

先驱体转化氮化物高温透波陶瓷研究进展

龙 鑫, 王驰原, 邵长伟, 王乾龙

(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:与氧化物透波陶瓷相比, 氮化物透波陶瓷具有更加优异的耐高温性能, 是最有希望满足高马赫数飞行器使用需求的高温透波材料。先驱体转化法具有加工成型温度低、可塑成型等优点, 是制备氮化物高温透波陶瓷的主流方法。本文主要总结了近年来氮化物透波陶瓷先驱体方面的研究进展, 主要涉及氮化硅、氮化硼、硅硼氮和硅氮氧等氮化物透波陶瓷先驱体的合成, 以及通过热解转化制备目标陶瓷研究, 并展望了今后应该重点关注的研究方向。

关键词: 高温透波; 氮化物陶瓷; 透波陶瓷; 先驱体转化法

中图分类号: TQ343.6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-2862-13

网络出版时间: 2024-09-02



高马赫数精确制导飞行器具有突防成功率高的重要优势, 是保障国家核心利益和维护世界和平的战略威慑力量。其极高的飞行速度($>5 \text{ Ma}$)是突防能力的重要保障, 但会导致剧烈的气动冲刷、加热和烧蚀作用, 给前端天线罩和天线窗的通讯、精确制导、引爆等作战任务带来了严峻挑战。因此, 发展集承力、耐高温和透波等诸多功能于一身的天线罩/窗用高温透波材料, 是高马赫数飞行器技术发展需要迫切解决的瓶颈问题, 成为世界各军事大国竞相发展的前沿技术^[1-2]。2020 年, 中国工程院发布的《全球工程前沿 2020》, 将“高超声速导弹天线罩陶瓷材料”列为是化工、冶金与材料工程领域的 Top10 工程研究前沿之一。

耐高温性能是透波材料的一项重要指标。低速飞行器的服役速度低, 耐温等级较低的酚醛树脂、环氧树脂等有机透波材料即可满足使用需求^[3-4]。随着飞行器飞行速度的不断提高, 对透波材料的使用温度也要求更高, 透波材料的选材从有机聚合物体系过渡到无机陶瓷体系。传统的无机透波陶瓷主要有石英和微晶玻璃等氧化物陶瓷, 短时使用温度在 $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右^[5-6]。随着飞行器飞行速度向高马赫数发展, 对透波陶瓷材料的耐高温性能提出了更高需

求。以氮化硅(Si-N)、氮化硼(B-N)、硅硼氮(Si-B-N)和硅氮氧(Si-N-O)等为代表的氮化物陶瓷, 表现出比氧化物透波陶瓷更加优异的耐高温性能, 是最有希望满足高马赫数飞行器使用需求的高温透波材料, 成为国内外的研究热点^[7-8]。

有关氮化物高温透波陶瓷材料的研究进展, 近年来已有研究者进行了详细的综述^[1-2, 7, 9]。氮化物透波陶瓷是一类以强共价键结合的无机材料, 具有脆性大、熔点高、硬度大等特点, 且大部分氮化物陶瓷在熔融之前即发生明显的热致分解反应, 相比碳化物和硼化物陶瓷的加工成型难度更大, 通过热压烧结、无压烧结等传统加工成型方法制备复杂精密结构天线罩时存在有明显的不足。

先驱体转化法具有加工成型温度低、成分可控、容易加工、可塑成型等优点, 现已成为高性能天线罩制备的首选方案。先驱体转化法首先需要合成含有目标陶瓷元素的有机聚合物, 其经高温($>1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$)热解后可以转化为目标陶瓷。利用聚合物的可溶解可熔融的特性, 使得近成型制备复杂精密结构天线罩成为可能。

目前, 新型装备的发展对氮化物透波陶瓷先驱体的需求日益迫切, 也对先驱体的性能指标更加清

收稿日期: 2024-02-23。 修订日期: 2024-03-10。

基金项目: 国家自然科学基金(52073304, 52103364); 国防科技大学自主科研项目(ZK21-26, 22-079); 湖南省自然科学基金(2022JJ30045)。

第一作者: 龙 鑫(1991—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2024-02-23. Revised date: 2024-03-10.

First author: LONG Xin (1991—), male, Ph.D, Lecturer.

E-mail: longxin10@nudt.edu.cn

晰。在需求牵引下,国内外围绕氮化物透波陶瓷先驱体的合成、转化及应用,开展了较系统的研究工作,不仅为高温性能天线罩研制提供了丰富的选材方案,也极大丰富了先驱体陶瓷领域的发展。本论文主要总结了近年来氮化物透波陶瓷先驱体方面的研究进展,主要涉及氮化硅、氮化硼、硅氮氧等氮化物透波陶瓷先驱体,并提出了今后应该重点关注的研究方向。期望通过本论文的工作,可以为相关研究者提供一定的借鉴意义,也期待更多的研究者关注并投入氮化物透波先驱体的研究工作,为我国关键装备的研制提供有力的关键材料支撑。

1 氮化物透波陶瓷先驱体概述

1.1 氮化物透波陶瓷先驱体的特点

氮化物陶瓷先驱体作为一种特殊的高分子材料,其本身具有分子量小、脆性大、活性高等特点,与常见的高分子材料存在有明显区别。氮化物陶瓷先驱体一般不直接应用,而是通过复合工艺固化为设定的形态后,再经过高温热解转化为目标陶瓷,获得既定形态的陶瓷构件。此外,为了满足高温透波的应用需求,对氮化物先驱体转化陶瓷的组成结构也提出了限定。因此,氮化物陶瓷先驱体特殊的使用领域赋予了其独特的理化性能。

从元素组结构成进行分析,氮化物透波陶瓷先驱体应该具有与目标陶瓷相近的元素组成及其含量、原子键合形态,以保证先驱体能够高效热解转化为目标陶瓷。由于先驱体的高反应活性,其氮元素可以在后续热解过程中,基于氨气诱导引入,同时除去先驱体中多余的碳元素,最终得的目标陶瓷,这极大赋予了氮化物透波陶瓷先驱体更宽广的设计与合成思路^[10-11]。

从理化性能进行分析,氮化物陶瓷先驱体首先应该具备良好的可熔融可溶解特性,以满足复杂精

密结构天线罩的加工成型需要,发挥陶瓷先驱体的加工成型性能优势。同时,为了提高复合效率,制备得到高致密的陶瓷构件,先驱体还应该具备尽可能高的陶瓷产率。

此外,面向实际应用需求,低成本、绿色和高安全性也逐步成为氮化物陶瓷先驱体的发展方向^[12-13]。

1.2 氮化物透波陶瓷先驱体的分类

不同目标陶瓷所对应先驱体的主要元素组成及键合形式不同,学术界依此将氮化物透波陶瓷先驱体分类为 Si—N、B—N、Si—N—B 和 Si—N—O 等系列。表 1 列举了上述 4 种系列先驱体热解转化所得目标陶瓷的部分理化性能参数。可以看出, Si—N 系热解转化陶瓷的耐温等级最低,使用温度一般不超过 1 400 °C^[10,14]; B—N 系的耐高温性能最为优异,在惰性气氛的分解温度可达 2 600 °C 以上,但抗高温氧化性能较差,空气气氛 900 °C 以上即发生明显的氧化反应^[15]。为了弥补单相陶瓷的性能不足,在上述单相陶瓷的基础上衍生的 Si—N—B 和 Si—N—O 等系列多元透波陶瓷,能够兼具优异的耐高温和抗高温氧化性能,是目前的热点研究方向^[16-18]。

从应用角度进行分析,氮化物透波陶瓷先驱体也可以分为含碳型和无碳型 2 种类型。对于高温透波陶瓷来说,碳元素的存在会显著提高介电常数和介电损耗,进而降低天线罩的高温透波性能^[19]。因此,针对含碳型先驱体,一般会在高温热解过程中,利用氨气的反应活性,脱除先驱体中绝大部分的碳元素,同时引入氮元素,最终获得无碳的氮化物陶瓷产物,满足高温透波的应用需求。含碳先驱体在进行厚壁天线罩复合过程中,往往由于碳元素脱除逸出困难,使天线罩内部碳元素脱除不完全,难以制备组成均匀、电磁透波性能良好的天线罩。为了避免含碳先驱体的先天局限性,无碳型先驱体的研究越来越受到重视。

表 1 系列先驱体转化氮化物透波陶瓷的基本性能

Table 1 Basic properties of series precursor-derived nitride ceramics for electromagnetic-transmission

Ceramics	Si ₃ N ₄ ^[10,14]	BN ^[15]	SiBN ^[16-18]	SiNO ^[7-8]
Precursor Bonding	Si—N	B—N	Si—N—B	Si—N—O
Application temperature in N ₂ /°C	1 400	>2 600	1 600	1 800
Application temperature in Air/°C	1 300	900	1 400	1 600
Dielectric constant/@10 GHz	6-7	3-5	3-5	2-5
Dielectric loss/@10 GHz	0.01-0.08	0.001	0.005-0.009	0.000 5

