防止其松弛和卷曲, 这导致拉直的分子链以规则且紧密的方式沿着纤维轴排列, 进而提高了纤维的取向度。此外, 由于纤维在不熔化与无机化过程具有较大的收缩率, 纤维的体积密度实现较大提升。缺陷浓度降低与取向度的增加使BN陶瓷纤维表现出更高的机械性能。在纤维高温结晶过程中, 微张力的存在不会直接影响晶粒尺寸, 但会进一步提高BN纤维的取向度, 且张力越大取向度越高。延长热拉伸时间也会增加BN纤维的取向度, 但时间过长会引起孔隙积聚和膨胀, 不利于拉伸强度提升。这些发现为提高BN陶瓷纤维的强度, 制备高性能h-BN纤维提供了理论基础。此外, 还可以通过在有机先驱体中掺杂低维纳米填料来提升纤维的结晶取向性能。大量研究表明, 低维纳米填料可以作为各种半结晶高分子的有效异相成核剂, 降低高分子的成核位垒, 缩短成核周期, 从而提高整体的结晶速率。通常, 低含量的纳米填料就可以显著提高纤维结晶速率。

4 总结与展望

氮化硼纤维以其绝佳的耐高温和透波性能, 在高温透波领域具有广阔的应用前景。通过, 优化聚合物先驱体组成结构, 调控热处理工艺和纤维微结构可进一步改善其机械性能, 也是当前先驱体转化法制备氮化硼纤维研究的重点和未来方向。尽管目前制备的氮化硼纤维力学性能有了一定提高, 但仍面临诸多挑战:

1) 目前制备的氮化硼纤维强度有待提高, 尤其是相对于晶型结构类似的碳纤维的高拉伸强度。因此, 如何进一步有效提高纤维的拉伸强度是未来氮化硼纤维发展需关注的重点。

2) 氮化硼先驱体组成结构对氮化硼纤维性能具有重要作用, 目前广泛应用的氮化硼先驱体, 其碳含量较高, 陶瓷产率低, 致使纤维易产生缺陷, 且强度下降显著。理想的氮化硼先驱体应具有良好的可纺性以及高原子利用率。因此, 先驱体组成结构的优化调控是制备高性能氮化硼纤维未来必须解决的问题。

3) 由于B原子的缺电子结构, 目前氮化硼先驱体普遍对水氧敏感, 遇水放热易燃, 并且在空气中易吸潮变质, 要求较高的存储条件与制备工艺, 对BN纤维性能产生不利影响。因此, 调控BN先驱体的电子结构, 使其具有良好的化学稳定性和抗水氧特性是实现大规模工业生产的迫切需求。

4) 目前氮化硼纤维的微结构调控多以结晶取向的定性分析为主。利用AI深度学习, 将理论计算和实验手段数据结合, 阐明纤维结晶度、晶粒尺寸以及排布取向等微结构与力学性能的对应关系, 对于指导纤维的结构设计和提高其机械性能具有重要的理论指导意义。

参考文献:

- [1] 柳凤琦, 冯坚, 姜勇刚, 等. 氮化硼气凝胶的制备及其应用进展[J]. 无机材料学报, 2020, 35(11): 1193-1202.
- [2] LIU Fengqi, FENG Jian, JIANG Yonggang, et al. J Inorg Mater, 2020, 35(11): 1193-1202.
- [3] HONG S, LEE C S, LEE M H, et al. Ultralow-dielectric-constant amorphous boron nitride[J]. Nature, 2020, 582(7813): 511-514.
- [4] LU S Q, SHEN P, ZHANG H Y, et al. Towards n-type conductivity in hexagonal boron nitride[J]. Nat Commun, 2022, 13(1): 3109.
- [5] MIRZAEI M, RASHIDI A, ZOLRIASATEIN A, et al. A simple, low cost, and template-free method for synthesis of boron nitride using different precursors[J]. Ceram Int, 2021, 47(5): 5977-5984.
- [6] 范冰冰, 邱洪辰, 李梦茹, 等. 高熵陶瓷吸波材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(12): 3204-3214.
- [7] FAN Bingbing, QIU Hongchen, LI Mengru, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(12): 3204-3214.
- [8] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion[J]. Nat Mater, 2016, 15(8): 804-809.
- [9] ZHANG S N, ZHONG Z H, HUA Y, et al. Properties of super heat-resistant silicon carbide fibres with *in situ* BN coating[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(14): 6404-6411.
- [10] WANG F, BAI C, CHEN L, et al. Boron nitride nanocomposites for microwave absorption: A review[J]. Mater Today Nano, 2021, 13: 100108.
- [11] VATANPOUR V, ALI NAZIRI MEHRABANI S, KESKIN B, et al. A comprehensive review on the applications of boron nitride

