

聚合物转化超高温陶瓷及其复合材料研究进展

江天兴¹, 周天赐¹, 文青波¹, 余兆菊^{2,3}, 熊 翔¹

(1. 中南大学, 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410000; 2. 厦门大学, 高性能陶瓷纤维教育部重点实验室, 福建 厦门 361005;
3. 厦门大学材料学院, 厦门市电子陶瓷材料与元器件重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘 要: 超高温陶瓷是一类可承受超音速长时间、跨大气层飞行和再入等过程所面临的极端服役环境的新型隔热材料。目前, 超高温陶瓷趋向于多元化和多相化发展, 并通过与纤维等复合形成超高温陶瓷基复合材料。本文总结了聚合物转化超高温陶瓷及其复合材料的研究现状, 从聚合物先驱体陶瓷的发展历程、超高温陶瓷简介、聚合物先驱体法制备超高温陶瓷及其复合材料的制备方法、表征手段和材料性能等方面综述了近年来国内外的研究进展, 并对其未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 聚合物先驱体陶瓷; 超高温陶瓷; 复合材料; 氧化烧蚀; 热防护

中图分类号: TB321; TQ174.75; TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-2827-20

网络出版时间: 2024-09-02



超高温陶瓷(UHTCs)通常是指熔点在 3 000 °C 以上, 且能在 2 000 °C 以上氧化气氛下具有抗烧蚀性能的先进陶瓷, 主要包括第 IVB 和第 VB 族过渡金属的碳化物、氮化物和硼化物(如 HfC、TaC、HfN、HfB₂ 和 ZrB₂ 等)^[1]。然而, 此类陶瓷材料在氧化环境下的抗氧化性能较差, 因此通常只能短时暴露于氧化环境中。一些陶瓷材料(如 Si₃N₄、SiC、BN 等)即使其熔点未超高 3 000 °C, 但其可在超过 1 600 °C 长时间暴露于氧化气氛下, 考虑到热防护材料的长期服役过程, 这类陶瓷材料也被当作超高温陶瓷。因此, 国际上超高温陶瓷包括: 1) 熔点超过 3 000 °C, 且能短时暴露于超过 2 000 °C 极端氧化环境的材料; 2) 能在 1 600 °C 温度下长时间暴露于氧化气氛下的材料^[2]。

与环境温度或接近环境温度相比, 热防护材料在高温(HT)、超高温(UHT)和极端环境下服役时面临更加严峻的考验^[3]。为了满足热防护材料在(超)高温条件下的服役需求, 该材料需要具备较高熔点。通常情况下, 材料的最高服役温度为熔点的 50%, 然而也有例外, 如镍基高温合金的最高服役温度为其熔点的 90%^[4-6]。此外, 所选超高温陶瓷在(超)高

温条件下还需要具有热稳定性和环境(化学)惰性, 能够承受高温热分解以及外部环境的氧化和侵蚀。材料在(超)高温条件下服役还需要考虑其他因素, 如热应力和非弹性应变(蠕变), 这些因素可能导致材料服役过程发生灾难性破坏。因此, 可以使用具有抗热震性的材料应对热应力对材料的冲击, 同时, 优化材料使其具备一定延展性以应对脆性断裂, 从而在高温条件下具备优异的力学性能。在服役过程中, 由于环境温度的变化, 材料内部发生相变从而伴随着显著的体积变化, 产生巨大应力并造成破坏。因此阻止材料发生相变以及保持非晶态有利于避免在(超)高温服役下产生的机械应力。过去的研究, 为满足这些要求做出了巨大的努力, 多年来已经提出和开发了多种(超)高温材料, 例如高温合金、金属基复合材料(MMCs)、超高温陶瓷(UHTC)以及陶瓷基复合材料(CMCs)等。

作为在极端环境下服役的热防护材料, 高熔点是考虑的基本要求。现今, 有超过 300 种材料熔点超过 2 000 °C, 包括难熔金属(如 Hf、Nb、Ta、W、Re、Ir)和陶瓷材料(氧化物、碳化物、氮化物、硼化物等)。然而, 只有少量材料熔点超过 3 000 °C, 其

收稿日期: 2024-02-28。 修订日期: 2024-03-20。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52108205)。

第一作者: 江天兴(1995—), 男, 博士研究生。

通信作者: 文青波(1987—), 男, 博士, 教授;

余兆菊(1976—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2024-02-28. Revised date: 2024-03-20.

First author: JIANG Tianxing (1995—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 1258295612@qq.com

Correspondent author: WEN Qingbo (1987—), male, Ph.D., Professor;

YU Zhaoju (1976—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: wentsingbo@csu.edu.cn; zhaojuyu@xmu.edu.cn

中包括单质 W、Re、C，以及具有高键能的共价键陶瓷材料(如 BN、ThO₂、TiC、ZrC、ZrB₂、HfC、HfN、HfB₂、NbC、TaC、TaN、TaB₂)^[7–8]。然而，由于服役环境的非稳态性，限制了可作为热防护材料的数量。在 20 世纪 50 年代至 70 年代，美国和前苏联等首次对第 IVB 和第 VB 族过渡金属的碳化物、氮化物和硼化物进行了研究。在过去的 20 年里，随着超音速飞行器的不断发展，从而对热防护材料的要求越加苛刻，研究者对热防护材料的研究也越来越多^[3,9]。已有研究表明，单相超高温陶瓷在极端环境下表现出极差的抗氧化性能。在此背景下，超高温陶瓷的发展朝着多元化和复相化方向迈进。

本文归纳总结了近年来关于聚合物转化超高温陶瓷及其复合材料的研究现状，主要围绕其发展历程、成分设计、制备工艺、表征手段、材料性能等方面进行介绍，并对聚合物先驱体法在热防护材料制备领域进行了展望。

1 聚合物先驱体的发展历程

聚合物先驱体是一种特殊的高分子材料，它是通过化学或热处理转化为无机材料的前体。转化过程通常涉及到一系列的化学反应(交联、裂解、氧化等)。聚合物先驱体的发展历程可以追溯到 20 世纪 50 年代。

早期研究(1950–1970 年)的聚合物先驱体主要是用于制备陶瓷和玻璃。这些先驱体通常是由无机盐和有机单体通过聚合反应制备的。这个阶段的研究主要集中在改进先驱体的合成方法和研究先驱体的化学性质，Ainger 等^[10]于 1960 年开发了从有机先驱体制备非氧化物陶瓷的方法。Fritz 等^[11]通过聚碳硅烷先驱体热解合成碳化硅陶瓷材料。在成熟阶段(1970–1990 年)，科学家们开始研究如何利用聚合物先驱体制备具有特殊性能的无机材料，这个阶段的研究主要集中在研究先驱体的结构–性能关系和开发新的先驱体。Yajima 等^[12]通过向聚二甲基硅烷中添加聚硼二苯基硅氧烷，从而实现了常压下合成聚碳硅烷，最终开发了具有极强耐热性和金属润湿性的 SiC 纤维。上世纪 90 年代，聚合物先驱体进入了发展应用阶段，聚合物先驱体开始被广泛应用于各个领域，包括电子、光学、催化、能源等。这个阶段的研究主要集中在开发新的应用和优化现有材料的性能。

聚合物先驱体发展历程不仅展现出科学技术的进步，也反映了人们对新材料和新技术地不断探索

创新。

2 超高温陶瓷简介

超高温陶瓷(UHTCs)主要包括第 IVB 和 VB 族过渡金属的碳化物、氮化物和硼化物(如 TiC、TaC、ZrN、HfN、HfB₂ 等)。近年来，通过对超高温陶瓷的研究，发展出了多元超高温陶瓷、(多元)复相超高温陶瓷等。

超高温陶瓷在不同的使用环境下对材料性能要求存在差异，当温度超过 2 000 °C 时，可形成自愈合的氧化层(如 HfO₂、ZrO₂ 等)，从而表现出优异的抗氧化、抗烧蚀性能。然而，当温度处于 800~1 800 °C 的中低温时，形成的氧化物处于疏松多孔状态，使材料内部发生进一步氧化。尤其对于超高温碳化物陶瓷(如 HfC、ZrC 等)，有氧环境下 500 °C 开始氧化^[13]，ZrC 陶瓷 1 200 °C 氧化时生成疏松多孔的 ZrO₂，因该氧化层不具备隔氧作用，导致 ZrC 基体抗氧化性能下降、且不耐气流冲刷^[14]。硼化物陶瓷在较低温度下(<1 800 °C)氧化产生液相 B₂O₃ 具有自愈性，能形成较为致密的氧化层。然而在温度超过 1 800 °C 时，因生成的液态 B₂O₃ 相挥发速率较快，无法对基体陶瓷相产生有效保护^[15–16]。因此除了二元的超高温陶瓷之外，逐渐发展为多元超高温陶瓷、或者多元复相超高温陶瓷以及(多元)纳米复相陶瓷^[17–20]。

3 聚合物转化超高温陶瓷制备方法

聚合物转化法制备超高温陶瓷是指通过在惰性气氛，于一定的温度下(约 1 000~1 500 °C)热解聚合物先驱体来制备超高温陶瓷的方法^[21]。早期，研究者们先后采用了金属元素小分子(如 ZrCl₄、ZrOCl₂、锆酸酯、醋酸锆、锆酸丙酯等)、溶胶–凝胶为有机先驱体制备超高温陶瓷。然而在裂解过程中，小分子易挥发，溶胶–凝胶不稳定等缺陷导致陶瓷产率偏低。为此，设计诞生了聚合物先驱体法。

3.1 聚合物转化法工艺路线

聚合物转化超高温陶瓷的制备主要包括四个步骤：聚合物先驱体的合成、交联固化、裂解非晶化、高温结晶化。通过对聚合物先驱体的设计，可实现对最终陶瓷产物在分子水平上的调控。固化工艺(紫外光固化、热固化等)可使聚合物先驱体充分交联固化形成网状结构得到非熔融态聚合物。经交联固化后的聚合物先驱体在 900~1 000 °C^[22]温度范围逐

步转化为无定形陶瓷。1 200 °C 以上热处理, 无定形陶瓷的无序结构实现结晶。

3.2 超高温陶瓷先驱体合成路线

聚合物转化法制备单相超高温陶瓷的方法主要包括 2 类。第 1 类为金属杂化聚合物法^[23], 即使用醇氧化物(如醇类有机物、乙酸酯、乙酰丙酮、水杨酸等)改性, 得到以 M(Ti、Zr、Hf、Ta、Nb 等)和 O 为主链的聚合物先驱体; 第 2 类为金属有机聚合物法^[23], 使用烷基、烯基、炔基或芳基配体对有机金属化合物(如茂金属型化合物、甲基胺金属化合物等)进行化学修饰, 得到含有 M 和 C 或 B 键的聚合物先驱体。

3.2.1 金属杂化聚合物法 Thorne 等^[24]通过使用异丙醇钛与邻二甲苯- α, α' -二乙酸酯的酯交换反应聚合, 可以形成聚钛酸酯(如图 1), 800 °C 惰性气氛下热解转化为缺碳的 TiC_x , 其陶瓷产率约 40%。

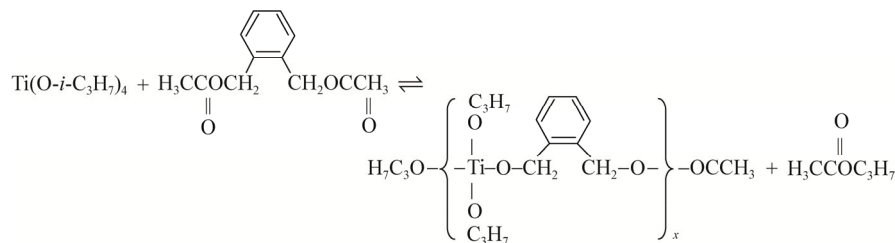


图 1 聚钛酸酯的合成^[24]

Fig. 1 Synthesis of polymeric titanate^[24]

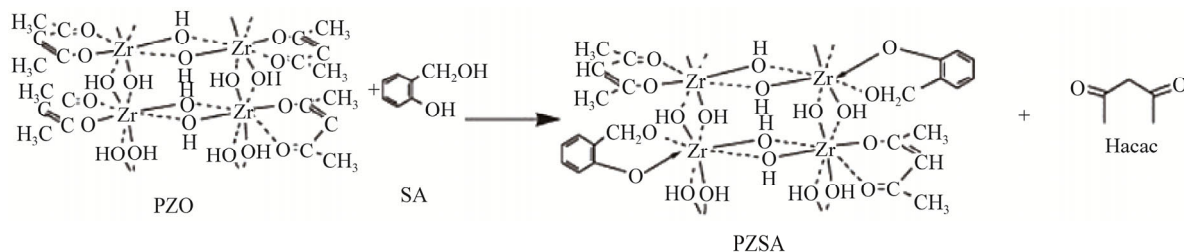


图 2 聚锆醇 PZSA 先驱体合成路线^[26]

Fig. 2 Synthesis route of polyzirconosanol(PZSA) precursor^[26]

Speyer 等^[27]采用正丙醇锆与 2,4-戊二酮回流形成二酮酸锆, 该化合物以可控的方式水解形成氧化锆前体。硼和碳前体分别通过苯酚-甲醛和硼酸的溶液控制。以乙醇锆替换正丙醇锆类似方式可生成氧化锆前驱体, 将溶液浓缩、干燥、热解(800 ~ 1 100 °C, 2 h, Ar), 并暴露于碳热还原热处理(1 150 ~ 1 800 °C, 2 h, Ar), 最终制备得到 200 ~ 600 nm 的球形硼化物陶瓷颗粒。

以上反应均在惰性气氛下进行, 在含有金属的聚合物先驱体是在反应气氛下进行热解, 将会获得

此外, 其聚合物先驱体物理流变性优异, 可应用于生产结晶 TiC 纤维和薄膜。

Li 等^[25]通过使用 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和聚乙烯醇分别作为 Zr 源和 C 源, 在不使用任何有机溶剂的情况下, 通过液相化学反应合成了一种新型 ZrC 陶瓷先驱体(PZC), 该先驱体中同时存在 $\text{Zr}-\text{O}-\text{C}$ 键和 $\text{Zr}-\text{O}$ 键。在 1 250 °C 裂解后, 陶瓷产率为 32%。随着热解温度升高, 产生了许多不规则的颗粒, 其粒径主要在 0.2 ~ 3.0 μm 范围内。热解温度为 1 300 °C 时, 同时有 ZrC 相和四方 ZrO_2 相, 当热解温度升至 1 500 °C 时, ZrO_2 相完全转化为 ZrC 。