此外,氮化物透波陶瓷先驱体也可以分为固态和液态 2 种。在复合过程中,固态先驱体本身不能

够成型,需要利用溶剂溶解或者高温熔融,使得先驱体具备一定的流变特征,才能通过既定的工艺路

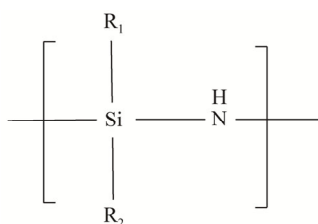
线复合得到设定的形态；而液态先驱体无需多余的溶解，也无需高温熔融，且陶瓷产率高，可以极大提升先驱体的工艺适应性，是今后发展的重要研究方向之一。

2 氮化物透波陶瓷先驱体研究进展

目前，研究比较广泛的氮化物透波陶瓷主要有氮化硅、氮化硼、硅硼氮和硅氮氧等体系。这些透波陶瓷体系在组成和高温性能上存在较大差异，这为不同应用需求的天线罩研制提供了丰富的选材方案。发展满足应用需求的氮化物透波陶瓷先驱体，掌握先驱体的高效、精准和大规模合成技术，始终是相关工程技术人员和科技人员的奋斗目标。

2.1 氮化硅(Si—N)陶瓷先驱体

氮化硅陶瓷先驱体一般以 Si—N 为主链，通常命名为聚硅氮烷，结构通式如图 1 所示。当侧链基团全部为氢原子，称为全氢聚硅氮烷。聚硅氮烷经高温热解后可以得到以 $[\text{SiN}_4]$ 为结构基元的陶瓷产物，通常具有与 Si_3N_4 相近的化学计量比^[20]。



$R_1, R_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \dots$

图 1 聚硅氮烷的结构通式

Fig. 1 General structural formula of polysilazane

氮化硅先驱体的研究起步较早，是在先驱体转化法制备氮化硅陶瓷纤维的基础上发展起来的。早在 1983 年，日本东燃公司以二氯硅烷和吡啶络合物为起始原料，通过氨气氨解得到 1 种主链为 $-\text{SiH}-\text{NH}-$ 的全氢聚硅氮烷(PHPS)^[21]。由于该先驱

体存在大量的活性位点，极易在加热条件下发生自交联，不能通过熔融纺丝进行纤维成型，但可以将先驱体配成溶液，通过干法纺丝获得原纤维^[22–23]，经 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理得到高纯连续 Si_3N_4 纤维。

随后，在氮化硅纤维制备技术发展的牵引下，国内外围绕聚硅氮烷的合成与应用技术，开展了系统深入的研究，取得了显著进步，发展了脱氢偶合法、开环聚合法和氯硅烷氨解法等合成方法。其中，氯硅烷氨解法具有原料简单易得、反应进程相对容易等优点，是目前常见的合成方法，实现了商品化生产。例如国外开发了商品名为“ceraset”的聚硅氮烷，国内的中国科学院化学所也独立自主开发了系列牌号为“PSN”的聚硅氮烷。商品化聚硅氮烷的成功开发，极大推动了聚硅氮烷的应用与基础研究^[24]。

最近几年，聚硅氮烷先驱体的研究主要围绕以下 2 个方面展开：一方面是针对高性能氮化硅纤维的制备需求，开发纺丝性能良好的聚硅氮烷；另一方面是探索聚硅氮烷的多功能应用。

在氮化硅纤维制备方面，国内外均开展了大量研究工作。国外比较有名的研究机构有德国 Beyreuth 大学，其主要基于一种名叫 ABSE 的聚硅氮烷，开展了系统性的纤维制备工作。ABSE 分子结构式如图 2 所示^[25–26]，存在有稳定的五元环，并通过 $\text{N}-\text{Si}-\text{C}$ 主链进行连接，形成了一定的枝化结构。相比于其它纤维制备用聚硅氮烷，ABSE 中只的活性基团 $\text{N}-\text{H}$ 键，因此具有较低的反应活性，有利于后续纤维制备工艺的控制，但却不利于原纤维不熔化的实现。考虑到先驱体分子链中存在大量的 CH_2-CH_2- 等饱和烷烃基团，原纤维不熔化可以通过电子束辐照诱导饱和和烷烃基团的断裂和重排反应实现。为了提高制备的氮化硅纤维的力学性能，Motz 等^[27–28]尝试通过添加助剂的方法来改善 ABSE 的流变性能。

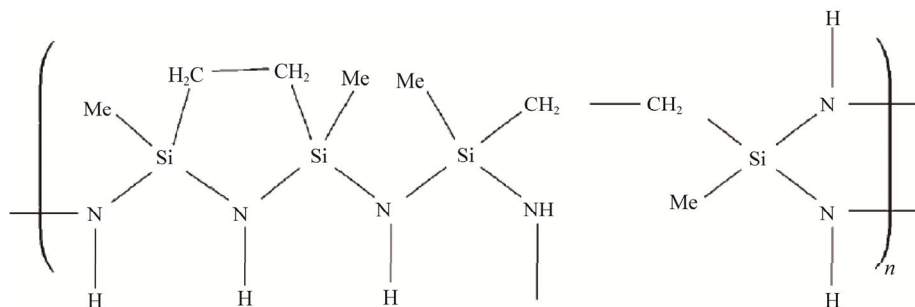


图 2 ABSE 的分子结构式^[25]

Fig. 2 Molecular structure of ABSE^[25]

后续, Flores 等^[29-30]也尝试在商品名为 ML33 和 HTT1800 的液态聚硅氮烷中加入四丁基氟化铵 (TBAF) 作为交联剂, 实现了聚合物中 Si—H 和 N—H 的选择性耦合反应, 最终将液态聚合物转化成可熔融的固态聚硅氮烷。该固态聚硅氮烷具有较稳定的化学性质, 同时还具有较好的流变性能, 能够通过熔融纺丝得到连续原纤维。将原纤维进行低剂量的电子束辐照和高温烧成, 可以得到直径约为 100 μm 的氮化硅纤维。显然这种大直径的氮化硅纤维很难达到理想的力学强度, 但可以尝试作为催化剂载体使用。

在国内, 国防科技大学在 20 世纪 90 年代即开始研究聚硅氮烷的合成及其转化制备氮化硅陶瓷纤维^[31-32], 开辟了国内该研究领域的先河, 并衍生出氮化物透波陶瓷基复合材料的研究体系^[33-34]。近年来, 浙江理工大学陈建军课题组也开展了较系统的研究工作, 取得了一定的研究进展, 该课题组采用二甲基二氯硅烷和甲基氢二氯硅烷为原料, 通过氨

气氨解、过滤和热聚合等步骤, 得到了具有良好纺丝性能的聚硅氮烷, 连续纺丝长度可以达到 1 000 m。制备的陶瓷纤维经 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 处理后发生明显结晶, 未见力学强度的相关报道^[35]。

由于聚硅氮烷具有宽域的组成结构调控范围、优异的成型性能等, 也赋予了其在特种陶瓷薄膜、电磁吸波等方面的应用。例如, 通过在聚硅氮烷先驱体转化过程中, 保留一定含量的碳元素^[36], 或者引入一定含量的金属元素^[37], 可以赋予热解陶瓷优异的电磁吸波性能, 在高温隐身、电子器件电磁屏蔽领域等均具有非常广阔的应用前景。在聚硅氮烷转化制备涂层方面, 张宗波等进行了大量的研究, 阐明了聚硅氮烷转化制备致密 SiO_2 涂层的过程机理 (图 3), 验证了聚硅氮烷转化薄膜优异的抗氧化等性能^[38-39]。德国的 Riedel 等采用 5 种牌号为“Durazane”系列的聚硅氮烷为原料, 通过喷涂、湿空气水解等步骤制备得到无裂纹且均匀致密的聚硅氮烷涂层, 具有良好的硬度和较好的疏水性能^[40]。

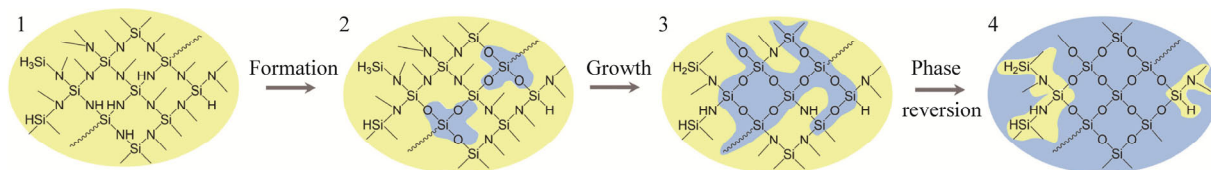


图 3 聚硅氮烷转化制备涂层的过程机理图^[38]

Fig. 3 Mechanism diagram of the process for preparing coatings through the conversion of polysilazane^[38]

2.2 氮化硼陶瓷先驱体

氮化硼陶瓷因其优异的高温稳定性能 (分解温度 $>2\ 600\ ^{\circ}\text{C}$)、极低的介电常数 (2.66) 和介电损耗 (0.001 2), 是极有可能满足 2 000 $^{\circ}\text{C}$ 以上应用需求的高温透波材料, 受到了国内外研究者的广泛关注^[41-42]。氮化硼又称为“白石墨”, 具有与石墨相同的层状微观结构和六元环键合特征。通常, 氮化硼陶瓷先驱体聚硼氮烷的分子结构也与氮化硼陶瓷类似, 表现出 $[\text{BN}]_3$ 六元环的键合骨架结构特征, 常见的有硼吡啶、三氯环硼氮烷和氨硼烷等, 其分子结构式如图 4 所示。