- nanomaterials in membrane fabrication and modification[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60(37): 13391–13424.
- [10] NAG A, RAO R R, PANDA P K. High temperature ceramic radomes (HTCR)—A review[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(15): 20793–20806.
- [11] ZOU C R, LI B, LIU K, et al. Microstructure and mechanical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ composites with BN interphase prepared by chemical vapor deposition of borazine[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(4): 1139–1148.
- [12] 成来飞, 孙孟勇, 范尚武, 等. 层状 SiC/BN 陶瓷的制备及抗冲击性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(2): 239–245.
- [13] 王永寿, 王小宙, 王应德. 先驱体法连续碳化硅纤维及其氧化行为研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(11): 3081–3090.
- WANG Yongshou, WANG Xiaozhou, WANG Yingde. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(11): 3081–3090.
- [14] GUO J R, FU S B, DENG Y P, et al. Hypocrystalline ceramic aerogels for thermal insulation at extreme conditions[J]. *Nature*, 2022, 606(7916): 909–916.
- [15] BERNARD S, SALAMEH C, MIELE P. Boron nitride ceramics from molecular precursors: Synthesis, properties and applications[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(3): 861–873.
- [16] SALLES V, BERNARD S, BRIOUDE A, et al. A new class of boron nitride fibers with tunable properties by combining an electrospinning process and the polymer-derived ceramics route[J]. *Nanoscale*, 2010, 2(2): 215–217.
- [17] MAITY C K, SAHOO S, VERMA K, et al. Facile functionalization of boron nitride (BN) for the development of high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *New J Chem*, 2020, 44(19): 8106–8119.
- [18] WANG J I J, YAMOAH M A, LI Q, et al. Hexagonal boron nitride as a low-loss dielectric for superconducting quantum circuits and qubits[J]. *Nat Mater*, 2022, 21(4): 398–403.
- [19] 邹春荣, 张长瑞, 肖永栋, 等. 高性能透波陶瓷纤维的研究现状和展望[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(2): 274–279.
- ZOU Chunrong, ZHANG Changrui, XIAO Yongdong, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2013, 32(2): 274–279.
- [20] 黄青武, 王玲, 吴金金, 等. 氮化硼纤维合成工艺与结构表征[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(1): 266–270.
- HUANG Qingwu, WANG Ling, WU Jinjin, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2020, 39(1): 266–270.
- [21] DU Y A, WANG B, MENG F X, et al. Nearly stoichiometric BN fiber with high crystallinity achieved by boron trichloride assisted curing process[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(1): 82–89.
- [22] MENG F X, LI W, DU Y A, et al. Insight into the evolution process from novel polyborazine precursor PPMAB to inorganic BN fiber[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(22): 33373–33380.
- [23] VIARD A, FONBLANC D, LOPEZ-FERBER D, et al. Polymer derived Si–B–C–N ceramics: 30 years of research[J]. *Adv Eng Mater*, 2018, 20(10): 1800360.
- [24] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M, et al. Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength[J]. *Nature*, 1976, 261: 683–685.
- [25] ACKLEY B J, MARTIN K L, KEY T S, et al. Advances in the synthesis of preceramic polymers for the formation of silicon-based and ultrahigh-temperature non-oxide ceramics[J]. *Chem Rev*, 2023, 123(8): 4188–4236.
- [26] HAYAT A, SOHAIL M, HAMDY M S, et al. Fabrication, characteristics, and applications of boron nitride and their composite nanomaterials[J]. *Surf Interfaces*, 2022, 29: 101725.