Xue 等^[26]通过聚锆烷氧烷(PZO)和水杨醇(SA)的配体交换反应合成了聚合物先驱体 PZSA(如图 2), 该先驱体具有空气稳定性, 并具有优异的溶解性和流变性。该先驱体在 1 300 °C 热解形成纳米尺寸(50 ~ 100 nm)的 ZrC , 且陶瓷产率为 57.8%。

其他的陶瓷产物。Kurokawa 等^[28]在氨气气氛下将含金属聚合物先驱体转化为金属碳化物陶瓷。

通过加入多种含金属元素的醇氧化合物可以制备多种金属阳离子固溶的多元超高温陶瓷。Li 等^[29]采用正丙醇锆($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}_2$, 70%)和钛酸四丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, 99%)分别用作 Zr 源和 Ti 源, 在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)和乙酸的作用下制备了同时含有 Zr、Ti 2 种金属元素的聚合物先驱体, 该聚合物先驱体通过静电纺丝工艺成功制备了(Ti, Zr)C 固溶体纳米纤维。

3.2.2 金属有机聚合物法 早在 20 世纪 80 年代, 研究者使用二茂钛的衍生物(如 CpTiCl_3 , Cp_2TiCl_2 , $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R})\text{Cl}$ 和 Cp_2TiR_2 等), 结合气相法(MOCVD)或热分解法制备 TiC 陶瓷^[30], 如图 3 所示。由图 3 可见, 小分子有机金属化合物通过聚合为大分子中间体, 随后高温裂解得到相应的超高温陶瓷。

Schwab 等^[31]采用硼氮烷和硼氢化锆在偶氮二异丁腈(AIBN)聚合引发下制备得到了暗红色黏稠液体, 固化后得到光滑硬质先驱体(如图 4)。其在 1 150 °C 裂解后得到了无氧 ZrB_2 , 且陶瓷产率高达 86%, 在 1 750 °C 裂解后, 质量损失率仅为 25%, 该先驱体有望与超高温陶瓷粉混合得到一种超高温

陶瓷粘结剂。此外, 该聚合物先驱体具有优异的物理流变性, 可结合先驱体浸渍裂解工艺制备超高温陶瓷基复合材料。

Li 等^[32]通过四氯化锆与乙二胺的聚合, 合成了主链含有 Zr、N、C 的聚合物先驱体(如图 5), 加入烯丙基胺调整聚合物结构, 以此增加陶瓷产率, 结果表明, 该聚合物先驱体在 1 000 °C 裂解后具有 62.5% 的陶瓷产率, 得到了 $\text{Zr}(\text{C}, \text{N})$ 和 ZrO_2 , 在较高温度热处理后, ZrO_2 逐渐消失, 得到了 $\text{Zr}(\text{C}, \text{N})$ 多元陶瓷。然而, 在 2 000 °C 高温热处理后, 陶瓷中的残余碳将会取代 $\text{Zr}(\text{C}, \text{N})$ 中的 N 原子, 生成 ZrC 相超高温陶瓷。

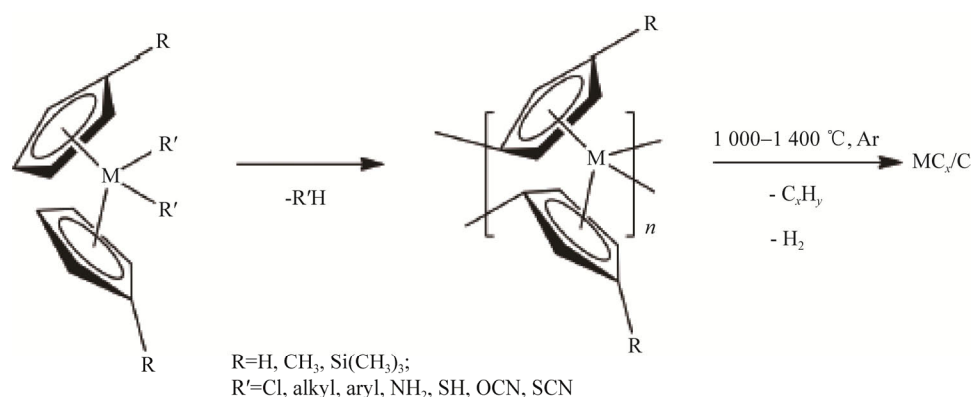


图 3 金属碳化物陶瓷 MC_x/C 的制备过程^[30]

Fig. 3 Preparation process of metal carbide ceramics MC_x/C ^[30]

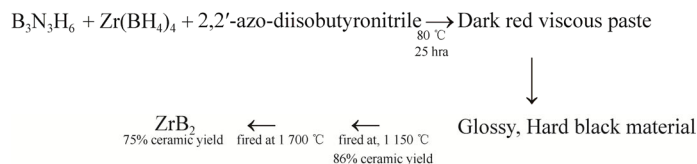


图 4 ZrB_2 聚合物先驱体陶瓷的合成路线^[31]

Fig. 4 Synthesis route of ZrB_2 polymer precursor ceramic^[31]

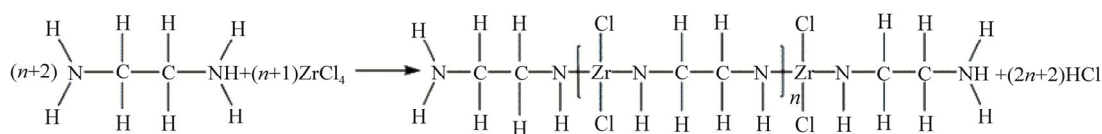


图 5 四氯化锆与乙二胺合成聚合物先驱体^[32]

Fig. 5 Synthesis of polymers precursor from zirconium tetrachloride and ethylenediamine^[32]

3.3 复相超高温陶瓷先驱体合成路线

聚合物转化法制备的复相超高温陶瓷中, 第二相主要为含 Si 陶瓷, 如 SiC 、 Si_3N_4 和 $\text{Si}-\text{B}-\text{C}-\text{N}$ 体系。与单一超高温陶瓷相比, 复相超高温陶瓷通常表现出优异的力学性能和高温稳定性。Si 源主要来源为含 Si 聚合物, 主要包括聚碳硅烷、聚硅氮烷、聚硅氧烷、聚硼硅氮烷等, 如图 6 所示。

Bechelany 等^[33]采用聚甲基硅氮烷(PMSZ)与四(二甲胺基)钛(TDMAT)反应, 通过一步反应制备了单源聚合物先驱体聚钛硅氮烷(如图 7), 该方法可通过控制含硅聚合物(PMSZ)与钛源(TDMAT)的质量比调节陶瓷的物相含量。PMSZ 中同时存在 $\text{Si}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 键, 可以与 TDMAT 中的 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 充分反应交联, 使得在 1 000 °C 裂解后得到无定形

陶瓷, 其陶瓷产率 >70%, 随后经过 1 400 °C 热处理 2 h 结晶后, 得到了 TiN/Si₃N₄ 纳米复相陶瓷, 该陶瓷具有高 Vickers 硬度(25.1±4.0) GPa 高杨氏模量(171±23) GPa。

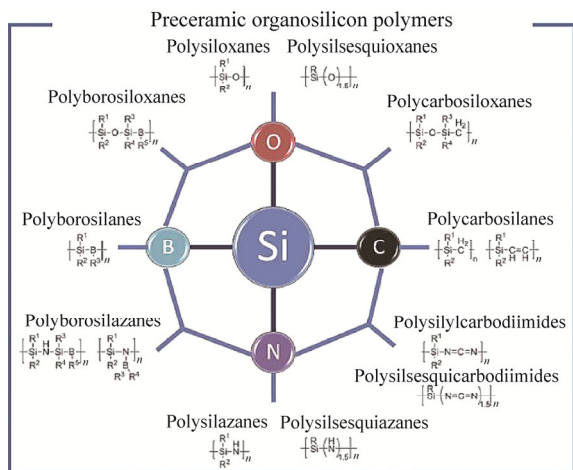


图 6 常见的几类聚合物先驱体^[22]

Fig. 6 Common types of polymer precursors^[22]

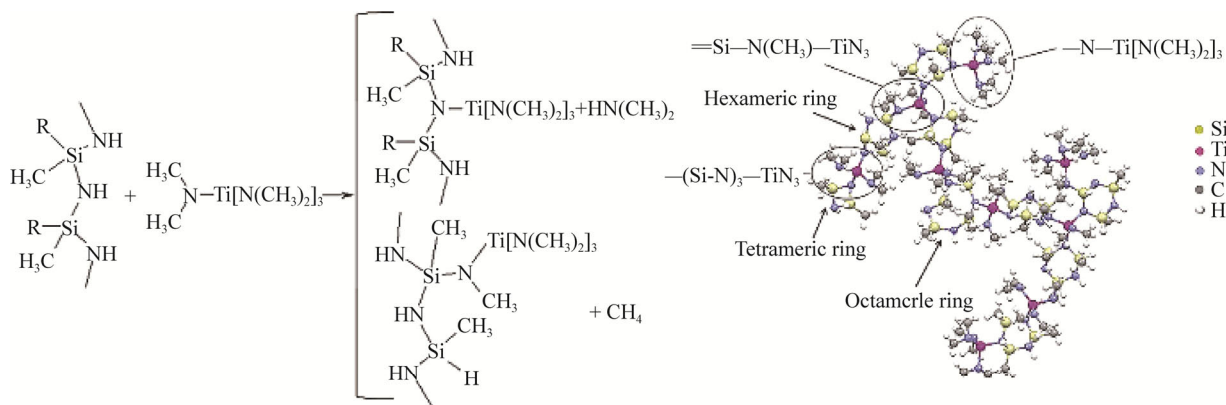


图 7 聚钛硅氮烷的合成及其分子结构^[33]

Fig. 7 Synthesis and molecular structure of polytitanium silazane^[33]

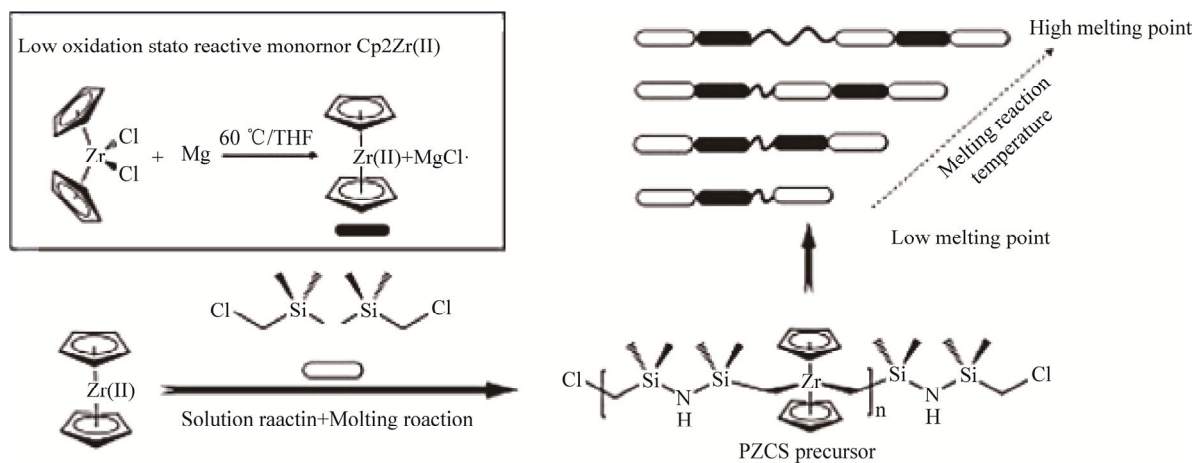
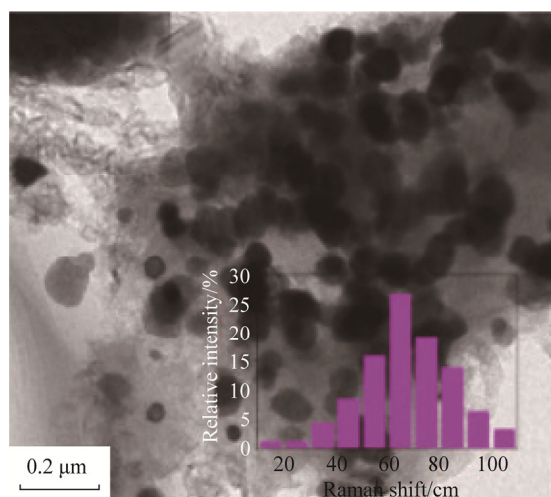


图 8 PZCS 聚合物先驱体的合成^[34]

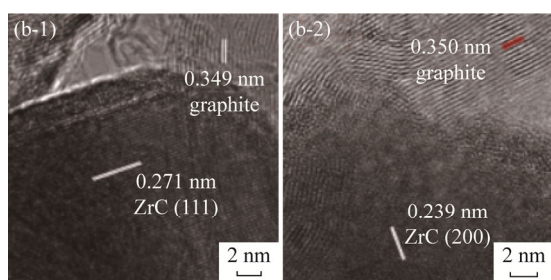
Fig. 8 Synthesis of PZCS polymer precursors^[34]

Gao 等^[34]用 Cp_2ZrCl_2 、Mg、 $[\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NH}$ 为原料, 采用两步法合成了主链为 $\text{Zr}-\text{C}-\text{Si}-\text{N}$ 结构的新型聚合物先驱体(如图 8)。基于氧化还原理论, Cp_2ZrCl_2 和 Mg 反应合成具有 2 个半填充外轨道的 $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$, 该中间产物再与 $[\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NH}$ 发生缩聚反应, 得到 PZCS 黄褐色树枝状聚合物先驱体, 该先驱体在 900 °C 热解后, 陶瓷产率为 50.82%。如图 9 所示, 微观结构表明, ZrC 和 SiC 纳米晶(30~100 nm)嵌入石墨化碳基体中。

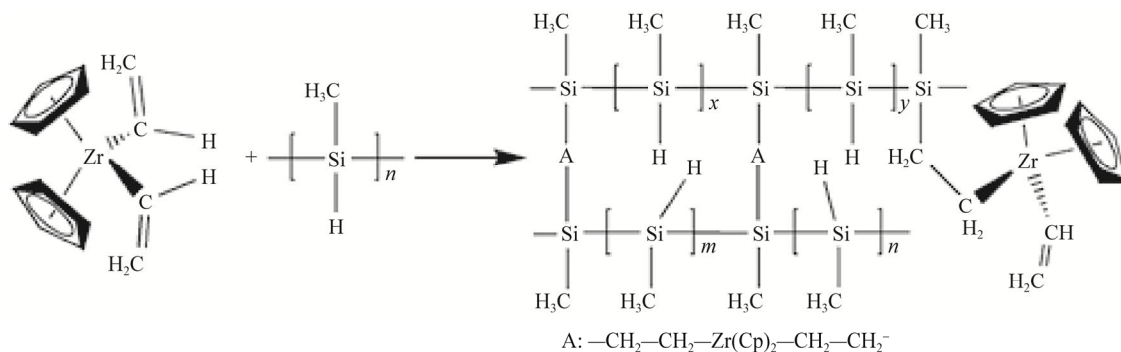
Zhang 等^[35]采用二甲基二茂锆(Cp_2ZrMe_2)为单体, 在四甲基乙二胺(TMEDA)催化下与炔锂盐反应得到中间产物 $\text{Zr}-\text{Li}$ 盐。随后该中间产物分别与二氯二甲基硅烷, 甲基三氯硅烷和二氯甲基乙烯基硅烷反应合成聚茂锆硅烷(如图 10), 在 800 °C 裂解后, 其陶瓷产率分别为 68.07%、55.91%、77.14%。在 1 000 °C 热解后, 陶瓷中存在 ZrSiO_4 和 ZrO_2 物相, 随着热解温度到达 1 600 °C, 发生碳热还原反应, ZrSiO_4 和 ZrO_2 转化为 ZrC 和 SiC 相。