在上述 3 种先驱体的基础上, 通过侧链官能团的引入和可控聚合, 可以衍生出系列聚硼氮烷, 以满足不同的应用需求。目前, 聚硼氮烷的研究主要分为 2 个大方向: 一方面, 以高性能氮化硼纤维为目标, 期望通过先驱体结构调控, 提高先驱体的纺丝性能、陶瓷产率等理化性能; 另一方面, 以高温透波复合材料的氮化硼基体制备为目标, 探索高安全、低残碳、可溶可融聚硼氮烷的合成技术^[43]。

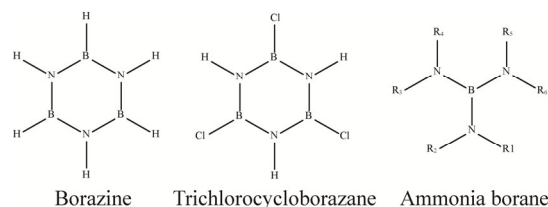


图 4 氮化硼先驱体的分子结构

Fig. 4 Molecular structure of precursor for boron nitride ceramic

在氮化硼纤维制备方面, 法国的 Mile 等^[44]做了开创性的贡献, 作者从三氯环硼氮烷出发, 首先通过氨解, 调控三氯环硼氮烷官能度, 进而调控先驱体的支化度和纺丝性能, 最终制备得到拉伸强度大于 2.0 GPa 的 BN 纤维。在随后的 20 多年里, 国内外围绕先驱体转化法制备高性能氮化硼纤维, 开展了大量的基础研究。最近几年, 有关氮化硼纤维的公开报道主要来自中国科学院过程所和国防科技大学。

中国科学院过程所张伟刚课题组^[45]以聚硼氮烷 (PBN) 和聚氮硅烷 (PSZ) 物理混合后的先驱体为原

料,通过熔融纺丝和原纤维电子束辐照交联等工艺,制备了一种硼含量高达 34.5%(质量分数)的含硅 BN 纤维。纤维的拉伸强度为 1.0 GPa,介电常数为 3.06,介电损耗可低至 0.002 94。对所得纤维进行高温处理后发现,硼含量的增加有助于提高纤维的高温稳定性能;当硼含量增加至 32%以上,高温处理后生成大量的 BN 纳米晶粒,对纤维力学性能起到一定的增强作用。

国防科技大学基于解决聚硼氮烷纺丝性能和陶瓷产率难以兼容的难题,设计了 2 种支化结构的三氯环硼氮烷衍生单体,并通过控制 2 种单体的共聚比例,合成了具有良好纺丝性能的先驱体,其合成过程如图 5 所示。该先驱体的连续熔融纺丝长度可达 10 km 以上,纤维直径可以低至 7.6 μm ,单丝拉伸强度可达 1.6 GPa^[46]。此外,国防科技大学还研究了 BN 纤维高温烧成过程中无机有机转化过程^[47]、表面元素演变规律^[48]和微区张力下的力学强度演变规律等^[49]。

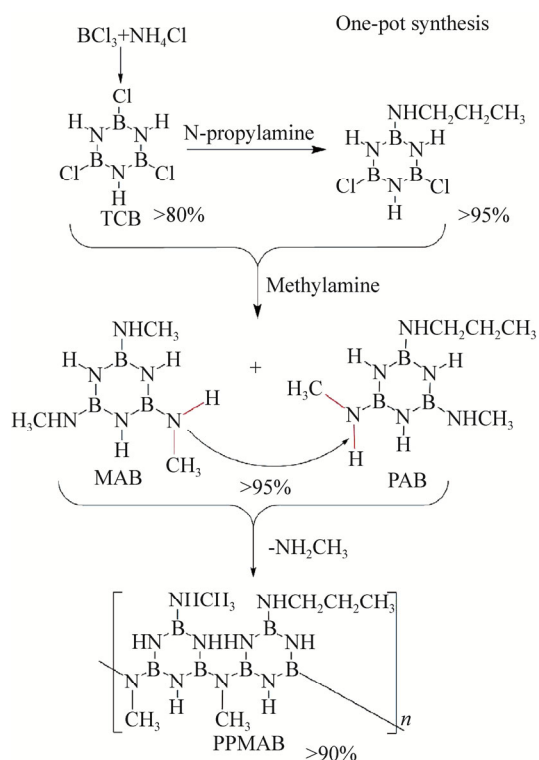


图 5 氮化硼先驱体的设计与合成^[46]

Fig. 5 Design and synthesis route of polyborazine^[46]

在透波陶瓷基体制备方面,目前应用比较广泛的为硼吡嗪,常温下为液态,易挥发,沸点为 55 $^{\circ}\text{C}$ 。由于不需要熔融纺丝成型,硼吡嗪无需交联固化交联,可直接通过复合工艺和高温无机化制备天线罩基体。硼吡嗪非常适合于制备陶瓷基体,主要体现

在以下几个方面:一是其本身不含碳,热解过程无需氨气辅助介入脱碳,可以简化无机化过程;二是仅含有少量的杂质氢,其余全部可用于构筑目标陶瓷,具有很高的陶瓷产率,可以高效制备高致密透波陶瓷基体;三是硼吡嗪为低黏度液态,复合过程中容易渗入构件内部。但是,硼吡嗪在储存时有爆炸风险,安全系数差,是限制硼吡嗪大规模使用的最大问题。

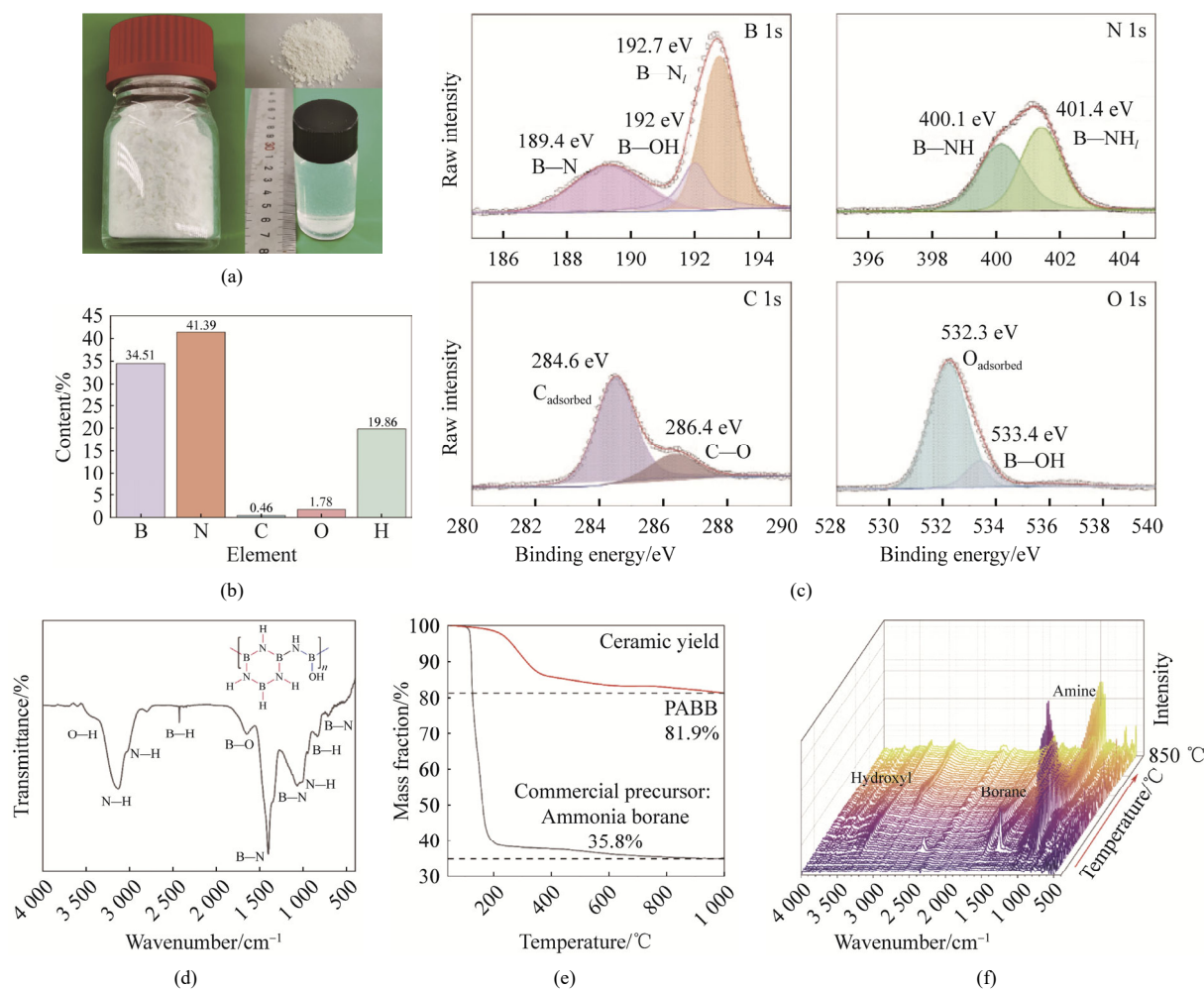
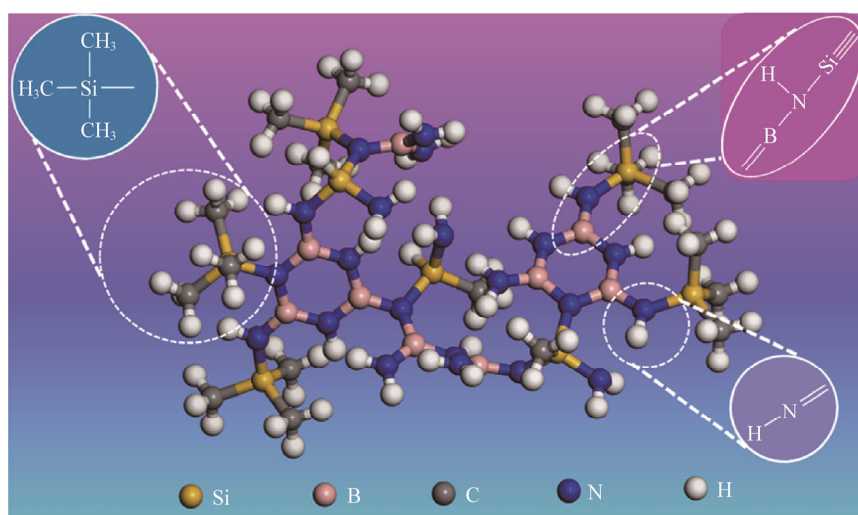
近年来,国内外研究者也在积极探索一些新型无碳氮化硼先驱体。例如,国防科技大学王兵等将环硼氮烷进行自聚合,然后键接至氮硼烷上,获得一种白色粉末状态的全氢氮化硼先驱体(图 6),主要元素为硼、氮和氢,碳含量低至 0.46%,陶瓷产率可达 81.9%,该先驱体虽然不能够熔融,但能够微溶于水,适合在陶瓷纤维上制备 BN 涂层^[50–51]。