- [27] ANGIZI S, ALI AHMAD ALEM S, HASANZADEH AZAR M, et al. A comprehensive review on planar boron nitride nanomaterials: From 2D nanosheets towards 0D quantum dots[J]. *Prog Mater Sci*, 2022, 124: 100884.
- [28] 苑景坤, 熊书锋, 陈张伟. 聚合物先驱体转化陶瓷增材制造技术研究趋势与挑战[J]. *无机材料学报*, 2023, 38(5): 477–488.
- YUAN Jingkun, XIONG Shufeng, CHEN Zhangwei. *J Inorg Mater*, 2023, 38(5): 477–488.
- [29] KIMURA Y, KUBO Y, HAYASHI N. High-performance boron-nitride fibers from poly(borazine) preceramics[J]. *Compos Sci Technol*, 1994, 51(2): 173–179.
- [30] CORNU D, MIELE P, FAURE R, et al. Conversion of $\text{B}(\text{NHCH}_3)_3$ into boron nitride and polyborazine fibres and tubular BN structures derived therefrom[J]. *J Mater Chem*, 1999, 9(3): 757–761.
- [31] PONS V, BAKER R T. Soluble boron-nitrogen high polymers from metal-complex-catalyzed amine borane dehydrogenation[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2008, 47(50): 9600–9602.
- [32] BERNARD S, MIELE P. Nanostructured and architected boron nitride from boron, nitrogen and hydrogen-containing molecular and polymeric precursors[J]. *Mater Today*, 2014, 17(9): 443–450.
- [33] BERNARD S, CORNU D, DUPERRIER S, et al. Borazine based preceramic polymers for advanced BN materials[M]//*Inorganic and Organometallic Macromolecules*. New York, NY: Springer New York, 2008: 351–371.
- [34] FAZEN P J, REMSEN E E, BECK J S, et al. Synthesis, properties, and ceramic conversion reactions of polyborazylene. A high-yield polymeric precursor to boron nitride[J]. *Chem Mater*, 1995, 7(10): 1942–1956.
- [35] JASKA C A, TEMPLE K, LOUGH A J, et al. Transition metal-catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: Catalytic dehydrocoupling of amine-borane adducts to form aminoboranes and borazines[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(31): 9424–9434.
- [36] WIDEMAN T, SNEDDON L G. Dipentylamine-modified polyborazylene: A new, melt-spinnable polymeric precursor to boron nitride ceramic fibers[J]. *Chem Mater*, 1996, 8(1): 3–5.
- [37] WIDEMAN T, REMSEN E E, CORTEZ E, et al. Amine-modified polyborazylens: Second-generation precursors to boron nitride[J]. *Chem Mater*, 1998, 10(1): 412–421.
- [38] CORNU D, BERNARD S, DUPERRIER S, et al. Alkylaminoborazine-based precursors for the preparation of boron nitride fibers by the polymer-derived ceramics (PDCs) route[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(2/3): 111–121.
- [39] SEYFERTH D, REES W S Jr. Preparation, characterization, and pyrolysis of $[-\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{-diamine}]_n$ polymers: A new route to boron nitride[J]. *Chem Mater*, 1991, 3(6): 1106–1116.
- [40] BONNETOT B, FRANGE B, GUILHON F, et al. Adducts of trichloroborane with cyanamides. Thermal degradation to boron nitride[J]. *Polyhedron*, 1994, 13(14): 2211–2216.
- [41] OKANO Y, YAMASHITA H. Boron nitride fiber and process for production thereof: US5780154[P]. 1998–07–14.
- [42] TOURY B, MIELE P, CORNU D, et al. Boron nitride fibers prepared from symmetric and asymmetric alkylaminoborazines[J]. *Adv Funct Mater*, 2002, 12(3): 228.
- [43] TOURY B, BERNARD S, CORNU D, et al. High-performance boron nitride fibers obtained from asymmetric alkylaminoborazine[J]. *J Mater Chem*, 2003, 13(2): 274–279.
- [44] 邓橙, 宋永才, 王应德, 等. 甲胺/二甲胺共取代合成氮化硼先驱体聚硼氮烷[J]. *化学学报*, 2010, 68(12): 1217–1222.
- DENG Cheng, SONG Yongcai, WANG Yingde, et al. *Acta Chim Sin*,