(a)

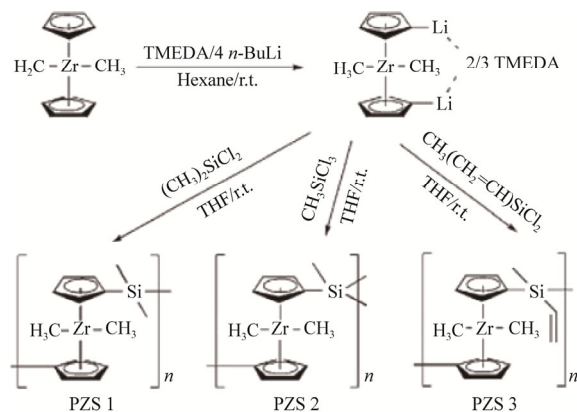


(b)

图 9 SiZrNC 显微结构^[34]Fig. 9 TEM images of SiZrNC^[34]图 11 ZrC/SiC 先驱体 PZMS 的合成^[36]Fig. 11 Synthesis of ZrC/SiC precursor PZMS^[36]

当晶粒尺寸减小到纳米尺寸时,其抗氧化性、力学性能等会有较大的提升,聚合物转化法制备出纳米复相超高温陶瓷是最具优势的方法之一^[37–38]。

Yuan 等^[39]采用四(二乙基)铪($\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$)和二甲基硫醚络合物($\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$)改性商品化的聚硅氮烷(HTT1800), $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 与 HTT1800 中 Si—H、N—H 键反应, $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ 与 HTT1800 中碳碳双键反应后得到主链为 Si—N 且含 B、Hf 的单源聚合物先驱体(见图 12)。经过交联裂解后,该聚合物先驱体转化为 SiHfBCN 无定形陶瓷,陶瓷产率为 80%。

图 10 聚合物先驱体合成路线^[35]Fig. 10 Synthetic route of polymer precursors^[35]

Wang 等^[36]通过聚合物转化陶瓷法,采用二乙烯二茂锆 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 为含锆金属源,聚甲基硅烷 PMS 为 Si 源(如图 11),将 ZrC 陶瓷引入 SiC 基体中,1 200 °C 裂解后收得 78.4% 的无定形陶瓷粉,通过 2 200 °C 高温热处理制备得到了 ZrC/SiC 超高温复相陶瓷。该方法制备的超高温复相陶瓷产率高,可对陶瓷中物相含量进行调控,具有较高的工业应用前景。然而,该方法制备得到的聚合物先驱体不具备流动性,限制了超高温陶瓷基复合材料制备方面的应用。

SiHfBCN 无定形陶瓷在惰性气氛(Ar , N_2)中热处理(热处理温度 1 300~1 700 °C)后非晶材料逐渐转化为纳米结构的超高温纳米复相陶瓷(UHTC-NCs)。在 Ar 气氛中热处理后得到物相结构为 HfC/HfB₂/SiC 的纳米复相陶瓷;在 N_2 气氛中热处理后得到物相结构为 HfN/Si₃N₄ 的纳米复相陶瓷,因此无定形陶瓷 SiHfBCN 转化为超高温纳米复相陶瓷(UHTC-NCs)的过程受到热力学控制,从而为纳米结构超高温陶瓷材料提供了一条基于热力学的制备途径。

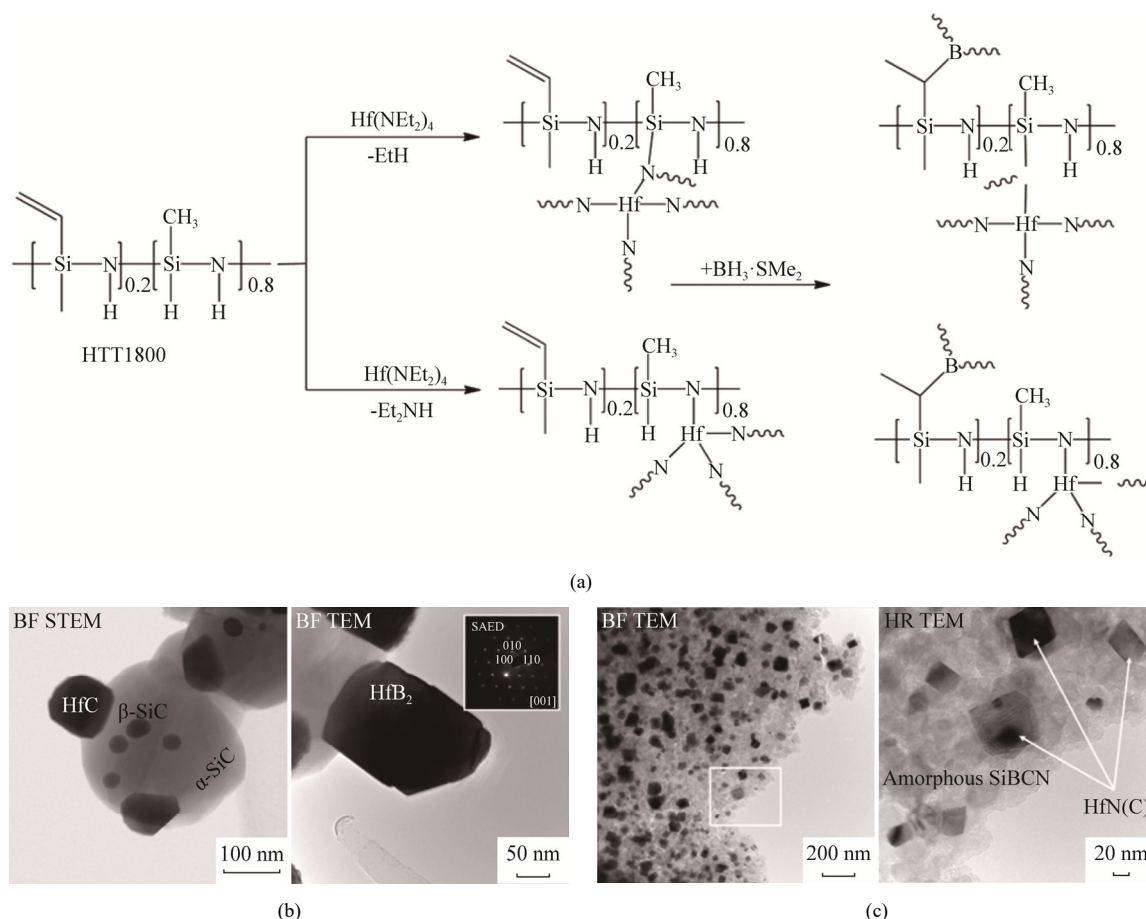


图 12 (a)含 Hf 单源聚合物先驱体的合成; (b) Ar 气氛 1700 °C 热处理后 TEM 照片; (c) N₂ 气氛热处理后 TEM 照片^[39]
 Fig. 12 (a) Synthesis of Hf-containing single source polymer precursors; (b) TEM image after heat treatment in Ar atmosphere at 1700 °C; (c) TEM image after N₂ atmosphere heat treatment^[39]

Wen 等^[40-43]通过带烯丙基的氢化聚硅碳烷与四(二甲胺基)金属络合物的反应,以单源先驱体转化法制备出了 SiC/HfC、SiC/(HfTa)C、SiC/(TiZrHfTa)C 等由单金属碳化物到多元金属碳化物的 UHTC-NCs。通过带烯丙基的氢化聚硅碳烷与四(二甲胺基)铪反应合成了一种新型的单源先驱体,转化后烧结得到致密的 SiC/HfC_xN_{1-x} 的 UHTC-NCs,原位形成的 HfC_xN_{1-x}@C 核-壳微观结构表现出优异的吸波特性;然后基于钽元素引入对超高温陶瓷在中低温抗氧化性的有利影响,以及多元优于单金属碳化物陶瓷的研究等,通过单源先驱体转化法制备出了钽钼 2 种金属阳离子不同比例固溶的 SiC/(Hf_xTa_{1-x})的 UHTC-NCs;近期又首次通过单源先驱体法制备出了 SiC/(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ta_{0.25})C 高熵碳化物超高温陶瓷,如图 13 所示。

此外,Yu 等^[44]通过带烯丙基的氢化聚碳硅烷与五氯化钽反应合成了一种新型单源先驱体,转化制备出了陶瓷产率较高的含 TaC@C 核-壳结构的 SiC/TaC/C 的 UHTC-NCs,其合成过程中的反应途

径如图 14 所示。

3.4 聚合物转化法制备高熵陶瓷

近年来,随着“高熵”^[45]概念的提出,学者们也将这种思想应用于超高温陶瓷领域,有关高熵陶瓷制备及氧化/烧蚀性能的研究也层出不穷。尤其是通过聚合物转化法途径制备高熵陶瓷的报道日渐增多。

Du 等^[46]通过金属杂化聚合物法使用多种金属氯化物(MCl_x, M=Zr, Ti, Hf, Nb, 纯度 99.9%, 上海阿拉丁生化科技有限公司)和乙酰甲烷(C₅H₈O₂, 纯度 99.0%)作为原料,通过醇解和缩聚反应合成了聚合物先驱体,随后在 2200 °C 的氩气保护气氛下热处理制备了粒径~800 nm 的(Hf_{0.25}Nb_{0.25}Zr_{0.25}Ti_{0.25})C 高熵碳化物陶瓷,如图 15 所示。Sun 等^[47]通过类似的方法制备了含稀土金属的新型高熵碳化物,不仅拓宽了高熵陶瓷中金属阳离子的可选范围,还制备了低氧含量(0.29%)高熵陶瓷。

Wen 等^[43]通过烯丙基氢化聚碳硅烷(AHPCS)与四种过渡金属形成的四(二甲胺基)络合物反应

合成了硅基单源先驱体聚合物。并通过裂解、烧结制备了致密高熵纳米复相陶瓷 $\text{SiC}/(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{C}$ 。并研究了其在 $1200\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的抗氧化性能, 计算了抛物线氧化速率常数(K_p)值为 $10^{-2}\sim$

$10^{-3}\text{ mg}/\text{mg}^2/(\text{cm}^4\text{ h})$, 在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时氧化速率常数远低于相同方法制备的其他纳米复相陶瓷如: SiC/HfC , $\text{SiC}/(\text{Hf,Ta})\text{C}$, $\text{SiC}/(\text{Hf,Ti})\text{C}$ 和 $\text{SiC}/(\text{Ti}_{0.33}\text{Zr}_{0.33}\text{Hf}_{0.34})\text{C}$ 。

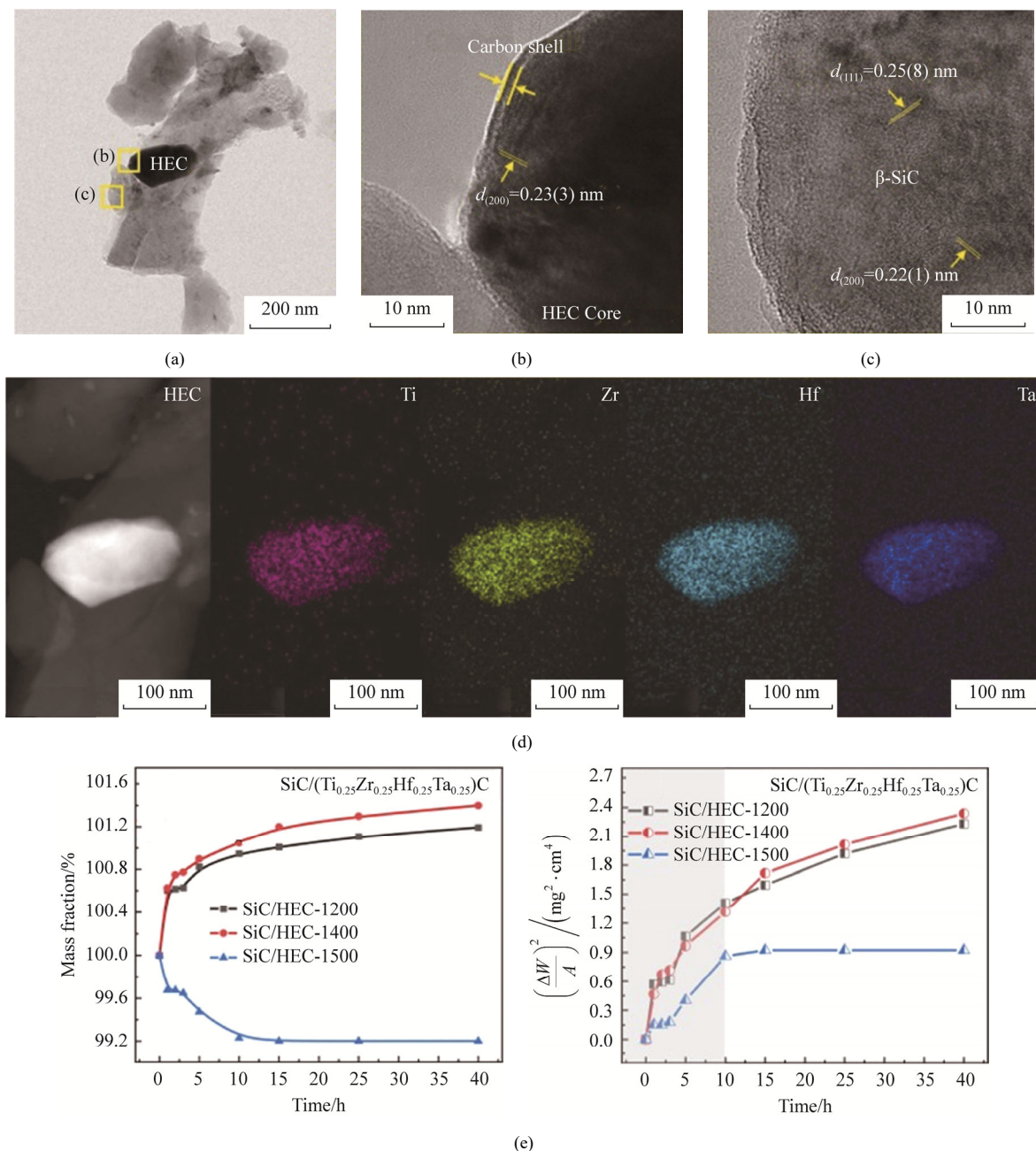


图 13 致密 $\text{SiC}/(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{C}$ 陶瓷纳米复相材料的 TEM 照片: (a) 亮场像; (点 b 和点 c) 分别是 $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{C}$ 和 $\beta\text{-SiC}$ 相的 HRTEM 照片; (d) 金属元素分布 EDS; (e) $1200\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温氧化曲线^[43]