2.3 硅硼氮(Si—N—B)陶瓷先驱体

先驱体转化法制备的氮化硅陶瓷为无定型态,是热力学非稳态结构,在 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 以上即发生明显的分解反应,难以满足更高的使用温度需求。通过引入硼元素制备得到硅硼氮陶瓷后,能够明显抑制无定型氮化硅的高温分解和结晶,从而显著提高使用温度。并且,硅硼氮陶瓷抗高温氧化性能也显著优于氮化硼陶瓷,是目前综合性能优异的一类高温透波陶瓷材料。

硅硼氮陶瓷用先驱体通常为聚硼硅氮烷(PBSZ),即一类以 Si、N、B 为主要元素的有机聚合物,含有 Si—N 和 B—N 等化学键以及 Si—H 和 N—H 等活性基团,其分子结构如图 7 所示^[52]。

目前,主流的聚硼硅氮烷合成方法为单源先驱体法,可以细分为 2 种主要思路:一种以德国 Darmstadt 工业大学 Riedel 和法国 Lyon 大学的 Bernard 为代表的含 C—B—C 结构单源先驱体^[53–54]。该单源先驱体化学式为 $\text{B}[\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2]_3$,是由 $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ 与 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ 发生硼氢化反应制备(见图 8 上)。另一种思路代表人物为德国 Bayer 公司的 Jansen,其单源先驱体的制备路线如图 8 下所示^[55]。该单源先驱体的合成分为 2 步:一是将六甲基硅氮烷(HMDZ)与四氯化硅(SiCl_4)反应,取代 HMDZ 中的 1 个 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基团;二是再将上述中间体与三氯化硼(BCl_3)反应,取代剩下的 1 个 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基团,得到具有 Si—N—B 骨架结构的 $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{BCl}_2$ (TADB)单源先驱体(见图 8)。上述 2 种单源先驱体最终经氨(胺)解缩合制备得到元素组成在原子级分散均匀的聚硼硅氮烷。

图 6 氮化硼先驱体的组成结构表征^[50]Fig. 6 Characterization for the structure and properties of polyborazine^[50]图 7 聚硼硅氮烷的分子结构模型^[52]Fig. 7 Molecular structure model of polyborosilazane^[52]

与聚硅氮烷和聚硼氮烷相同, 聚硼硅氮烷制备技术的进步, 也主要是在陶瓷纤维的需求牵引下发展起来的。在 1994 年, 日本东燃公司 Funayama

等^[56]首先用硼酸三甲酯改性低分子量聚氮硅烷, 得到一种白色的固态聚硼硅氮烷, 通过干法纺丝得到原纤维, 再经过惰性气氛下的高温烧成得到

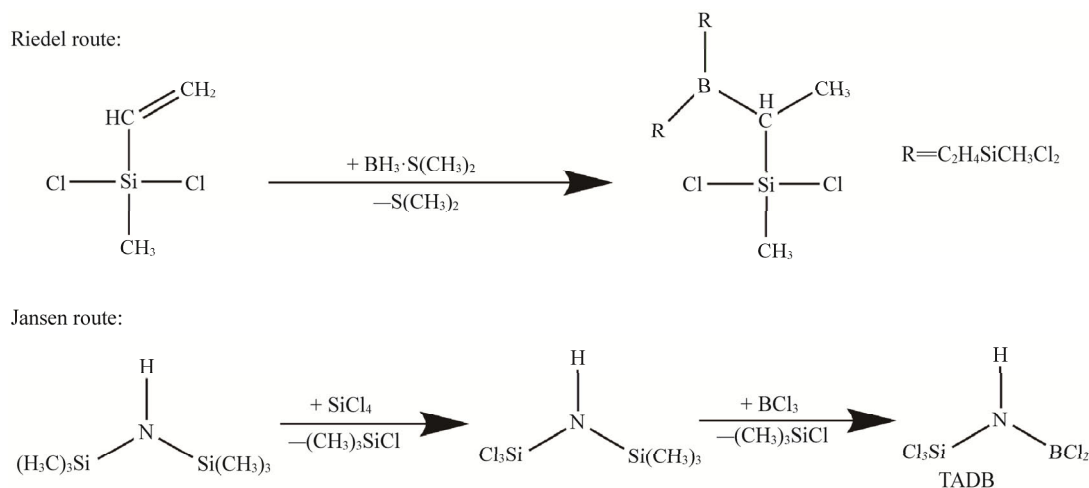


图8 Riedel (上)和 Jansen (下)制备 SiBCN 单源先驱体示意图

Fig. 8 Schematic diagram of preparation of SiBCN single source precursor by Riedel (top) and Jansen (bottom)

直径约为 8~12 μm 的 SiBN(O)纤维, 拉伸强度可达 2.5 GPa, 弹性模量为 180 GPa, 经 1600 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理后强度基本不发生变化。随后, 1999 年, 德国 Bayer 公司的 Baldus 等^[55]在 SiBCN 纤维制备基础上, 采用氨气气氛烧成将 PBSZ 原纤维中的碳元素脱除, 实现了低氧含量 SiBN 纤维的制备, 但是没有给出纤维组成结构及高温性能等信息。

经过近 30 年的发展, 聚硼硅氮烷转化 SiBN 陶瓷纤维的制备技术已经从实验室阶段发展至工程化应用阶段。其中, 国防科技大学的 SiBN 纤维工程化制备技术走在前列, 建立了百公斤级的中试成产线, 已经实现了小批量稳定生产(见图 9), 支撑了相关复合材料的研制与应用验证工作。



图9 国防科技大学小批量生产的 SiBN 纤维

Fig. 9 SiBN fibers produced by the National University of Defense Technology

在国外, SiBN 纤维的发展起步较早, 但一直未实现批量稳定生产。最近, 美国海军发布了一项关于 SiBN 纤维的项目指南, 以期通过一些优势企业, 实现 SiBN 纤维的稳定生产, 满足高马赫数飞行器天线罩的应用需求^[57]。

由于突出的耐高温性能, 陶瓷基复合材料基体

用聚硼硅氮烷合成技术也得到了迅速发展。例如, 国内中国科学院化学所在聚硼硅氮烷的工程化应用领域走在前列, 实现了聚硼硅氮烷的稳定供货, 为相关研究机构提供了大量的样品或产品。此外, 国内外其它研究机构也开展了大量工作, 在先驱体的组成结构调控、高温透波应用等领域均进行了细致研究。由于涉及敏感的使用领域, 有关应用的详细数据未见公开报道。

2.4 硅氮氧(Si—N—O)陶瓷先驱体

从组成上进行分析, 硅氮氧透波陶瓷体系介于 SiO_2 和 Si_3N_4 之间, 因此既表现出优异的抗高温氧化性能, 也表现出良好的高温稳定性能, 在高温透波领域具有广泛应用前景。其中, 主要以 $[\text{SiN}_3\text{O}]$ 结构基元构建的硅氮氧体系, 具有“ $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ”的特定化学计量比, 是 SiO_2 - Si_3N_4 二元体系中唯一的稳定化合物。首次发现于陨石当中^[58], 表现出与一般硅氮氧陶瓷体系更加突出的高温稳定性能和抗高温氧化性能, 其高温分解温度达 1900 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 1600 $^{\circ}\text{C}$ 氧化气氛条件下不发生明显的氧化反应, 介电损耗低至 10^{-3} 以下, 是一种极具发展前景的高温透波陶瓷材料^[59-60]。