- 2010, 68(12): 1217–1222.
- [45] LEI Y P, WANG Y D, XUE J G, et al. Influence of pyrolysis conditions on fabrication of polymer-derived BN fiber for wave transparent application[J]. *Compos Part B Eng*, 2013, 51: 254–259.
- [46] BERNARD S, MIELE P. Polymer-derived boron nitride: A review on the chemistry, shaping and ceramic conversion of borazine derivatives. *Materials*, 2014, 7(11): 7436–7459.
- [47] DU Y A, WANG B, LI W, et al. Design and synthesis of a novel spinnable polyborazine precursor with high ceramic yield via one-pot copolymerization[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(11): 5509–5520.
- [48] TOURY B, CORNU D, CHASSAGNEUX F, et al. Complete characterisation of BN fibres obtained from a new polyborylborazine[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(2/3): 137–141.
- [49] ECONOMY J, LIN R Y. High modulus boron nitride fibers: US3668059[P]. 1972–06–06.
- [50] TOUTOIS P, MIELE P, JACQUES S, et al. Structural and mechanical behavior of boron nitride fibers derived from poly[(methylamino)borazine] precursors: Optimization of the curing and pyrolysis procedures[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(1): 42–49.
- [51] LEI Y P, WANG Y D, SONG Y C, et al. Nearly stoichiometric BN fiber by curing and thermolysis of a novel poly [(alkylamino)borazine][J]. *Ceram Int*, 2011, 37(6): 1795–1800.
- [52] WANG Z G, GE M, QI X L, et al. Pyrolysis process for boron nitride fiber derived from tris(methylamino)borane: Evolution of the molecular structure[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(7): 4469–4479.
- [53] WANG Z G, GE M, YU S Q, et al. Microstructures and properties of polymer-derived hexagonal boron nitride fibers with initial gradient oxygen content[J]. *Mater Charact*, 2024, 207: 113503.
- [54] DUPERRIER S, CHIRIAC R, SIGALA C, et al. Thermal behaviour of a series of poly[B-(methylamino)borazine] for the preparation of boron nitride fibers[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29(5): 851–855.
- [55] BERNARD S, CORNU D, MIELE P, et al. Pyrolysis of poly[2, 4, 6-tri(methylamino)borazine] and its conversion into BN fibers[J]. *J Organomet Chem*, 2002, 657(1/2): 91–97.
- [56] ZHANG Y B, WANG B, MENG F X, et al. Influence of micro-tension on fiber orientation and crystallization in continuous polymer-derived boron nitride fiber[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(2): 3270–3275.
- [57] WANG Z G, GE M, YU S Q, et al. Microstructural evolution of polymer-derived hexagonal boron nitride fibres under high-temperature stretching[J]. *J Adv Ceram*, 2023, 12(10): 1973–1988.