Fig. 13 TEM images of dense monolithic $\text{SiC}/(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{C}$: (a) bright field images; (Points b and c) are HRTEM images of $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{C}$ and $\beta\text{-SiC}$ phase, respectively; (d) is the EDS mapping; (e) Isothermal oxidation curves of the dense monoliths at temperatures from 1200 to $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[43]

3.5 聚合物转化法制备复合材料

超高温陶瓷基复合材料(UHTCMCs)在作为热防护结构件时, 为满足其在苛刻环境下的服役条件,

其成分组成主要包括碳纤维或碳化硅纤维增强相超高温陶瓷基体相。在基体相中, 又主要包括了 SiC 等在烧蚀过程中形成自愈型的 SiO_2 低熔点物相, 以

及具有高熔点的第四族金属与 C、N、B 等形成的超高温陶瓷相。纤维增强的超高温陶瓷基复合材料的制备工艺主要包括: 反应熔渗(RMI)、先驱体浸渍裂解法(PIP)、化学气相渗透(CVI)、料浆法(SI)。使用聚合物先驱体转化陶瓷制备复合材料, 制备工艺为先驱体浸渍裂解法(PIP), 表 1 为该工艺制备的 UHTCMCs 的性能特征, 该工艺具有对复合材料最终物相进行分子设计和裂解温度低等优势。此外, 先驱体需具备较高陶瓷产率以及优异的溶解性和稳定性。

目前, Si 源主要来自于聚碳硅烷、聚硅氮烷、聚硅氧烷、聚硼硅氮烷等。Li 等^[68]采用 ZrC 先驱体(PZC, 中国科学院过程工程研究所)和聚碳硅烷(PCS)以 3:1 的体积比混合, 在超声搅拌下分散在二甲苯中, 形成均匀先驱体浸渍液, 结合先驱体浸渍裂解(PIP)工艺, 经过 8 个周期的浸渍裂解, 获得密度为 2.20 g/cm^3 , 孔隙率为 8% 的 $\text{C}_f/\text{ZrC-SiC}$ 复合材料, 该复合材料的抗弯强度为 376 MPa, 表现为假塑性断裂。

Zhang 等^[69]采用含锆聚合物(陶瓷产率约 33%)和聚碳硅烷(购自国防科技大学, 陶瓷产率约 64%)与二甲苯溶解制得浸渍液, 得到了密度孔隙率分别为 1.98 g/cm^3 和 13.02% 的复合材料。

Qian 等^[70]以聚碳硅烷为 Si 源混合了 2 种分别

含有 Zr、B 的聚合物, 充分溶解至二甲苯中后将多孔 C/C 复合材料在真空(About 100 Pa)条件下浸渍 2 h, 再将其在 1500°C 裂解 2 h, 重复 16 PIP 周期, 得到了密度为 2.06 g/cm^3 , 孔隙率为 9.6% 的 $\text{C/C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ 复合材料。该复合材料与 C/C 或 C/C-SiC 制动材料相比具有更好的性能。

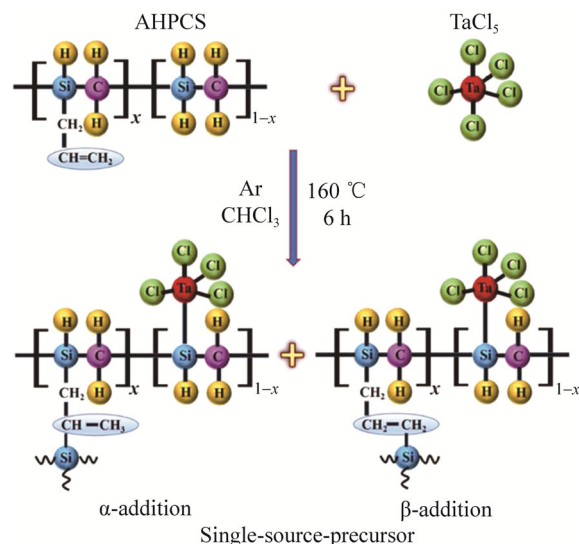


图 14 SiC/TaC/C 纳米复相超高温陶瓷先驱体合成过程中的反应途径^[44]

Fig. 14 Reaction pathways in the synthesis of SiC/TaC/C nano-complex ultra-high temperature ceramic precursors^[44]

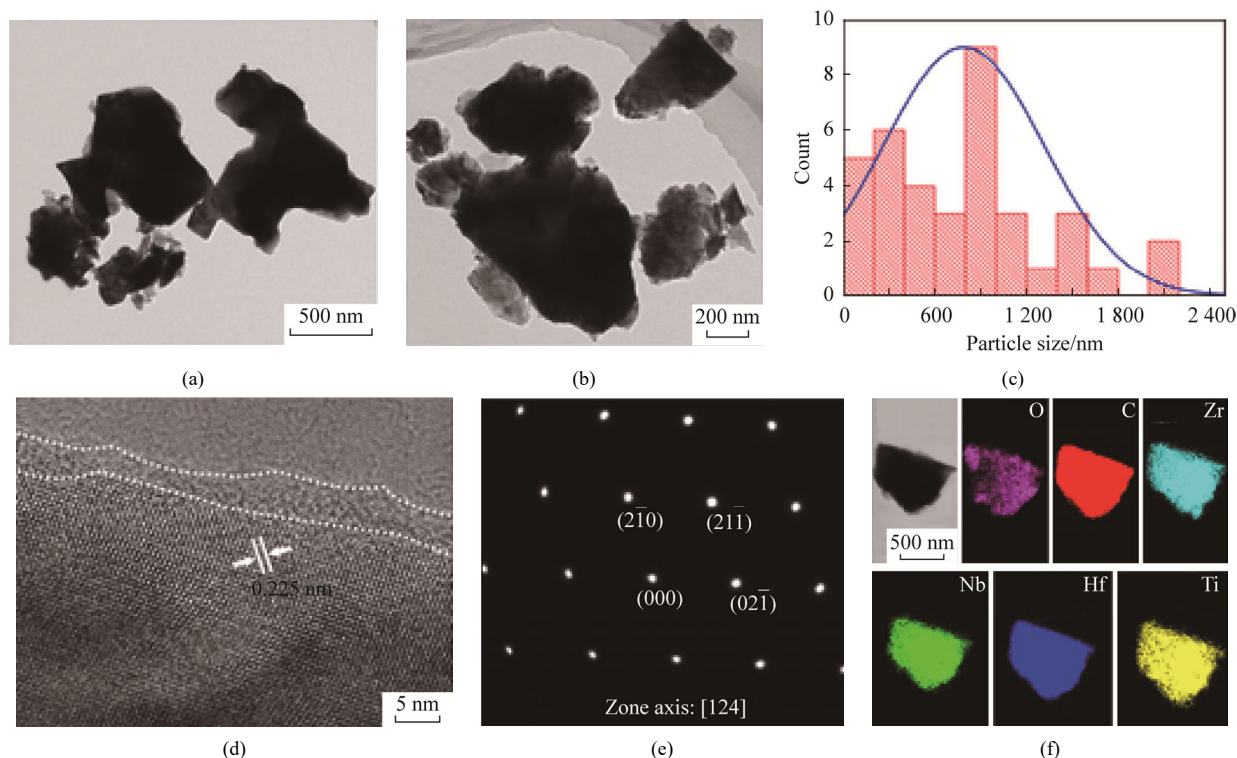


图 15 (a)和(b) TEM; (c)粒径直方图; (d) HRTEM; (e) SAED; (f) STEM 及相应 EDS^[43]

Fig. 15 (a) and (b) TEM; (c) Histogram of the particle sizes; (d) HRTEM; (e) SAED; (f) STEM and the corresponding EDS^[43]

表 1 PIP 制备的超高温陶瓷基复合材料典型特征
Table 1 Typical properties of UHTCMCs fabricated by PIP

Material	PIP cycles	Density/ (g·cm ⁻³)	Open porosity/ %	Flexural Strength/ MPa	Elastic Modulus/ GPa	Ablation method	Temperature/ ℃	Ablation Time/s	Heat flux/ (MW·m ⁻²)	Ablation rate	Reference
2D-C/C–ZrC–SiC	/	2.21	16.2	/	/	Plasma torch	2 200	300	/	1.77 mg/s 0.55 μm/s	[48]
3D-C/C–ZrC–SiC	/	2.42	6.7	/	/	OAT	2 150	60	/	0.44 mg/s/cm ² 8 ± 0.5 μm/s	[49]
C/C–ZrC–SiC	/	3.10	7.38	225±17	24.4±1.7	/	/	/	/	/	[50]
2D-C/C–ZrC	13	2.12	28.3	110.7±7.5	/	OAT	2 200	120	2.38	–0.016 mg/s –1.23 μm/s	[51]
2D-C/C–ZrC	13	2.12	28.3	110.7±7.5	/	OAT	2 500	120	4.18	–0.011 mg/s –6.59 μm/s	[51]
3D-C/C–ZrC	12	2.06	19.4	146±9	17.6±2.3	OAT	About 2 450	60	4.18	15.0 μm/s	[52]
3D-C/C–ZrC	14–20	1.90	12.4	232±23	51.4±2.3	OAT	2 468	60	4.18	8.7±0.2 mg/s 21.0 μm/s	[53]
3D-C/C–ZrC	6	1.95±0.01	39.5±4.5	116±24	19.1±2.8	OAT	2 548	30	4.2	13.5 mg/s 46 μm/s	[54]
3D-C/C–ZrC–SiC	6	2.43±0.05	9.4±0.8	281±48	41.4±10.6	OAT	2 420	30	4.2	8.2 mg/s 44.3 μm/s	[54]
3D-C/C–ZrC–ZrC	6	2.39±0.04	11.5±1.6	248±27	38.4±5.5	OAT	2 436	30	4.2	8.3 mg/s 39.7 μm/s	[54]
3D-C/C–ZrC–ZrB ₂	6	2.36±0.01	11.8±1.4	290±21	43.5±7.7	OAT	2 411	30	4.2	7.5 mg/s 24.7 μm/s	[54]
2D-C/C–ZrC–SiC	11	1.96	14.90	130.33	/	OAT	2 427	120	4.2	–0.004 mg/s 1.02 μm/s	[55]
2.5D-C/C–ZrC–SiC	11	2.24	18.52	201±20	18±1	OAT	2 400	120	4.18	0.019 mg/s 12 μm/s	[56]
C/C–ZrC–SiC	10	1.91	9.6	/	/	Plasma torch	2 300	60	/	0.078 mg/s 14.20 μm/s	[57]
C/C–ZrC–SiC	10	1.98	/	/	/	Plasma torch	2 615	180	/	0.017 mg/s 0.194 μm/s	[58]
2D-C/C–SiC–ZrB ₂	8	2.09	/	/	/	OAT	3 000 (Flame)	120	4.2	0.348 mg/s/cm ² 12.74 μm/s	[59]
3D-C/C–SiC–ZrC–ZrB ₂	/	2.0	/	/	/	Plasma torch	2 300	120	/	–0.13 mg/s 0.04 μm/s	[60]
C/C–ZrC–ZrB ₂	/	1.89	/	/	/	OAT	3 000 (Flame)	60	4.18	About 0.32 mg/s/cm ² About 9.6 μm/s	[61]
2D-C/C–HfC	13	2.01	/	132.1	/	Plasma torch	2 300	240	/	0.55 mg/s/cm ² 5.31 μm/s	[62]
2D-C/C–SiC–HfC	/	2.38	/	/	/	OAT	2 510	60	4.18	0.502 g/s/cm ² 1.06 μm/s	[63]
3D4d-C/C–SiC–HfC	/	2.48	12.8	386.2±50	52.3±4.6	OAT	About 3 000 (Flame)	60	/	0.51 mg/s/cm ² 6 μm/s	[64]
2D-C/C–SiC–HfC	14	3.96	/	/	/	Plasma torch	2 200	300	/	0.0138 g/s 1.54 μm/s	[65]
2D-C/C–SiC–HfC–HfB ₂	14	3.58	/	/	/	Plasma torch	2 200	300	/	0.0014 mg/s 0.40 μm/s	[65]
2.5D-C/C–SiC–HfB ₂	10	1.94–2.03	/	115.25	/	OAT	2 603	60	4.18	3.6 mg/s 22.9 μm/s	[66]
2.5D-C/C–SiC–HfB ₂	10	1.94–2.03	/	115.25	/	OAT	2 466	60	2.38	2.1 mg/s 14.7 μm/s	[66]
C/C–SiC–ZrC–HfC	/	2.38	11.07	/	/	OAT	About 2 400	120	2.38	–0.151 mg/s/cm ² 0.225 μm/s	[67]

OAT stands for oxygen acetylene torch; PIP stands for precursor impregnation pyrolysis.