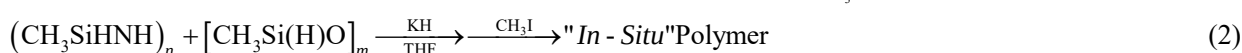
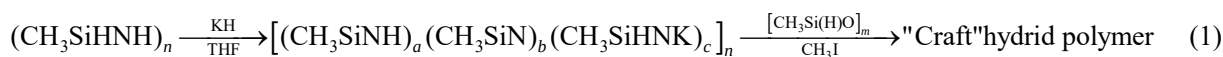
早期, 研究者从高比表面积的聚硅氧烷干凝胶出发, 经氨气氮化得到硅氮氧先驱体, 再经高温热解转化为目标陶瓷。1994 年, Brunel 大学的 Yu 等^[61]以甲基二氯硅烷水解制备了环甲基氧硅烷, 经氨气气氛氮化热分解, 得到非晶结构硅氮氧陶瓷, 经 1600 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理后得到 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 晶粒尺寸在 50~150 nm 范围的纳米复相陶瓷。Yu 等发现先驱体碳氧元素的比例对陶瓷相组成有显著影响, 高碳氧比在结晶时有助于消耗氧形成更多的 Si_3N_4 相, 低碳氧

比有助于形成 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相, 陶瓷的含碳量主要由先驱体取代基团的结构和热解气氛决定, 氨气氛围更有利于脱碳。使用聚硅氮烷氮化制备硅氮氧陶瓷存在氮化困难、氮化反应不均匀、无法制备均一单相 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷材料的缺点。

另一种先驱体转化法制备硅氮氧陶瓷的思路是基于聚硅氮烷的水解^[62-63], 但不同聚硅氮烷对水解反应的活性及取代基团的分解性不同, 因此采用该路线对陶瓷组成和结构的控制较为困难。

从聚硅氮氧烷出发制备硅氮氧陶瓷, 是解决上述 2 种路线缺点的有效方法。1986 年美国通用能源

公司的 Yu 等^[64]先以二氯甲基硅烷分别与水和氨反应制备环甲基硅氧烷和环甲基硅氮烷。然后采用“枝接”和“原位”2 种路线得到了 2 种共聚物, 式(1)和式(2)是 2 种路线的合成过程, 所得共聚物的分子量约为 1 600~2 400 g/mol, 可溶于苯、四氢呋喃、正己烷等有机溶剂。共聚物经过 800 °C 氨气气氛热解, 得到白色陶瓷颗粒, 陶瓷产率约 78%~86%, 证明氨气氛围脱碳效果良好, 后续经过 1 700 °C、13 MPa 热压处理 15 min 得到致密的陶瓷粒料, 主要相组成为 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, 枝接共聚物衍生陶瓷晶粒略微粗化, 主要相组成为 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}+\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。



2006 年东京理工大学 Gunji 等^[65]采用式 5 的合成路径从三异氰基甲基硅出发, 先通过低温水解得到二聚体单体四异氰酸基二甲基二硅氧烷(M-TIDS), 然后将 M-TIDS 与氨气在 -10 °C 聚合反应, 合成了白色粉末甲基聚硅氮氧烷(M-PSZ) $[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH})\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)(\text{NH})_{0.5}]_n$, 其 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱如图 10 所示。M-PCS 主链为酰胺结构, 分子量达到 70 000, 不溶于有机溶剂。在氨气气氛 1 400 °C 热解得到组成接近 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的白色 Si-O-N 陶瓷, 表明陶

瓷残碳很低, 陶瓷产率为 71%, 陶瓷产物中 Si 的质量分数为 53.4%, N 的质量分数为 28.7%, 从元素组成上看接近 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 。碳的脱除主要因为 240~500 °C 发生的甲基硅基甲基被氨基取代的反应, 实验结果表明, 聚硅氮氧烷先驱体在氨气气氛热解所得陶瓷的元素组成和结构要优于在 N_2 气氛热解所得陶瓷。上述文献表明, Gunji 等制备了元素组成接近 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的 Si-N-O 陶瓷, 但原材料昂贵, 合成先驱体成本高, 且 M-PSZ 不溶不熔, 给先驱体的成型带来困难。

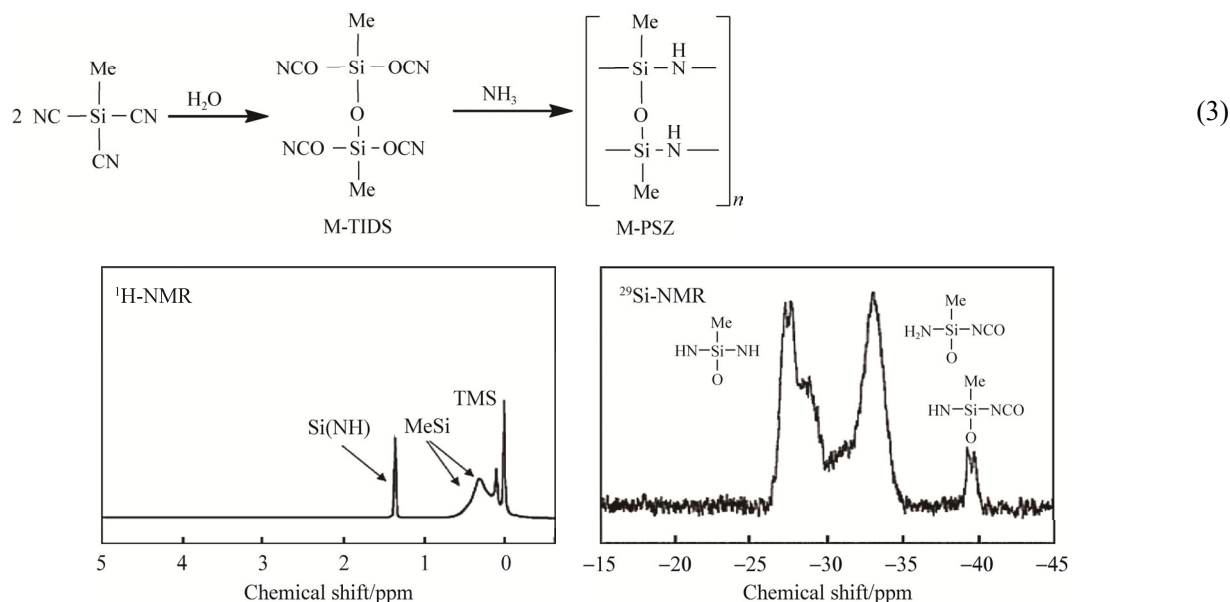


图 10 M-PSZ 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱^[64]
Fig. 10 $^1\text{H-NMR}$ and $^{29}\text{Si-NMR}$ spectra for M-PSZ^[64]

上述 Si-N-O 陶瓷先驱体中均含有较多的碳元素, 经高温热解后会残留在目标陶瓷中, 影响目标陶瓷的高温透波性能。因此, 在先驱体热解转化制备陶瓷过程中, 往往需要使用氨气辅助脱碳, 这

不仅难以制备组成和性能均匀的厚壁天线罩, 也给天线罩的复合过程带来了安全、环保等诸多问题。因此, 发展低残碳或者无碳的 Si-N-O 陶瓷先驱体, 对于实际应用具有重要意义。

2017 年, 日本名古屋工业大学 Iwase 等^[66]采用 EtOSiCl_3 氨解缩聚得到聚乙氧基倍半硅氮烷 $([\text{EtOSi}(\text{NH})_{1.5}]_n, \text{EtOSZ})$, 合成路径见式(4)。EtOSZ 无需氨气, 经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 氮气热解即可转化为残碳量低至 1.1% 的陶瓷产物。研究表明, EtOSZ 热解过程发生的主要反应是乙氧基 $\text{C}-\text{O}$ 键的断裂, 生成以 $\text{CH}_2=\text{CH}_2^+$ 为主的稳定的烃类物质, 使大量碳元素

逸出, 这为研制低残碳的 $\text{Si}-\text{N}-\text{O}$ 陶瓷先驱体提供了新的研究思路。所制备的陶瓷元素组成可表示为 $\text{Si}_{1.0}\text{C}_{0.01}\text{O}_{0.9}\text{N}_{0.6}$, 加热至 $1\ 600\text{ }^\circ\text{C}$ 开始出现尺寸为 10 nm 左右的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 微晶, 其元素组成可拟合为 $\text{Si}_{1.0}\text{O}_{1.0}\text{N}_{0.5}$, 其中还有较多的 SiO_2 , 并非化学计量比的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷。对 EtOSZ 的无机化和陶瓷化过程的表征如图 11 所示。