Advances in Preparation of Boron Nitride Ceramic Fiber via Polymer-Derived Ceramics

DU Yiang, ZHANG Yunbo, SONG Quzhi, WANG Fuwen, TAN Shixiang, WANG Bing, WANG Yingde
(Science and Technology on Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science
and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Extended Abstract

Boron nitride fibers have attracted significant research interest due to their low density, high strength, high temperature resistance, strong insulation and wave transparent properties, making them promising high-performance wave transparent composites required for aerospace applications. The polymer-derived ceramics (PDCs) method is one of the most potential approaches for preparing boron nitride fibers. Currently, developing high performance boron nitride fibers remains a major challenge in the field. Controlling the structure of polyborazane precursor and structure-property relationships between polymer and ceramic have been gained widespread attention. Numerous studies were focused on optimizing the boron nitride fiber fabrication process, including precursor molecular structure design, thermal treatment process, and fiber microstructure regulation. However, reviews from the perspective of precursor molecular structures for boron nitride fiber preparation via PDCs were still rarely, and the relationship between precursor molecular structure and boron nitride fiber performance requires further in-depth analysis.

The molecular structure of precursors plays a critical role in determining its physicochemical properties. In this paper, authors firstly analyzed the different molecular structures of boron nitride precursors to elucidate the structure-property relationships between polymer and ceramic. Based on the flexibility and molecular weight of the chains, boron nitride precursors can be divided into rigid chain structures, flexible chain structures, and small molecule boron nitride precursors. The synthesis methods, properties, and applications of precursors with corresponding chain structures were summarized. Directly synthesizing a precursor that simultaneously satisfies all performance requirements of thermal stability, solubility, meltability, high ceramic yield, and spinnability was highly challenging. To overcome this challenge, this paper summarized common approaches for modulating the elemental composition and molecular structure of precursors to improve its overall properties. Methods for modulating precursor molecular structures primarily include substitution group modification, mixing/copolymerization modification, and bridge-linking structure modification. Through structural modulation of precursor molecules, spinnability and crosslinking characteristics could be realized.

The molecular structural transformation process from polymer to boron nitride ceramic during PDCs was rather complex and significantly impacts the properties of boron nitride fiber. This paper reviews the heat treatment and microstructural control techniques employed during boron nitride fiber fabrication. Fiber heat treatment currently included inert atmosphere thermal crosslinking, ammonia (NH₃) atmosphere thermal crosslinking, air heat treatment, and BCl₃-assisted heat treatment with different mechanisms for crosslinking and solidifying precursor. Methods for controlling microstructure mainly included molecular symmetry modulation, heat treatment, and secondary phase induction. The goal of these operations is to achieve an intimate structure and crystalline orientation within fibers for optimal mechanical performance. Overall, a systematic understanding of structure-property

relationships and process-microstructure-property correlations of boron nitride precursors is important for continued advances in high-performance boron nitride ceramic fibers.

Summary and Prospects Boron nitride fiber is widely used in the field of high-temperature radiation resistance due to its excellent heat resistance and wave transmission properties. the mechanical properties could be improved *via* the optimizing the composition structure of the polymeric precursor, regulating the heat treatment process and fiber microstructure, which are also the focus and future directions of research on boron nitride fiber prepared by PDCs. Although the mechanical properties of boron nitride fibers prepared currently have been improved to some extent, great challenges still remain in the scientific research and practical applications. The composition structure of the boron nitride precursor plays an important role in the properties of boron nitride fibers. Currently, widely used boron nitride precursors have a relatively high carbon content and low ceramic yield, making the fibers prone to defects and a significant decrease in strength. An ideal boron nitride precursor should have good spinnability and high atomic utilization. Therefore, the optimization and control of composition structure of precursor is a problem that must be solved to prepare high-performance boron nitride fibers in the future. Due to the lack of electron structure of B atoms, boron nitride precursors are generally sensitive to water and oxygen, easily combustible when encountering water, and prone to absorption and deterioration in air, requiring high storage conditions and production processes, which have an adverse impact on the properties of BN fibers. Therefore, regulating the electronic structure of BN precursors to give them good chemical stability and anti-water oxygen properties is an urgent need for large-scale industrial production. The microstructure regulation of boron nitride fibers is mainly a qualitative analysis of crystal orientation at present. By utilizing deep learning of artificial intelligence, clarifying the correspondence between fiber crystallinity, grain size, orientation arrangement, and mechanical properties by combining theoretical calculation and experimental data can provide important theoretical guidance for structural design and improvement of mechanical properties. The strength of boron nitride fibers prepared currently still needs to be improved, especially compared with the high tensile strength of structurally similar carbon fibers. Therefore, how to further effectively improve the tensile strength was a key focus for the future development of boron nitride fibers. In summary, although progress has been made in improving the mechanical properties of boron nitride fibers, it still existed many challenges to be addressed regarding their strength, precursor composition, chemical stability, and microstructure–property relationships. Further optimization in these aspects through multi-disciplinary approaches including precursor design, process control, and machine learning is needed to unlock the full potential of boron nitride fibers for high-temperature structural applications.

Keywords boron nitride; ceramic fiber; polymer-derived ceramics; molecular structure regulation; heat treatment