Fu 等^[71]采用密度为 1.0 g/cm^3 的 C/C 复合材料作为增强体, 聚碳硅烷为 SiC 的先驱体, 以及 HfC-TaC 和 ZrC 先驱体。将以上 3 种为聚合物先驱体按照一定比例混合后溶解于二甲苯中得到均匀浸渍液, 将多孔 C/C 复合材料在真空条件下浸渍 1 h, 之后在 80°C 干燥去除有机溶剂后进行裂解得到 C/C-SiC-(Hf-Ta-Zr)C 复合材料, 该复合材料表现出优异的力学性能和抗烧蚀性能, 其抗弯强度为 $(280.71 \pm 7.52) \text{ MPa}$, 弯曲模量为 $(38.92 \pm 3.62) \text{ MPa}$, 质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 0.328 mg/s 、 $-0.067 \mu\text{m/s}$ 。

4 聚合物转化超高温陶瓷的常用表征

研究聚合物裂解过程对聚合物先驱体的分子调控以及裂解后超高温陶瓷的成分设计具有重要意义。现阶段研究中, 主要采用 Fourier 变换红外光谱分析 (FTIR)、核磁共振 (MAS NMR)、热重-质谱分析 (TG-MS) 以及 Raman 光谱等。同时还发展了三联同步热分析技术 (TG-MS-FTIR) 可原位观测到先驱体裂解过程中实时的小分子产物及化学键结构信息。

4.1 Fourier 变换红外光谱分析 (FTIR)

FTIR 分析主要采用了连续波长光源, 样品在红外光源照射下其偶极矩发生变化并吸收相应波段红外光谱, 结合 Fourier 变化从而将这种干涉图转换为光谱图。该表征手段可直观分析出聚合物中分子的成键信息。Yuan 等^[39]通过 FTIR 红外光谱分析研究了聚氮硅烷 (PSZ) 与四(二乙胺基) 铪 ($\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$)、硼烷二甲硫醚 ($\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$) 反应后的成键信息, 如图 16 所示。N—H、Si—H 基团相关吸收带强度降低, 表明 PSZ 与 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 的反应发生在 PSZ 的 N—H 和 Si—H 基团上, 而乙烯基团吸收带强度未受影响, 从而证明该反应在乙烯基上并未发生。

4.2 核磁共振 (MAS NMR)

核磁共振主要是分析聚合物中 ^1H 、 ^{13}C 和 ^{29}Si NMR 等化学位移和峰值积分变化等来反应先驱体合成或裂解过程中的结构变化^[74-75]。Wen 等^[74]利用四(二甲胺基) 铪 (TDMAH) 和带烯丙基的聚硅碳烷 (SMP10) 合成单源先驱体。通过 MAS NMR 分析 200°C 到 600°C 的裂解过程中 ^{13}C 和 ^{29}Si 的化学位移, 如图 17 所示, CSiH_3 与 SiC_2H_2 峰值逐渐减小然后消失; SiC_3H 峰值减小并且化学位置向右偏移; 最后产生了 SiC_4 , 这是由于 Si—H/Si—H 脱氢耦合而出现。

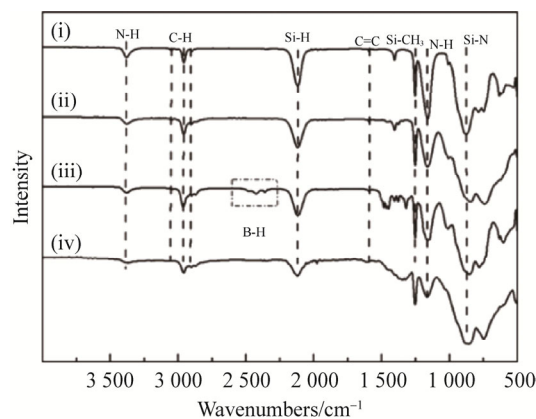


图 16 FTIR: (i) PSZ 改性前; (ii) $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 改性 PSZ; (iii) $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4/\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ 改性 PSZ; (iv) $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4/\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ 改性 PSZ 后 200°C ^[39]

Fig. 16 FTIR spectra of PSZ (i), $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ -modified PSZ (ii), and PSZ modified with $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4/\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (iii), as well as PSZ modified with $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4/\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ and cross-linked at 200°C (iv)^[39]

4.3 热重-质谱分析 (TG-MS)

TG 曲线表示在程序控制的温度下测量样品的质量随时间或温度的变化, 此外, 对 TG 曲线进行一阶导数处理得到微商热重分析曲线 (DTG), DTG 曲线能够反映出样品失重的速率与其对应温度之间的关系, 能够较好辨识出当质量损失非常小时的变化, 弥补 TG 曲线的不足^[72]。Feng 等^[76]采用 PSZ 与四(二甲胺基) 铪 ($\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$) 和二甲基硫醚络合物 ($\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$) 反应制备了单源先驱体聚合物。分析了聚合物转化陶瓷过程中的 TG-MS, 如图 18a 所示, 较为直观得到陶瓷化过程中每个阶段发生的质量变化。裂解过程包括了 3 个阶段: 第 1 个质量变化阶段为从室温到 300°C , 质量损失为 4.5%, 该阶段的主要原因为低聚物的挥发; 第 2 个质量变化阶段发生在 $300 \sim 800^\circ\text{C}$, 质量损失约为 17%, 此过程为聚合物的主要裂解过程, 在整个过程中均有 H_2 的释放 (图 18b), 该过程归因于脱氢偶联反应或烃取代基的分解。从 $350 \sim 750^\circ\text{C}$ 检测到 CH_4 的大量释放 (图 18c), 主要基于 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 和 $=\text{N}-\text{H}$ 之间反应后的重排过程。在 $350 \sim 600^\circ\text{C}$, 释放出的挥发物为乙烷 (质荷比 $m/z=25 \sim 30$) 或胺片段 (质荷比 $m/z=29, 30, 41 \sim 43$), 如图 18d 和图 18e 是由于 $=\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $=\text{N}-\text{H}$ 之间的反应而产生的, $=\text{Si}-\text{N}=\text{}$ 和 $=\text{Zr}-\text{N}=\text{}$ 基团之间的转化过程也伴随着乙烷和胺片段的释放。

4.4 Raman 光谱

Raman 光谱分析是通过对与入射光频率存在差异的散射光谱的分析, 得到分子振动和转动等信息,

从而可以对分子结构进行研究, 提供样品的化学结构、相和形态、结晶度以及分子相互作用等信息。聚合物转化陶瓷(PDCs)^[77]内的自由碳影响其高温性能, 如结晶和抗氧化性。因此, 了解 PDCs 中自由碳的演变非常重要。在聚合物转换超高温陶瓷的研究中, Raman 光谱主要用于分析聚合物裂解过程中自由碳的结构演变^[78]。Wen 等通过 Raman 光谱研究了不同温度下合成的 PDCs 陶瓷中演变, 如图 19 所示。一阶 Raman 光谱中自由碳分别在大约 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 具有 D、G 峰。D 峰是由于自由碳中局部缺陷的激光散射引起的面外振动引起的, 而 G 峰是表明了自由碳结构中 sp^2 键合碳的切向拉伸从而引起 sp^2 键合碳原子的面内振动, 其通常出现在高取向多晶石墨(HOPG)或单晶石墨上。此外, 在一些 PDCs Raman 光谱中同时还存在由缺陷引起的 D'峰。由于共振效应, D 和 D'峰相对强度会随着激发源波长(λ)增加而增强。D 峰主要是由大量小石墨晶体组成的多晶石墨烯层边缘的碳原子引起的, 而 D'峰则是类似于 G 带的晶格振动, 但涉及石墨晶体表面的

石墨烯层。此外, G', D+G 和 2D'带有时会出现在 PDCs 的二阶 Raman 光谱中, 分别在 $2\,700$, $2\,945\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,245\text{ cm}^{-1}$ 附近。二阶 Raman 光谱中所有分析的峰都可归因于已知晶格振动模式的映射和组合。因此, G'峰(也称为 2D 峰)是 D 带的映射, 其通常在无缺陷石墨样品中发现, G'带的形状提供了关于石墨烯层的堆叠厚度的信息。D+G 峰可以看作 G 和 D 的组合, 表示紊乱的石墨结构, 2D'峰是 D'峰的映射。上述峰的强度、位置和宽度根据陶瓷的结构组织和使用的激发能量的变化而存在很大差异。

4.5 微观结构表征

PDCs 的微观结构表征主要包括了扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等。其中, SEM 用于分析陶瓷块体的微观形貌, 元素分布等。然而, 由于一些 PDCs 中物相组成包含了纳米陶瓷相。因此多利用 TEM 分析 PDCs 中的微观结构和元素分布。如图 20 所示^[79], 通过 TEM 分析能够直观得出 $\beta\text{-SiC}$ 和 $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ 2 种物相的分布信息, 结合选区电子衍射(SAED)分析, 可标定出物相的晶体结构参数。

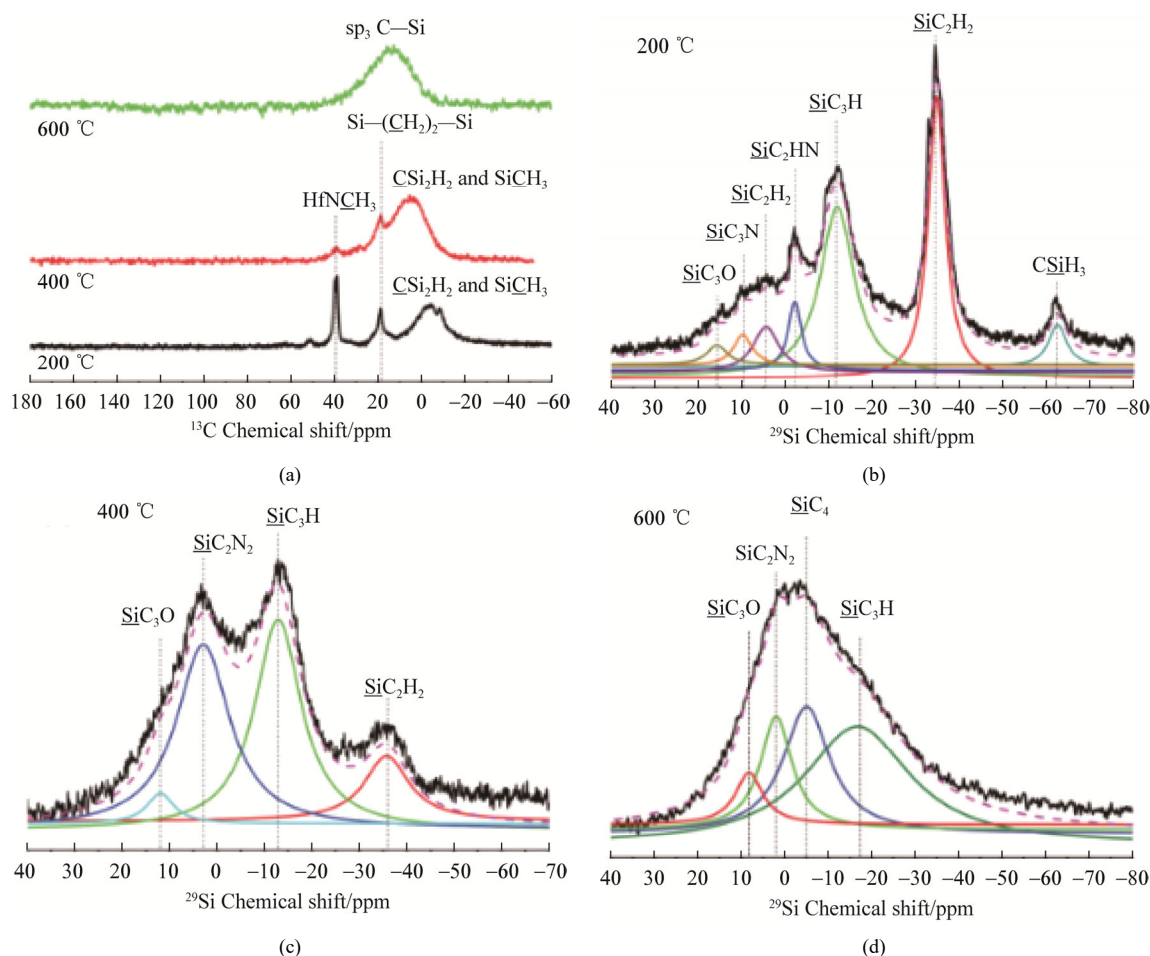
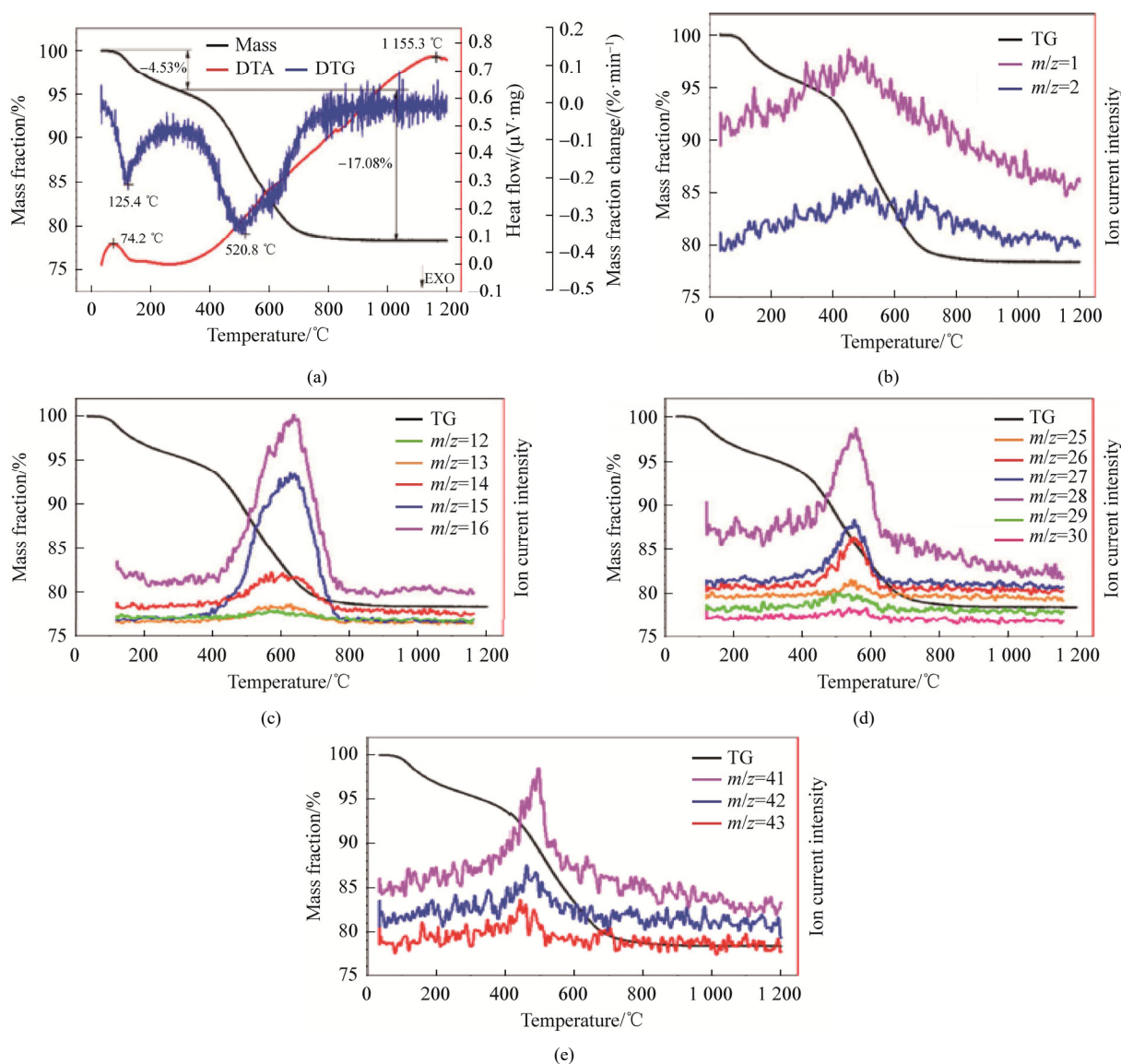
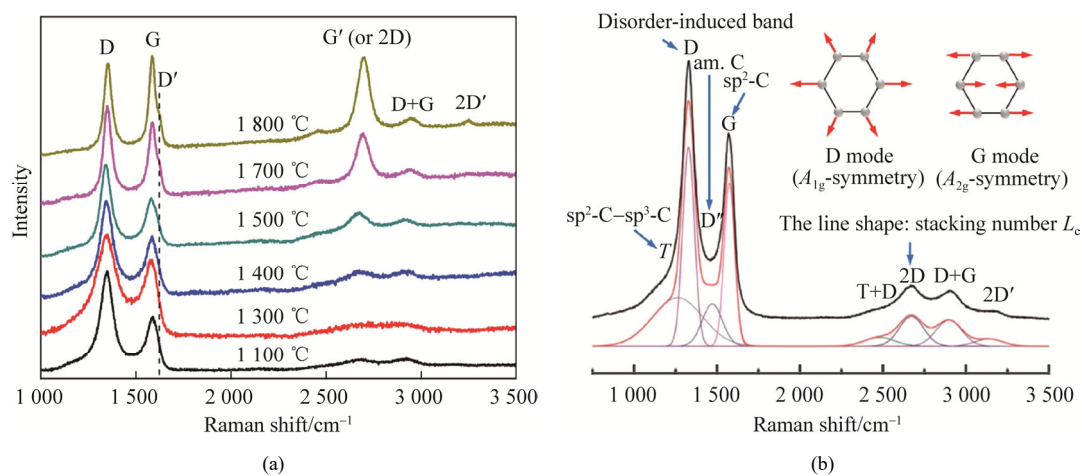