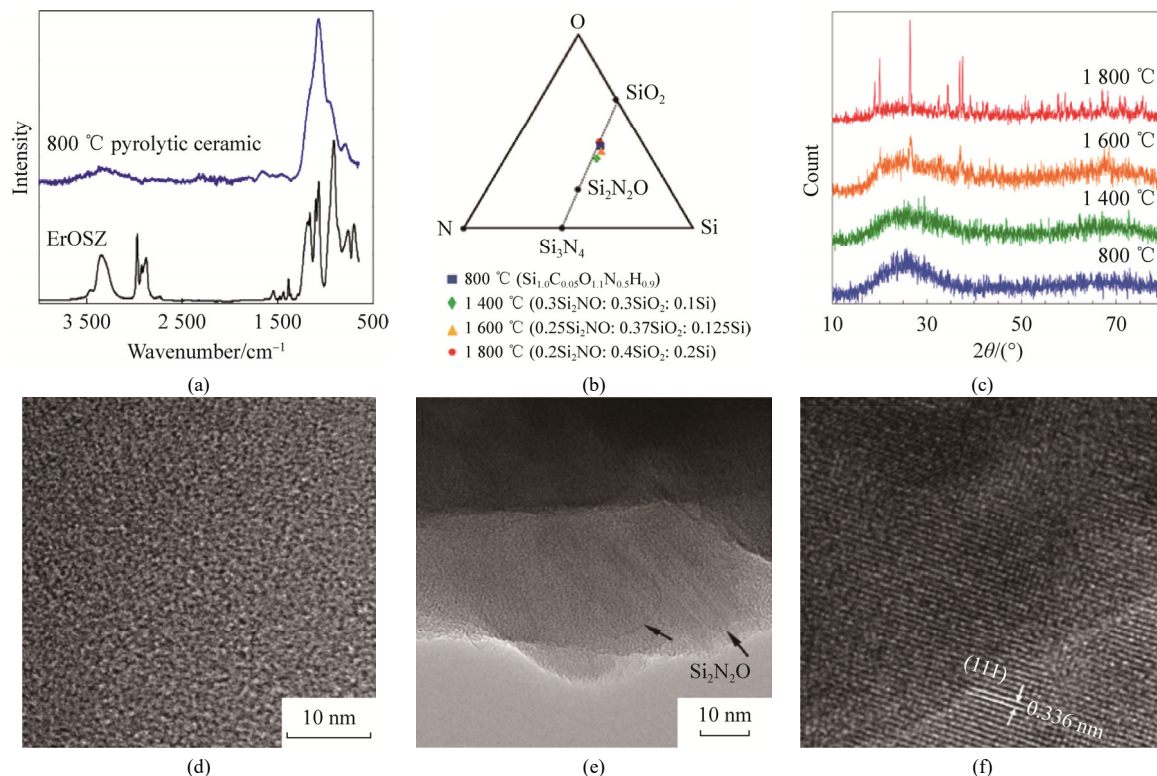
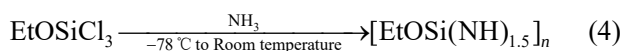


图 11 EtOSZ 转化 $\text{Si}-\text{N}-\text{O}$ 陶瓷的结构与性能表征^[66]: 先驱体及 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 热解陶瓷 FTIR 谱(a); 热解陶瓷组成(b)与 XRD (c); $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$ (d)、 $1\ 600\text{ }^\circ\text{C}$ (e, f) 热解陶瓷 TEM 照片

Fig. 11 Characterization of structure and properties of EtOSZ derived $\text{Si}-\text{N}-\text{O}$ ceramics^[66]: FT-IR spectra of EtOSZ and pyrolytic ceramic at $800\text{ }^\circ\text{C}$; composition (b) and XRD (c) of ceramics; TEM of ceramic for ceramic annealing at $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$ (d) and $1\ 600\text{ }^\circ\text{C}$ (e, f)



2018 年, Iwase 在前期工作的基础上^[67], 采用类似的方式, 合成了一系列聚烷氧基硅倍半氮烷 $([\text{ROSi}(\text{NH})_{1.5}]_n, \text{ROSZ}, \text{R}=\text{Et}, \text{nPr}, \text{iPr}, \text{nBu}, \text{sBu}, \text{nHex}, \text{sHex}, \text{cHex}, \text{DHNp})$, 经过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 氮气气氛热解, 得到一系列非晶 $\text{Si}-\text{N}-\text{O}$ 陶瓷, TG 曲线如图 12 所示。ROSZ 的质量损失主要发生于 $400\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$, 质量损失率与聚合物侧链上烷基的分子量呈正相关, 此时 ROSZ 侧链上的 $\text{O}-\text{C}$ 键断裂, 释放出烯烃为主的烃类气体, 使先驱体的碳得到脱除, 并使陶瓷产物呈现出微孔结构。ROSZ $800\text{ }^\circ\text{C}$ 热解陶瓷的碳残留率为 $0.040\%\sim 2.700\%$, 其中 iPrOSZ 脱碳效果最好, 在无机化过程脱去 99.9% 的碳, 对

应陶瓷产物元素组成为 $\text{Si}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{0.5}$ 。

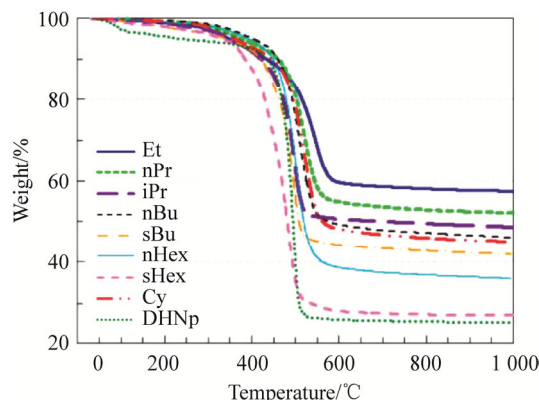
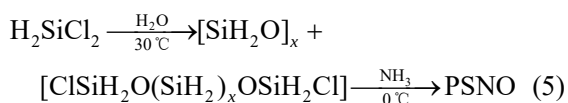


图 12 ROSZ 系列聚烷氧基硅倍半氮烷的 TG 曲线^[67]
Fig. 12 TG curve of ROSZ series polyalkoxysilsesquioxane^[67]

此外,中国科学院化学所的 Zhang 等^[68]设计合成了一种不含碳的 Si—N—O 陶瓷先驱体 PSNO。合成路线见式(5),首先 H_2SiCl_2 在 30 °C 条件下水解反应生成环状或线性硅氧烷,然后氨解聚合合成液态 Si—N—O 陶瓷先驱体 PSNO。合成的 PSNO 流动性良好,25 °C 时的动态黏度为 60 mPa·s,数均分子量(Mn)为 804 g/mol。将 PSNO 在 200 °C 固化交联,得到透明固体。在 1 400 °C 氮气气氛对 PSNO 进行热解无机化,得到 Si—O—N 陶瓷,并使用 X 射线能谱(EDX)分析其元素成分和结构,陶瓷产物中有结晶 Si,拟合分子式为 $\text{Si}_{2.76}\text{N}_{1.03}\text{O}$,陶瓷产物富硅,不利于高温透波应用。



总之,以聚硅氧烷为先驱体,经氨气氮化和高温热解制备 Si—N—O 陶瓷,存在氮化困难、氮化反应不均匀等问题;以聚硅氮烷为先驱体,制备 Si—N—O 陶瓷存在水解工艺复杂,难以得到单一相 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷等缺点;目前国内外的主要研究方向是使用聚硅氮氧烷热解制备 Si—N—O 陶瓷,主要的技术难点在于先驱体中的碳元素的脱除。现有的先驱体一般依赖氨气的辅助脱碳,脱碳效果好、陶瓷产物残碳低,但是存在设备要求高、对环境不够友好缺点,且难以制备均匀的厚壁构件。发展无需氨气脱碳的低残碳或者无碳的 Si—N—O 陶瓷先驱体是目前重要的研究方向之一,中国科学院化学研究所、日本名古屋工业大学等学者进行了一些有意义的探索,但目标陶瓷产物存在富硅或富氧的问题,还难以满足高温透波应用的迫切需求。

3 总结与展望

高性能装备的发展对高温透波氮化物陶瓷及其先驱体提出了明确迫切需求,牵引了氮化物透波陶瓷先驱体的技术发展,并且在最近几年取得了明显进步。随着新型装备向更高马赫数、长航时和高精度等方向发展,对天线罩的性能水平进一步提高,也对先驱体的工艺适应性、转化目标陶瓷的使役性等方面均提出了更高要求,需要重点关注以下几个方面的问题:

1) 大量研究表明,多元氮化物透波陶瓷可以兼具二元陶瓷的优点,具有优异的综合性能。利用多元氮化物陶瓷宽域的组成结构调控范围,探索多元氮化物陶瓷的组成结构调控方法,建立相关构效关

联模型,为发展更高耐温等级的氮化物透波陶瓷材料奠定理论基础。

2) 面向透波陶瓷纤维制备,合成具有良好纺丝性能的氮化物先驱体难度极大,且先驱体活性高,整个纤维制备流程(包括中间产物)对水、氧极其敏感,工艺流程都必须在惰性气氛保护下进行,对工艺设备要求极高,使得纤维的制备成本高、批次稳定难度大。因此,需要探索和发展基于低活性先驱体的高温透波纤维制备技术,不仅有望降低纤维的制备成本,还有望获得性能优良的稳定产品。

3) 面向透波陶瓷基体制备,氮化物先驱体一般都含有 20% 以上的碳含量,其尽管可以在氨气气氛中热解完全脱除,但当制备壁厚天线罩时,氨气的进入和含碳组分的逸出均会受到闭孔的阻碍,从而导致天线罩内部的碳元素不能完全脱除,影响高温透波性能。因此,在保证先驱体发挥其良好加工成型优势的前提下,需大力发展低残碳或者无碳的氮化物透波陶瓷先驱体。

4) 在兼顾高性能、良好工艺适应性的前提下,大力发展氮化物透波陶瓷先驱体的低成本制备技术。

参考文献:

- [1] 蔡德龙,陈斐,何凤梅,等. 高温透波陶瓷材料研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2019, 40(增刊1): 4-120.
CAI Delong, CHEN Fei, HE Fengmei, et al. Adv Ceram, 2019, 40(S1): 4-120.
- [2] 崔雪峰,李建平,李明星,等. 氮化物基陶瓷高温透波材料的研究进展[J]. 航空材料学报, 2020, 40(1): 21-34.
CUI Xuefeng, LI Jianping, LI Mingxing, et al. J Aeronaut Mater, 2020, 40(1): 21-34.
- [3] ASIM M, SABA N, JAWAID M, et al. A review on phenolic resin and its composites[J]. Curr Anal Chem, 2018, 14(3): 185-197.
- [4] 王贤明,李文,李航,等. $\text{GO}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 改性环氧树脂涂层防腐透波性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 303-314.
WANG Xianming, LI Wen, LI Hang, et al. Surf Technol, 2021, 50(5): 303-314.
- [5] ZHAO Z, ZHOU G X, YANG Z H, et al. Direct ink writing of continuous SiO_2 fiber reinforced wave-transparent ceramics[J]. J Adv Ceram, 2020, 9(4): 403-412.
- [6] PETERS P W M, DANIELS B, CLEMENS F, et al. Mechanical characterisation of mullite-based ceramic matrix composites at test temperatures up to 1 200 °C[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20(5): 531-535.
- [7] LI D X, JIA D C, YANG Z H, et al. Principles, design, structure and properties of ceramics for microwave absorption or transmission at high-temperatures[J]. Int Mater Rev, 2022, 67(3): 266-297.
- [8] SUZDAL'TSEV E I. Radio-transparent ceramics: Yesterday, today, tomorrow[J]. Refract Ind Ceram, 2015, 55(5): 377-390.
- [9] ZHOU J, YE F, CHENG L F, et al. Development of high-temperature wave-transparent nitride-based CFCMCs for aircraft radomes[J].

- Compos Part A Appl Sci Manuf, 2023, 167: 107444.
- [10] HU X, SHAO C W, WANG J, et al. Characterization and high-temperature degradation mechanism of continuous silicon nitride fibers[J]. J Mater Sci, 2017, 52(12): 7555–7566.
- [11] LONG X, SHAO C W, WANG J, et al. High-temperature microstructural evolution of SiCN fibers derived from polycarbosilane with different C/N ratios[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(3): 622–629.
- [12] THIYAGARAJAN G B, DEVASIA R. Simple and low-cost synthetic route for SiBCN ceramic powder from a boron-modified cyclotrisilazane[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(1): 476–489.
- [13] NGUYEN T T, MUKHOPADHYAY T K, MACMILLAN S N, et al. Synthesis of aminosilane chemical vapor deposition precursors and polycarbosilazanes through manganese-catalyzed Si–N dehydrocoupling[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2022, 10(13): 4218–4226.
- [14] HOU Y B, LI B, SHAO C W, et al. Effect of high-temperature annealing in air and N₂ atmosphere on the mechanical properties of Si₃N₄ fibers[J]. Mater Sci Eng A, 2018, 724: 502–508.
- [15] LI D, ZHANG C R, LI B, et al. Effects of heat treatment on properties of boron nitride fiber[J]. Sci China Technol Sci, 2012, 55(5): 1376–1380.
- [16] LONG X, SHAO C W, WANG Y D. Effects of boron content on the microwave-transparent property and high-temperature stability of continuous SiBN fibers[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(8): 4436–4444.
- [17] LONG X, SHAO C W, WANG Y D. The formation of chemical/structural gradients in strong covalent bonded SiBN fibers under active nitrogen atmosphere[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(6): 3333–3340.
- [18] LONG X, WU Z Y, SHAO C W, et al. High-temperature oxidation behavior of SiBN fibers in air[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(4): 768–777.
- [19] PENG Y Q, HAN K Q, ZHAO X, et al. Large-scale preparation of SiBN ceramic fibres from a single source precursor[J]. Ceram Int, 2014, 40(3): 4797–4804.
- [20] HU X, SHAO C W, WANG J, et al. Effects of residual radicals on compositional and structural stability of silicon nitride fibers[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(15): 4497–4503.
- [21] SEYFERTH D, WISEMAN G H, PRUD'HOMME C. A liquid silazane precursor to silicon nitride[J]. J Am Ceram Soc, 1983, 66(1): 13–14.
- [22] ARAI M, FUNAYAMA O, NISHII H, et al. High-purity silicon nitride fibers: US4818611[P]. 1989–04–04.
- [23] FUNAYAMA O, ARAI M, TASHIRO Y, et al. Tensile strength of silicon nitride fibers produced from perhydropolysilazane[J]. J Ceram Soc Japan, 1990, 98(1133): 104–107.
- [24] 张宗波, 曾凡, 罗永明, 等. 聚硅氮烷的应用研究进展[J]. 有机硅材料, 2013, 27(3): 216–222.
- ZHANG Zongbo, ZENG Fan, LUO Yongming, et al. Silicone Mater, 2013, 27(3): 216–222.
- [25] KOKOTT S, MOTZ G. Cross-linking via electron beam treatment of a tailored polysilazane (ABSE) for processing of ceramic SiCN-fibers[J]. Soft Mater, 2007, 4(2/4): 165–174.
- [26] TRASSL S, KLEEBE H J, STÖRMER H, et al. Characterization of the free-carbon phase in Si–C–N ceramics: Part II, comparison of different polysilazane precursors[J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(5): 1268–1274.
- [27] KOKOTT S, MOTZ G. Modifizierung des ABSE-polycarbosilazans mit multi-walled carbon nanotubes zur herstellung spinnfähiger massen[J]. Materialwissenschaft Werkst, 2007, 38(11): 894–900.
- [28] KOKOTT S, HEYMAN L, MOTZ G. Rheology and processability of multi-walled carbon nanotubes–ABSE polycarbosilazane composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28(5): 1015–1021.
- [29] FLORES O, BORDIA R K, BERNARD S, et al. Processing and characterization of large diameter ceramic SiCN monofilaments from commercial oligosilazanes[J]. RSC Adv, 2015, 5(129): 107001–107011.
- [30] FLORES O, SCHMALZ T, KRENKEL W, et al. Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored meltable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(48): 15406–15415.
- [31] LU L, FENG C X, SONG Y C. Curing polysilazane fibres by exposure to boron trichloride[J]. J Mater Sci Lett, 1998, 17(6): 481–484.
- [32] LU L, SONG Y C, FENG C X. Composition and structure of boron-containing Si:N:C fibres at high temperature[J]. J Mater Sci Lett, 1998, 17(7): 599–602.
- [33] YANG X J, LI B, LI D, et al. High-temperature properties and interface evolution of silicon nitride fiber reinforced silica matrix wave-transparent composite materials[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(2/3): 240–248.
- [34] YANG X J, LI B, LI D, et al. Fabrication and oxidation resistance of silicon nitride fiber reinforced silica matrix wave-transparent composites[J]. J Mater Sci Technol, 2019, 35(12): 2761–2766.
- [35] 罗小雨, 李晓鸿, 张梦娜, 等. 聚硅氮烷的干法纺丝及纤维的紫外辐照交联研究[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(6): 2197–2205.
- LUO Xiaoyu, LI Xiaohong, ZHANG Mengna, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2023, 42(6): 2197–2205.
- [36] WANG P, CHENG L F, ZHANG Y N, et al. Flexible SiC/Si₃N₄ composite nanofibers with *in situ* embedded graphite for highly efficient electromagnetic wave absorption[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(34): 28844–28858.
- [37] SEIFOLLAHI BAZARJANI M, KLEEBE H J, MÜLLER M M, et al. Nanoporous Silicon Oxycarbonitride Ceramics Derived from Polysilazanes *in situ* Modified with Nickel Nanoparticles[J]. Chem Mater, 2011, 23(18): 4112–4123.
- [38] 王丹, 郭香, 李鹏飞, 等. 全氢聚硅氮烷–氧化硅的转化过程研究[J]. 化学学报, 2022, 80(6): 734–740.
- WANG Dan, GUO Xiang, LI Pengfei, et al. Acta Chim Sin, 2022, 80(6): 734–740.
- [39] 梁倩影, 张宗波, 黄文文, 等. 全氢聚硅氮烷衍生物法制备耐高温抗氧化SiON涂层[J]. 涂料工业, 2017, 47(7): 1–5.
- LIANG Qianying, ZHANG Zongbo, HUANG Wenwen, et al. Paint Coat Ind, 2017, 47(7): 1–5.
- [40] ZHAN Y, GROTTENMÜLLER R, LI W, et al. Evaluation of mechanical properties and hydrophobicity of room-temperature, moisture-curable polysilazane coatings[J]. J Appl Polym Sci, 2021, 138(21): e50469.
- [41] 向天意, 李端, 李俊生, 等. 高温电磁透波材料的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(18): 43–53.
- XIANG Tianyi, LI Duan, LI Junsheng, et al. Mater Rep, 2023, 37(18): 43–53.
- [42] KANDI K K, PUNUGUPATI G, PAGIDI M, et al. A novel gelcast SiO₂–Si₃N₄–BN ceramic composites for radome applications[J]. Silicon, 2022, 14(13): 8179–8192.
- [43] 沈绥, 卢振西, 段玉婷, 等. 无碳氮化硼前驱体研究进展[J]. 辽宁化工, 2023, 52(11): 1633–1638.