图 17 Hf-SMP10_200、Hf-SMP10_400 和 Hf-SMP10_600 的(a) ^{13}C 谱和(b-d) ^{29}Si MAS NMR 谱^[74]
Fig. 17 (a) ^{13}C and (b-d) ^{29}Si MAS NMR spectra of Hf-SMP10_200, Hf-SMP10_400 and Hf-SMP10_600^[74]

图 18 聚合物转化陶瓷过程的(a)热重分析和(b-e)原位气质分析^[76]Fig. 18 Thermogravimetric analysis (a) and *in-situ* gas chromatography-mass spectrometry (b-e) of polymer conversion to ceramics^[76]图 19 (a) PDCs 中自由碳演变随温度演变的 Raman 光谱(b)不同峰及其定义^[78]Fig. 19 Raman features of free carbon phase evolution in PDCs as a function of heating temperatures (a) and the characteristic carbon Raman modes and their definition (b)^[78]

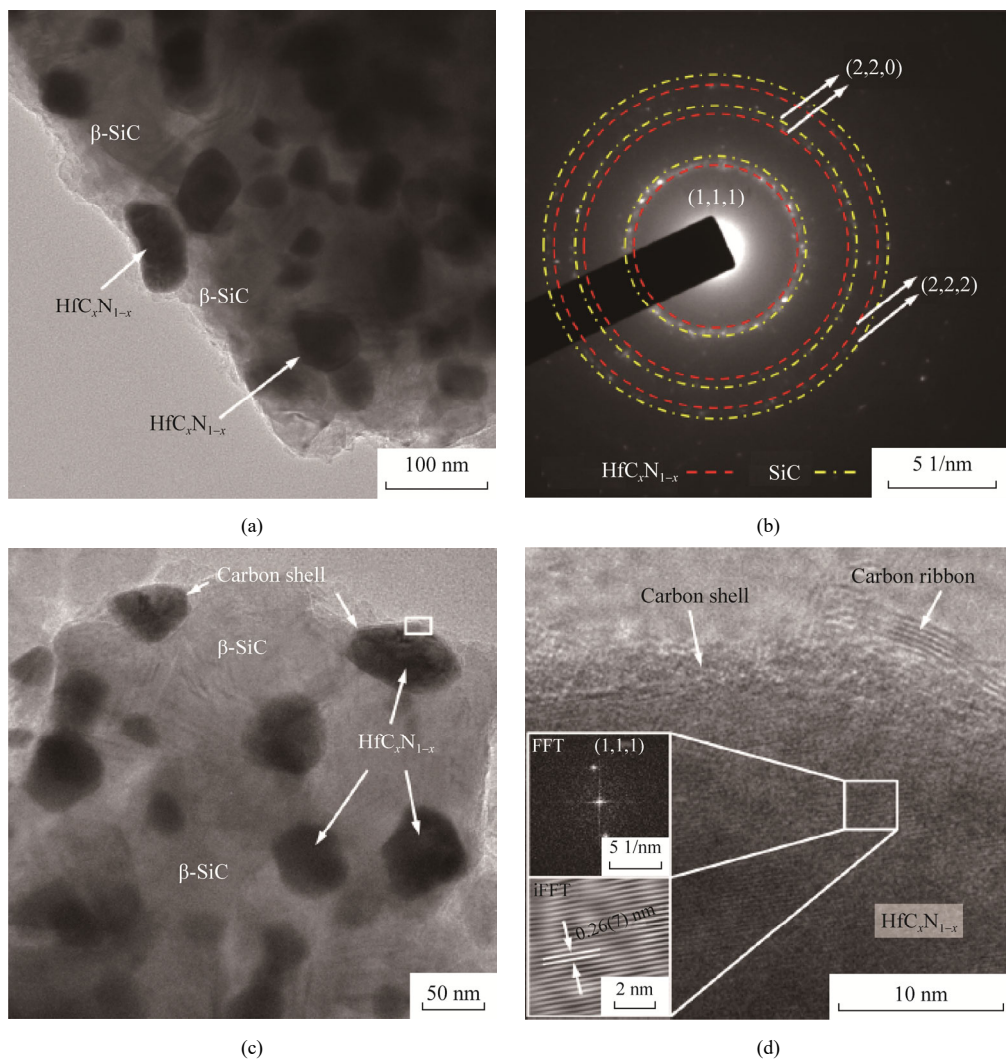


图 20 PDCs 的 TEM 分析: (a) (c) 亮场相; (b) 选区电子衍射 SAED; (d) 高分辨透射照片^[79]

Fig. 20 TEM analysis of PDCs: (a) (c) bright field, (b) selected area electron diffraction image (SAED), (d) high-resolution image^[79]

5 聚合物转化超高温陶瓷及复合材料的材料性能

聚合物转化超高温陶瓷是在较低的裂解温度下, 聚合物转化陶瓷为非晶态, 而后在更高的热处理温度下, 聚合物转化陶瓷逐渐结晶, 通过工艺调控, 可以得到晶态的单相和复相纳米陶瓷, 使其具备优异的抗氧化性能、烧蚀性能和力学性能。聚合物转化陶瓷在高温下结构是逐步演变的, 利用这一特点, 可以实现对陶瓷纳米颗粒的结构和分布进行设计, 有效改善其机械性能(提高强度、模量和硬度等^[80])。

5.1 高温稳定性

传统的 SiC 材料在高温环境中有很好的强度和热稳定性, 但 Si_3N_4 在 1 400 °C 以上通常分解为 Si

和 N_2 , 分解导致挥发和质量损失限制了材料在高温环境中的应用^[81]。而利用聚合物先驱体法制备的 Si_3N_4 陶瓷可以在 1 000~1 800 °C 温度范围内保持非晶态, 结构稳定, 挥发和失重极少, 高温稳定性突出。

Riedel 等^[82–84]研究了 PDCs 制备的 SiCN 陶瓷在高温热处理后仍然能保持无定形态, 基体中碳含量将会对陶瓷结晶造成影响, 无定形陶瓷结构嵌入连续石墨层中, 使得陶瓷结晶受到抑制。此外, 连续石墨层结构对氮原子向外扩散也起到抑制作用。在加入 B 原子后: 一方面 Si—N 键反应活化能增加, 使得 Si—N 键不易与 C 反应形成 SiC 和 N_2 ; 另一方面 B 还降低了体系内碳和氮的自扩散系数, 从而使得无定形态可持续到约 2 000 °C。

5.2 抗氧化性能

有氧环境下, SiC、 Si_3N_4 与氧反应生成具有自

愈性 SiO_2 氧化层, 该氧化层能有效阻止氧原子扩散, 对陶瓷内部起到保护。单相过渡金属形成的陶瓷材料, 具有优异的高温温度性, 其熔点高于 2000°C 。然而, 在有氧环境下, 该陶瓷将会快速氧化形成疏松多孔氧化物层, 从而难以对陶瓷材料内部起到保护作用。

目前, 研究者已对硅基聚合物转化陶瓷的氧化行为进行了探索(如 SiC 、 SiCN 、 SiBCN 、 SiHfCN 、 SiHfBCN 等)。Reidel 等^[85]发现 SiCN 陶瓷氧化后形成的 SiO_2 保护层对 N、O 原子的扩散均具有抑制作用, 在 $900\sim 1400^\circ\text{C}$ 内 O 原子扩散系数大约为

$10^{-11}\sim 10^{-16}\text{ cm}^2/\text{s}$ ^[86]。Yuan 等^[87]研究了聚硅氮烷(HTT1800)与四(二乙胺基)铪($\text{Hf}(\text{N}(\text{Et})_2)_4$)反应得到的 SiHfBCN 陶瓷块体在 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ 的氧化行为, 该陶瓷表现为抛物线氧化(如图 21), 在 1400°C 时陶瓷块体的抛物线氧化速率常数(K_p)为 $2.3\times 10^{-1}\text{ mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$ 。对在不同温度下氧化后表面的氧化层进行分析, 氧化温度低于 1300°C , 形成了由硼硅酸盐、 $\beta\text{-SiO}_2$ 、 $m\text{-HfO}_2$ 和 $t\text{-HfO}_2$ 组成的连续氧化层, 该氧化层限制了氧的扩散。氧化温度高于 1300°C , 氧化物产物蒸发问题增加, 使氧化层中形成大量孔隙。

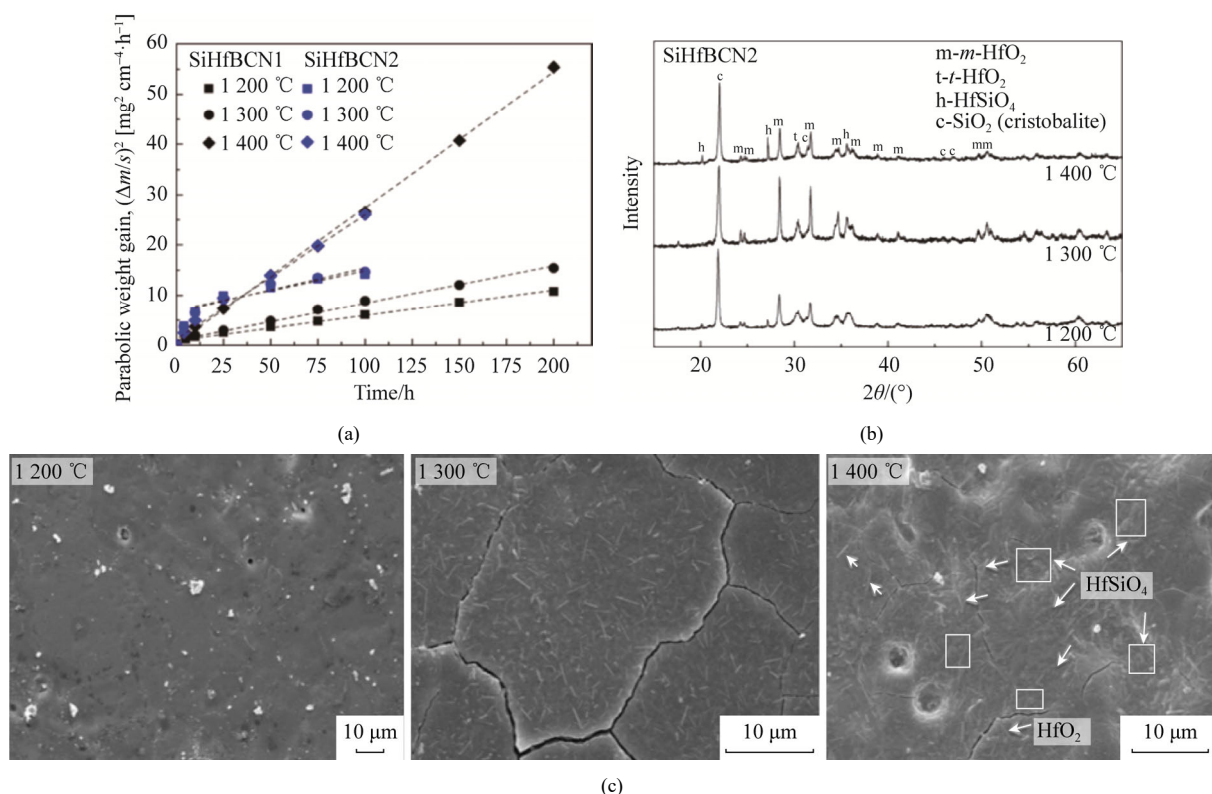


图 21 (a) SiHfBCN 的氧化抛物线; (b) SiHfBCN2 陶瓷氧化表面 XRD 谱; (c) SiHfBCN2 陶瓷氧化表面 SEM 照片^[87]
Fig. 21 (a) Oxidation parabola of SiHfBCN ; (b) XRD pattern of SiHfBCN2 ceramic oxidation surface; (c) SEM image of SiHfBCN2 ceramic oxidation surface^[87]

5.3 烧蚀性能

抗烧蚀性能是超高温陶瓷材料在超高温条件下作为热结构组分应用的最重要性能之一, 烧蚀性能通常采用线烧蚀率和质量烧蚀率进行评估。聚合物转化超高温陶瓷具有较强的分子可设计性, 因此, 能够对超高温陶瓷的物相结构进行设计: 一方面可以加入多种金属阳离子制备高熵陶瓷和引入第二相实现不同温度段的抗烧蚀性; 另一方面可以结合 PIP 工艺制备 UHTCMCs。

SiC 短纤维增强聚合物转化陶瓷 SiBCN 在氧乙

炔焰烧蚀后表现出优异的烧蚀性能, 烧蚀温度为 2200°C , 时间 10 s , 其线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.0439 mm/s 和 $0.0191\text{ mg}/(\text{mm}^2\cdot\text{s})$ 。在烧蚀过程的初始阶段, 样品表面温度相对较低, 主要发生 SiC 纤维和 SiBCN 基体的氧化, SiO_2 和硼硅酸盐等形成, 且 $\text{SiO}(\text{g})$ 和 B_2O_3 气体发生挥发。随着样品烧蚀表面温度升高, SiO_2 熔融为液体, 均匀的覆盖于烧蚀样品表面, 填充由气体挥发造成的孔隙。在烧蚀的最后阶段, 液态 SiO_2 逐渐被剥离烧蚀样品表面, 从而使得样品发生严重化学侵蚀和机械冲刷, 在高

速气流冲刷下, 烧蚀样品中心区形成了烧蚀坑^[88], 如图 22 所示。

Fu 等^[71]通过 PIP 工艺在 C/C—(Hf—Ta—Zr)C 复合材料的基础上, 引入了 SiC 相, SiC 的掺入有助于增加基体的密度, 从而减少内部缺陷的发生。在烧蚀过程中, 一方面 SiC 氧化后产生的 SiO₂ 蒸发过

程中吸收大量热量, 降低复合材料表面温度; 另一方面, 熔化的 SiO₂ 具有修复氧化层裂缝和气孔等缺陷的能力。这种愈合效应有助于增强 Hf—Ta—Zr—O 多相氧化物对基体的粘附力, 使材料表现出的优异的抗烧蚀性, 其质量和线性烧蚀速率分别仅为 0.328 mg/s 和 -0.067 μm/s。

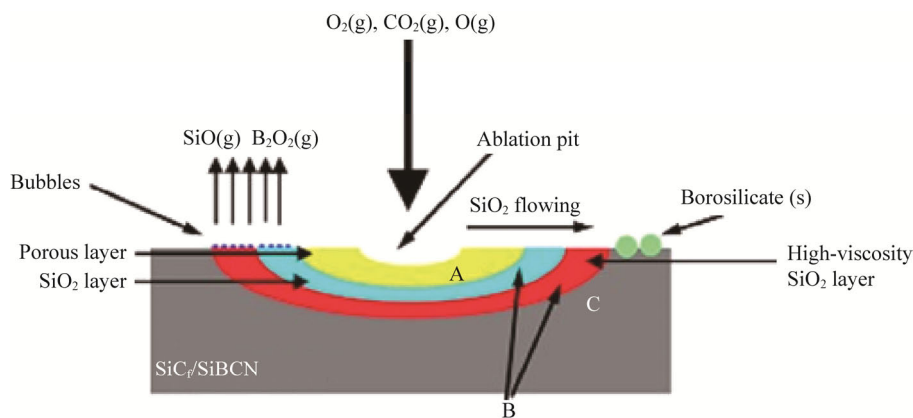


图 22 SiC/SiBCN 烧蚀示意图^[88]

Fig. 22 SiC/SiBCN ablation schematic diagram^[88]

5.4 力学性能

PDCs 的力学性能主要取决于微观结构和相组成^[89]。为了制备完全致密的陶瓷块体, 通过放电等离子烧结 (SPS)^[90]、热压烧结 (HP)^[91] 等成型技术对热解后陶瓷粉末进行致密化。聚合物先驱体到无定形陶瓷的转化过程中, 随着裂解温度增加, Si—H、C—H 键断裂充分实现脱氢, 从而得到了更多的 Si—C 键, 其硬度、弹性模量也随之增加^[92]。无定形陶瓷的结晶过程, 主要是化学键重排引起相分离并最终导致纳米晶核形成和晶体长大, 聚合物转化陶瓷法制备的超高温陶瓷在高温热处理后生成的纳米晶可以稳定存在, 从而实现纳米 (复相) 陶瓷的制备。研究发现, 材料内晶粒尺寸大小对材料力学性能起到重要作用, 纳米晶可以起到细晶强化的作用, 提高材料的强度和韧性。

Kodama 等^[64]利用聚碳硅烷制备了碳化硅陶瓷, 晶粒尺寸为 0.2~1.4 μm 范围内, 相比于较大晶粒的 SiC 陶瓷, 该陶瓷材料宏观断裂韧性达到 5.1 MPa·m^{1/2}, 提高了约 70%。Colombo 等^[89]通过热压烧结制备了 Si₃N₄/SiC 纳米复相陶瓷, 与传统单相 Si₃N₄ 和 SiC 相比, 该纳米复相陶瓷力学性能显著增加。纳米 SiC 陶瓷颗粒促使 Si₃N₄ 晶粒呈定向均匀生长, 使得材料在破坏过程中起到偏转裂纹的作用^[93]。He 等^[94]采用聚合物转化陶瓷法^[95]和放电等离子烧结法制备了 ZrB₂—SiC 复相陶瓷, 其 Vickers

硬度为 17.54 GPa, 断裂韧性为 5.65 MPa·m^{1/2}。Feng 等^[96]通过聚合物转化法结合热压烧结制备了 ZrB₂ 颗粒增强 SiZrCN 陶瓷, 硬度为 14.2 GPa。Wen 等^[90]采用单源先驱体合成了致密的 SiC/HfC_xN_{1-x}/C 陶瓷纳米复相材料, HfC_xN_{1-x} 颗粒外层由碳层覆盖形成了“核壳结构”, 该结构具有优异的力学性能, 其纳米硬度、杨氏模量抗弯强度分别为 (29±4) GPa、(381±29) GPa 和 (320±25) MPa。此外, 该核壳纳米颗粒与石墨碳带相连, 同时具备了优异的电磁屏蔽性能。此方法为制备出优异的电磁屏蔽和机械性能相结合的材料提供了新的思路。

6 结束语

超高温聚合物先驱体可用于制备超高温热防护涂料、超高温粘结剂和超高温陶瓷纤维等新的应用领域, 在未来将会有极为广泛的应用前景。

聚合物先驱体陶瓷重点研究聚合物先驱体的合成、陶瓷微观结构调控以及材料结构与性能之间的科学关联, 以实现陶瓷材料的高效设计和可控制备。聚合物转化超高温陶瓷及其复合材料的合成与制备工艺已取得了重要进展, 材料综合性能相较于其他方法具备一定的优势, 并在陶瓷纤维、陶瓷基复合材料等领域得到了应用。聚合物先驱体陶瓷领域的知识构筑需要完善, 对聚合物先驱体的结构表征、结晶相的物相成分/结构的表征需要进一步研究。

此外, 目前商业化的超高温先驱体主要是含氧体系, 该体系在碳热还原过程造成了超高温陶瓷产率较低, 孔隙, 裂纹较多, 使得制备超高温陶瓷基复合材料时 PIP 次数过多, 致密化时间长且力学性能不佳。因此, 发展无氧超高温陶瓷先驱体是未来重要的发展方向之一。研究表明, 多元复相超高温陶瓷材料表现出更加优异的力学性能、高温稳定性和抗烧蚀氧化性能, 多元化和多相化将会是未来聚合物转化超高温陶瓷发展的重要方向。因此, 发展可以实现多元超高温复相陶瓷的先驱体也是重要发展方向之一。

参考文献:

- [1] 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.
CHEN Xiaowu, DONG Shaoming, NI Dewei, et al. Mater China, 2019, 38(9): 843–854.
- [2] IONESCU E, BERNARD S, LUCAS R, et al. Polymer-derived ultra-high temperature ceramics (UHTCs) and related materials[J]. Adv Eng Mater, 2019, 21(8): 190–202.
- [3] SQUIRE T H, MARSCHALL J. Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2010, 30(11): 2239–2251.
- [4] 祝国梁, 罗桦, 贺戡, 等. 镍基高温合金增材制造研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52 (02): 1–15.
- [5] RAO N. Materials for gas turbines—An overview[J]. Advances in Gas Turbine Technology, 2011, 23(6): 378–385.
- [6] REED R C. The superalloys: fundamentals and applications[M]. London: Cambridge University Press, 2006: 124–136.
- [7] SPEAR K, WUCHINA E, WACHSMAN E D. High temperature materials[J]. Electrochem Soc Interface, 2006, 15(1): 48–51.
- [8] WUCHINA E, OPILA E, OPEKA M, et al. UHTCs: Ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications[J]. Electrochem Soc Interface, 2007, 16(4): 30–36.
- [9] OPEKA M M, TALMY I G, ZAYKOSKI J A. Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience[J]. J Mater Sci, 2004, 39(19): 5887–5904.
- [10] AINGER F H J. The Preparation of Phosphorus-Nitrogen Compounds as Non-Porous Solids[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 1960, D-13187(71): 653–653.
- [11] FRITZ G, RAABE B. Bildung siliciumorganischer verbindungen. V. die thermische zersetzung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ [J]. Zeitschrift Anorg Allge Chemie, 1956, 286(3/4): 149–167.
- [12] YAJIMA S, HASEGAWA Y, OKAMURA K, et al. Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor[J]. Nature, 1978, 273: 525–527.
- [13] 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]. Corros Sci, 2018, 145: 191–198.
- [14] ZHAO L Y, JIA D C, DUAN X M, et al. Oxidation of ZrC -30vol% SiC composite in air from low to ultrahigh temperature[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(4): 947–954.
- [15] PARTHASARATHY T A, RAPP R A, OPEKA M, et al. A model for the oxidation of ZrB_2 , HfB_2 and TiB_2 [J]. Acta Mater, 2007, 55(17): 5999–6010.
- [16] CARNEY C, PAUL A, VENUGOPAL S, et al. Qualitative analysis of hafnium diboride based ultra high temperature ceramics under oxyacetylene torch testing at temperatures above 2100°C[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(5): 1045–1051.
- [17] 蔡飞燕, 倪德伟, 董绍明. 高熵碳化物超高温陶瓷的研究进展及展望[J]. 无机材料学报, 2024: 1–20.
- [18] 刘亚科, 张雪婷, 刘斌, 等. 超高温碳化物和硼化物陶瓷及碳纤维增强超高温陶瓷的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(增刊 2): 155–161.
LIU Yake, ZHANG Xueting, LIU Bin, et al. Mater Rep, 2023, 37(Suppl 2): 155–161.
- [19] 张国军. 反应合成非氧化物陶瓷材料[J]. 现代技术陶瓷, 2022, 43(增刊1): 310–324.
ZHANG Guojun. Adv Ceram, 2022, 43(Suppl 1): 310–324.
- [20] 高巍, 王新刚, 王小飞, 等. $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{B}_2$ 粉体的制备及 B_4C 含量对中熵陶瓷高温弯曲强度的影响[J]. 现代技术陶瓷, 2023, 44(4): 342–351.
GAO Wei, WANG Xingang, WANG Xiaofei, et al. Adv Ceram, 2023, 44(4): 342–351.
- [21] BARRIOS E, ZHAI L. A review of the evolution of the nanostructure of SiCN and SiOC polymer derived ceramics and the impact on mechanical properties[J]. Mol Syst Des Eng, 2020, 5(10): 1606–1641.
- [22] COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(7): 1805–1837.
- [23] 邱文丰, 叶丽, 韩伟健, 等. 超高温陶瓷先驱体合成研究进展[J]. 中国材料进展, 2015, 34(10): 751–761.
QIU Wenfeng, YE Li, HAN Weijian, et al. Mater China, 2015, 34(10): 751–761.
- [24] THORNE K, TING S J, CHU C J, et al. Synthesis of TiC via polymeric titanates: The preparation of fibres and thin films[J]. J Mater Sci, 1992, 27(16): 4406–4414.
- [25] LI K J, GUO L J, WANG Y, et al. Synthesis and thermal performance of polymer precursor for ZrC ceramic[J]. Ceram Int, 2021, 47(20): 28806–28810.
- [26] A X Y T, C, B W F Q, et al. New route to synthesize preceramic polymers for zirconium carbide[J]. Chin Chem Lett, 2012, 23(9): 1075–1078.
- [27] XIE Y L, SANDERS T H Jr, SPEYER R F. Solution-based synthesis of submicrometer ZrB_2 and $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2$ [J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(5): 1469–1474.
- [28] KUOKAWA Y, ISHIZAKA T, SUZUKI M. Preparation of refractory nitride fibers by thermal decomposition of transition metal (Ti, Nb) alkoxide-cellulose precursor gel fibers in NH_3 atmosphere[J]. J Mater Sci, 2001, 36(2): 301–306.
- [29] LI F P, WANG W H, DANG W, et al. Microstructural features and oxidation resistance of $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{C}$ solid solution nanofibers fabricated using polymeric precursors[J]. Ceram Int, 2019, 45(18): 24941–24945.
- [30] LANG H, SEYFERTH D. Pyrolysis of metallocene complexes $(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{MR}$: An organometallic route to metal carbide (MC) materials ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)[J]. Appl Org Chem, 1990, 4(6): 599–606.
- [31] SCHWAB S T, STEWART C A, DUDECK K W, et al. Polymeric precursors to refractory metal borides[J]. J Mater Sci, 2004, 39(19): 5599–5610.