- SHEN Sui, LU Zhenxi, DUAN Yuting, et al. Liaoning Chem Ind, 2023, 52(11): 1633–1638.
- [44] 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.
- [45] TAN J, GE M, YU S Q, et al. Microstructures and properties of ceramic fibers of h-BN containing amorphous Si_3N_4 [J]. Materials, 2019, 12(23): 3812.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] 杜贻昂, 王兵, 王应德. 一种高陶瓷产率的无碳氮化硼先驱体及其合成方法[P]. CN113716581B. 2023–03–14.
- DU Y A, WANG B, WANG Y. Carbon-free boron nitride precursor with high ceramic yield and synthesis method thereof. CN113716581B. 2023–03–14.
- [51] DU Y A, WANG B, ZHANG Y B, et al. Online preparation of high-quality BN coatings with atomic diffusion based on carbon-free water-soluble precursor[J]. J Adv Ceram, 2024, 13(3): 272–281.
- [52] 龙鑫. SiCN和SiBN纤维组成结构调控与性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2020.
- LONG Xin. Study on the Composition, structure and Performance of SiCN and SiBN Fibers[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2020.
- [53] RIEDEL R, KIENZLE A, DRESSLER W, et al. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2 000 °C[J]. Nature, 1996, 382(6594): 796–798.
- [54] VIARD A, GOTTARDO L, LOPEZ-FERBER D, et al. Molecular design of melt-spinnable co-polymers as Si—B—C—N fiber precursors[J]. Dalton Trans, 2017, 46(39): 13510–13523.
- [55] BALDUS P, JANSEN M, SPORN D. Ceramic fibers for matrix composites in high-temperature engine applications[J]. Science, 1999, 285(5428): 699–703.
- [56] FUNAYAMA O, NAKAHARA H, TEZUKA A, et al. Development of Si—B—O—N fibres from polyborosilazane[J]. J Mater Sci, 1994, 29(8): 2238–2244.
- [57] DIRECT TO PHASE II – production of silicon boron nitride (SiBN) fibers for ceramic matrix composite (CMC) radomes in hypersonic applications, [OL]. [2023–03–08]. <https://www.highergov.com/sbir-opportunity/direct-to-phase-ii-production-of-silicn231-d06-sbir-2023-9a589098/>
- [58] ANDERSEN C A, KEIL K, MASON B. Silicon oxynitride: A meteoritic mineral[J]. Science, 1964, 146(3641): 256–257.
- [59] HUANG Z K, GREIL P, PETZOW G. Formation of silicon oxynitride from Si_3N_4 and SiO_2 in the presence of Al_2O_3 [J]. Ceram Int, 1984, 10(1): 14–17.
- [60] BILLY M, BOCH P, DUMAZEAU C, et al. Preparation and properties of new silicon oxynitride based ceramics[J]. Ceram Int, 1981, 7(1): 13–18.
- [61] YU G E, PARRICK J, EDIRISINGHE M, et al. Synthesis of silicon oxynitride from a polymeric precursor[J]. J Mater Sci, 1993, 28(15): 4250–4254.
- [62] 宋永才, 李群力, 冯春祥. 聚硅氮烷的热分解特性研究[J]. 高分子学报, 1995(1): 1–6.
- SONG Yongcai, LI Qunli, FENG Chunxiang. Acta Polym Sin, 1995(1): 1–6.
- [63] 张俊宝, 雷廷权, 温广武, 等. 氮氧化硅合成研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2001, 9(4): 434–441.
- ZHANG Junbao, LEI Tingquan, WEN Guangwu, et al. Mater Sci Technol, 2001, 9(4): 434–441.
- [64] YU Y F, MAH T I. Si—O—N ceramics from organosilicon polymers[J]. MRS Online Proc Libr, 1986, 73(1): 559–564.
- [65] GUNJI T, TANIGUCHI Y, ABE Y. Preparation of polysiloxazanes and their transformation to silicon oxynitride[J]. J Ceram Soc Japan, 2006, 114(1330): 492–496.
- [66] IWASE Y, HORIE Y, DAIKO Y, et al. Synthesis of a novel polyethoxysilsesquiazane and thermal conversion into ternary silicon oxynitride ceramics with enhanced thermal stability[J]. Materials, 2017, 10(12): 1391.
- [67] IWASE Y, HORIE Y, HONDA S, et al. Microporosity and CO_2 capture properties of amorphous silicon oxynitride derived from novel polyalkoxysilsesquiazanes[J]. Materials, 2018, 11(3): 422.
- [68] ZHANG Z B, WANG R, WANG X J, et al. Synthesis and thermal behavior of polymeric precursor for carbon-free silicon oxynitride ceramic[J]. J Appl Polym Sci, 2012, 123(2): 1094–1099.

Research Progress on Polymer-Derived Nitride Ceramics for Wave Transparent at High Temperature

LONG Xin, WANG Chiyuan, SHAO Changwei, WANG Qianlong

(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

High Mach precision guided aircraft has the important advantages of successful penetration with high level, presenting a strategic deterrent force to safeguard national core interests and maintain world peace. Its extremely high flight speed (>5 Ma) is an important guarantee of breakthrough capability, but causing severe aerodynamic erosion, heating, and ablation. Thus, it is a serious

challenge to the communication, precise guidance, detonation and other combat tasks of the front-end antenna cover and antenna window. Therefore, the development of high-temperature transparent materials for antenna covers/windows that integrate various functions such as load-bearing, high-temperature resistance, and wave transmission is an urgent bottleneck problem to be solved.

High temperature resistance is an important indicator of transparent materials. The service speed of low-speed aircraft is low, and organic transparent materials such as phenolic resin and epoxy resin with lower temperature resistance can meet the usage requirements. With the continuous improvement of aircraft flight speed, higher temperature requirements are also expected for the use of transparent materials. The selection of transparent materials has transitioned from organic polymer systems to inorganic ceramic systems. Traditional inorganic transparent ceramics mainly include oxide ceramics such as quartz and glass-ceramics, with short-term usage temperatures around 1 000 °C. With the development of aircraft flight speed towards high Mach numbers, there is a higher demand for the high-temperature resistance of transparent ceramic materials. Nitride ceramics, represented by silicon nitride (Si—N), boron nitride (B—N), silicon boron nitrogen (Si—B—N), and silicon nitrogen oxide (Si—N—O), exhibit superior high-temperature resistance than oxide ceramics. They are the most promising high-temperature transparent materials to meet the requirements of high Mach number aircraft and have become a research hotspot both domestically and internationally.

In recent years, researchers have conducted a detailed review of the research progress on nitride high-temperature transparent ceramic materials, which are a type of inorganic materials bonded by strong covalent bonds. They have the characteristics of high brittleness, high melting point and high hardness. Most nitride ceramics undergo obvious thermal decomposition reactions before melting, making it more difficult to sintering compared to carbide and boride ceramics. Typical sintering methods such as hot pressing or pressureless sintering have obvious shortcomings when preparing complex and precise structure antenna covers.

The precursor conversion method has the advantages of low processing temperature, controllable composition, easy processing and plasticity, and has become the preferred method for the preparation of high-performance antenna covers. The precursor conversion method first requires the synthesis of organic polymers containing target ceramic elements, which can be transformed into target ceramics after high-temperature (>1 000 °C) pyrolysis. By utilizing the soluble and fusible properties of polymers, it is possible to prepare complex and precise antenna radomes through close prototyping.

At present, the development of new equipment is increasingly urgent for the precursor of nitride transparent ceramics, and the performance indicators of the precursor are also clearer. Driven by demand, systematic research has been carried out both domestically and internationally on the synthesis, transformation, and applications of nitride wave transmitting ceramic precursors. This not only provides rich material selection schemes for the development of high-temperature performance antenna covers, but also greatly enriches the development of precursor ceramics. This review mainly summarized the research progress in the precursor of nitride wave transmission ceramics in recent years, involving silicon nitride, boron nitride, silicon nitrogen oxide and other nitride wave transmission ceramic precursors, and proposes research directions in the future. It is expected that the work can provide certain reference for relevant researchers, and also look forward to more researchers paying attention to the research of nitride wave transmission precursors, supporting the development of wave transparent materials at high temperature.

Summary and Prospects Compared with oxide ceramics for wave transparent, nitride ceramics with better high-temperature resistance are the most promising high-temperature wave transparent materials to meet the needs of high Mach number aircraft. Polymer-derived method presenting the advantages of low processing temperature and plasticity, is the promising method for preparing nitride ceramics for the wave transparent at high temperature. This review mainly summarized the research progress on the precursor of nitride wave transmitting ceramics in recent years, involving the synthesis of precursors for ceramics such as silicon nitride, boron nitride, silicon boron nitrogen, and silicon nitrogen oxide, as well as the preparation of target ceramics through thermal decomposition conversion. It also looks forward to the research directions in the future.

Keywords: wave transparent at high temperature; nitride ceramic; wave transmitting ceramics; polymer-derived method