- 6051–6055.
- [32] LI H, GOU Y Z, CHEN S G, et al. Synthesis and characterization of soluble and meltable Zr-containing polymers as the single-source precursor for Zr(C, N) multinary ceramics[J]. *J Mater Sci*, 2018, 53(15): 10933–10945.
- [33] BECHELANY M C, PROUST V, LALE A, et al. Nanocomposites through the chemistry of single-source precursors: Understanding the role of chemistry behind the design of monolith-type nanostructured titanium nitride/silicon nitride[J]. *Chemistry*, 2017, 23(4): 832–845.
- [34] GAO Q, HAN C, WANG X Z, et al. Synthesis of a meltable polyzirconosilane precursor for SiZrNC multinary ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(6): 2577–2585.
- [35] ZHANG Q C, GOU Y Z, WANG J L, et al. Preparation and characterization of polymer-derived Zr/Si/C multiphase ceramics and microspheres with electromagnetic wave absorbing capabilities[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(5): 1909–1916.
- [36] WANG H, GAO B, CHEN X B, et al. Synthesis and pyrolysis of a novel preceramic polymer PZMS from PMS to fabricate high-temperature-resistant ZrC/SiC ceramic composite[J]. *Appl Org Chem*, 2013, 27(3): 166–173.
- [37] GLEITER H. Nanostructured materials: State of the art and perspectives[J]. *Nanostruct Mater*, 1995, 6(1/4): 3–14.
- [38] IONESCU E, KLEEBE H J, RIEDEL R. Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): Preparative approaches and properties[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(15): 5032–5052.
- [39] YUAN J, HAPIS S, BREITZKE H, et al. Single-source-precursor synthesis of hafnium-containing ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites (UHTC-NCs)[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(19): 10443–10455.
- [40] WEN Q B, XU Y P, XU B B, et al. Single-source-precursor synthesis of dense SiC/HfC_xN_{1-x}-based ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(22): 13678–13689.
- [41] WEN Q B, FENG Y, YU Z J, et al. Microwave absorption of SiC/HfC_xN_{1-x}/C ceramic nanocomposites with HfC_xN_{1-x}-carbon core-shell particles[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(8): 2655–2663.
- [42] WEN Q B, YU Z J, XU Y P, et al. SiC/Hf_yTa_{1-y}C_xN_{1-x}/C ceramic nanocomposites with Hf_yTa_{1-y}C_xN_{1-x}-carbon core-shell nanostructure and the influence of the carbon-shell thickness on electrical properties[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(4): 855–864.
- [43] LU L, WEN T H, LI W, et al. Single-source-precursor synthesis of dense monolithic SiC/(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ta_{0.25})C ceramic nanocomposite with excellent high-temperature oxidation resistance[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(2): 595–609.
- [44] YU Z J, YANG Y J, MAO K W, et al. Single-source-precursor synthesis and phase evolution of SiC-TaC-C ceramic nanocomposites containing core-shell structured TaC@C nanoparticles[J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9(3): 320–328.
- [45] YEH J W. Recent progress in high-entropy alloys[J]. *Ann Chim Sci Mat*, 2006, 31(6): 633–648.
- [46] DU B, LIU H H, CHU Y H. Fabrication and characterization of polymer-derived high-entropy carbide ceramic powders[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(8): 4063–4068.
- [47] SUN Y N, YE L, ZHANG Y Q, et al. Synthesis of high entropy carbide ceramics via polymer precursor route[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(11): 15939–15945.
- [48] 武海棠, 魏玺, 于守泉, 等. 整体抗氧化C/C-ZrC-SiC复合材料的超高温烧蚀性能研究[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(8): 852–856.
- WU Haitang, WEI Xi, YU Shouquan, et al. *J Inorg Mater*, 2011, 26(8): 852–856.
- [49] YAN C L, LI Q, SHI Y A, et al. Ablation behavior of Cf/ZrC-SiC and Cf/SiC composites produced by precursor infiltration and pyrolysis combined with gaseous silicon infiltration[J]. *Corros Sci*, 2022, 209: 110717.
- [50] 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]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(4): 890–897.
- [51] LI K Z, XIE J, LI H J, et al. Ablative and mechanical properties of C/C-ZrC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis process[J]. *J Mater Sci Technol*, 2015, 31(1): 77–82.
- [52] LI Y, MENG X J, JIA Y, et al. Properties of C/C-ZrC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis with a meltable precursor[J]. *Mater Res Express*, 2019, 6(8): 085632.
- [53] LI Y, CHEN S A, MA X, et al. Influence of preparation temperature on the properties of C/ZrC composites[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 690: 206–211.
- [54] JIA Y, LI Y, CHENG H F, et al. Microstructure and properties of C/C-ZrC composites with matrix modification by slurry infiltration[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(8): 13074–13080.
- [55] LI K Z, XIE J, FU Q G, et al. Effects of porous C/C density on the densification behavior and ablation property of C/C-ZrC-SiC composites[J]. *Carbon*, 2013, 57: 161–168.
- [56] FENG B, LI H J, ZHANG Y L, et al. Effect of SiC/ZrC ratio on the mechanical and ablation properties of C/C-SiC-ZrC composites[J]. *Corros Sci*, 2014, 82: 27–35.
- [57] WU X W, SU Z A, HUANG Q Z, et al. Effect of ZrC particle distribution on the ablation resistance of C/C-SiC-ZrC composites fabricated using precursor infiltration pyrolysis[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 16062–16067.
- [58] WANG S L, LI H, REN M S, et al. Microstructure and ablation mechanism of C/C-ZrC-SiC composites in a plasma flame[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(14): 10661–10667.
- [59] LI H J, YAO X Y, ZHANG Y L, et al. Effect of heat flux on ablation behaviour and mechanism of C/C-ZrB₂-SiC composite under oxyacetylene torch flame[J]. *Corros Sci*, 2013, 74: 265–270.
- [60] YANG X, SU Z A, HUANG Q Z, et al. Effects of oxidizing species on ablation behavior of C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(16): 19195–19205.
- [61] LIU L, LI H J, FENG W, et al. Ablation in different heat fluxes of C/C composites modified by ZrB₂-ZrC and ZrB₂-ZrC-SiC particles[J]. *Corros Sci*, 2013, 74: 159–167.
- [62] XUE L, SU Z A, YANG X, et al. Microstructure and ablation behavior of C/C-HfC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis[J]. *Corros Sci*, 2015, 94: 165–170.
- [63] LI K Z, DUAN T, ZHANG J P, et al. Ablation mechanism of carbon/carbon composites modified by HfC-SiC in two conditions under oxyacetylene torch[J]. *J Mater Sci Technol*, 2017, 33(1): 71–78.
- [64] YAN C L, LIU R J, ZHA B L, et al. Fabrication and properties of 3-dimensional 4-directional Cf/HfC-SiC composites by precursor impregnation and pyrolysis process[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 739: 955–960.
- [65] 魏玺, 李捷文, 张伟刚. HfB₂-HfC-SiC改性C/C复合材料的超高温

- 烧蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2016, 13(3): 12–17.
- WEI Xi, LI Jiewen, ZHANG Weigang. Equip Environ Eng, 2016, 13(3): 12–17.
- [66] ZHANG J P, QU J L, FU Q G. Ablation behavior of nose-shaped HfB_2 -SiC modified carbon/carbon composites exposed to oxyacetylene torch[J]. Corros Sci, 2019, 151: 87–96.
- [67] LU J H, HAO K, LIU L, et al. Ablation resistance of SiC-HfC-ZrC multiphase modified carbon/carbon composites[J]. Corros Sci, 2016, 103: 1–9.
- [68] LI Q G, DONG S M, WANG Z, et al. Microstructures and mechanical properties of 3D 4-directional, Cf/ZrC-SiC composites using ZrC precursor and polycarbosilane[J]. Mater Sci Eng B, 2013, 178(18): 1186–1190.
- [69] ZHANG M Y, LI K Z, SHI X H, et al. Effects of SiC interphase on the mechanical and ablation properties of C/C-ZrC-ZrB₂-SiC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis[J]. Mater Des, 2017, 122: 322–329.
- [70] QIAN Y B, ZHANG W G, GE M, et al. Frictional response of a novel C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composite under simulated braking[J]. J Adv Ceram, 2013, 2(2): 157–161.
- [71] FU Y Q, ZHANG Y L, LI T, et al. Effect of SiC on the anti-ablation resistance and flexural strength of (Hf-Ta-Zr)C-C/C composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(1): 107–118.
- [72] LYU Y, CHENG Y, ZHAO G D, et al. Modification of SiBCN by Zr atom and its effect on ablative resistance of Cf/SiBCN(Zr) composites[J]. Compos Part B Eng, 2023, 253: 110511.
- [73] 关星宇, 邱海鹏, 马新, 等. SiBN先驱体陶瓷化行为及结构稳定性分析[J]. 现代技术陶瓷, 2023, 44(1): 43–49.
- GUAN Xingyu, QIU Haipeng, MA Xin, et al. Adv Ceram, 2023, 44(1): 43–49.
- [74] WEN Q B, XU Y P, XU B B, et al. Single-source-precursor synthesis of dense SiC/HfC_xN_{1-x}-based ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites[J]. Nanoscale, 2014, 6(22): 13678–13689.
- [75] CHENG J, DONG Z J, ZHU H, et al. Synthesis and ceramisation of organometallic precursors for Ta₄HfC₅ and TaHfC₂ ultra-fine powders through a facile one-pot reaction[J]. J Alloys Compd, 2022, 898: 162989.
- [76] FENG B, PETER J, FASEL C, et al. High-temperature phase and microstructure evolution of polymer-derived SiZrCN and SiZrBCN ceramic nanocomposites[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(12): 7001–7013.
- [77] 崔秀琪, 杨方兴, 滕雅娣. SiAlCN型PDC陶瓷的研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2022, 43(3): 173–186.
- CUI Xiuqi, YANG Fangxing, TENG Yadi. Adv Ceram, 2022, 43(3): 173–186.
- [78] WEN Q B, YU Z J, RIEDEL R. The fate and role of *in situ* formed carbon in polymer-derived ceramics[J]. Prog Mater Sci, 2020, 109: 100623.
- [79] WEN Q B, XU Y P, XU B B, et al. Single-source-precursor synthesis of dense SiC/HfC_xN_{1-x}-based ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites[J]. Nanoscale, 2014, 6(22): 13678–13689.
- [80] WANG Y G, FAN Y, ZHANG L G, et al. Polymer-derived SiAlCN ceramics resist oxidation at 1400 °C [J]. Scr Mater, 2006, 55(4): 295–297.
- [81] RAJ R. Fundamental research in structural ceramics for service near 2000°C[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(9): 2147–2174.
- [82] RIEDEL R, KIENZLE A, DRESSLER W, et al. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2 000 °C[J]. Nature, 1996, 382: 796–798.
- [83] MERA G, RIEDEL R, POLI F, et al. Carbon-rich SiCN ceramics derived from phenyl-containing poly(silylcarbodiimides)[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(13): 2873–2883.
- [84] WANG Z C, ALDINGER F, RIEDEL R. Novel silicon-boron-carbon-nitrogen materials thermally stable up to 2200 °C[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(10): 2179–2183.
- [85] RIEDEL R, KLEEBE H J, SCHÖNFELDER H, et al. A covalent micro/nano-composite resistant to high-temperature oxidation[J]. Nature, 1995, 374(6522): 526–528.
- [86] RAJ R, AN L N, SHAH S, et al. Oxidation kinetics of an amorphous silicon carbonitride ceramic[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(8): 1803–1810.
- [87] YUAN J, GALETZ M, LUAN X G, et al. High-temperature oxidation behavior of polymer-derived SiHfBCN ceramic nanocomposites[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(12): 3021–3028.
- [88] WANG J Y, DUAN X M, YANG Z H, et al. Ablation mechanism and properties of SiCf/SiBCN ceramic composites under an oxyacetylene torch environment[J]. Corros Sci, 2014, 82: 101–107.
- [89] COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(7): 1805–1837.
- [90] WEN Q B, YU Z J, LIU X M, et al. Mechanical properties and electromagnetic shielding performance of single-source-precursor synthesized dense monolithic SiC/HfC_xN_{1-x}/C ceramic nanocomposites[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(34): 10683–10693.
- [91] STABLER C, SCHLIEPHAKE D, HEILMAIER M, et al. Influence of SiC/silica and carbon/silica interfaces on the high-temperature creep of silicon oxycarbide-based glass ceramics: A case study[J]. Adv Eng Mater, 2019, 21(6): 180–196.
- [92] MORAES K V, INTERRANTE L V. Processing, fracture toughness, and vickers hardness of allylhydridopolycarbosilane-derived silicon carbide[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(2): 342–346.
- [93] NIIHARA K. New design concept of structural ceramics[J]. J Ceram Soc Japan, 1991, 99(1154): 974–982.
- [94] HE J B, CAO Y J, ZHANG Y X, et al. Mechanical properties of ZrB₂-SiC ceramics prepared by polymeric precursor route[J]. Ceram Int, 2018, 44(6): 6520–6526.
- [95] HE J B, GAO Y, WANG Y G, et al. Synthesis of ZrB₂-SiC nanocomposite powder via polymeric precursor route[J]. Ceram Int, 2017, 43(1): 1602–1607.
- [96] FENG B, FETZER A K, ULRICH A S, et al. Monolithic ZrB₂-based UHTCs using polymer-derived Si(Zr, B)CN as sintering aid[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(1): 99–110.

Research Progress in Polymer Derived Ceramics Conversion Ultra-High Temperature Ceramics and Composite Materials

JIANG Tianxing¹, ZHOU Tianci¹, WEN Qingbo¹, YU Zhaoju^{2,3}, XIONG Xiang¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410000, China; 2. Key Laboratory of High-Performance Ceramic Fiber, Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 3. College Materials, Xiamen University, Xiamen Key Laboratory of Electronic Ceramic Materials and Components, Xiamen 361005, Fujian, China)

Extended Abstract

Ultra-high temperature ceramics are a new type of heat-resistant materials that could withstand extreme service environments such as long periods of ultra-high sound speeds, atmospheric flight, and re-entry. It usually refers to advanced ceramics with a melting point above 3 000 °C and the ability to resist ablation in an oxidizing atmosphere above 2 000 °C, mainly including carbides, nitrides, and borides of transition metals in the IVB and VB groups. As thermal protection materials used in extreme environments, single-phase ultra-high temperature ceramics exhibit extremely poor antioxidant performance in extreme environments. In this paper, the development of ultra-high temperature ceramics is moved towards diversification and multiphase, and ultra-high temperature ceramic matrix composites are formed by compounding with fibers and other materials.

Polymer conversion methods mainly include two types: the first type is metal hybrid polymer method, which use alcohol oxides (such as alcohol organic compounds, acetate, acetylacetone, salicylic acid, *etc.*) to modify and obtain polymer precursors with M (Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, *etc.*) and O acted as the main chains; The second type is the metal organic polymer method, which choose alkyl, alkenyl, alkynyl or aryl ligands to realize the chemically modified organic metal compounds (such as metallocene compounds, methylamine metal compounds, *etc.*) to obtain polymer precursors containing M and C or B bonds. With the diversification and multiphase development of ultra-high temperature ceramics, the multi-component nanocomposite ceramics obtained by reacting metal with polycarbosilane, polysilazane, polyborosilicate, *etc.* were significantly better than those obtained by traditional ultra-high temperature ceramics. The polymer conversion ultra-high temperature ceramic technology could realize the control of the composition, microstructure, properties, *etc.*, which could exhibit a revolutionary significance in the preparation of structure function integrated ceramics.

Summary and prospects The preparing process of ceramics and composites via PDCs becomes more and more sophisticated. The oxygen-containing system requires a carbon thermal reduction process to obtain ultra-high temperature ceramics, resulting in a lower yield of ultra-high temperature ceramics with more pores and cracks, which leads to excessive PIP times, long densification time, and poor mechanical properties. Therefore, the development of oxygen free ultra-high temperature ceramic precursors is one of the important direction for the future development. Moreover, compared to single-phase ultra-high temperature ceramics, diversified and multiphase ultra-high temperature ceramics exhibit superior performance. Therefore, the development of precursors that could achieve a diversified ultra-high temperature multiphase ceramics was also an important direction to develop in the future. Polymer precursors can also be used in new application fields such as preparing ultra-high temperature thermal protective coatings, ultra-high temperature binders, and ultra-high temperature ceramic fibers. Polymer precursors would have extremely wide applications in the future.

Keywords polymer precursor ceramics; ultra-high temperature ceramics; composite materials; oxidative erosion; thermal protection