

先驱体转化含钪超高温陶瓷研究进展

郭效扩^{1,2}, 王小宙², 毛卫国¹

(1. 长沙理工大学材料科学与工程学院, 长沙 410114;

2. 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: 含钪超高温陶瓷具有优异的耐超高温、抗氧化、抗烧蚀及良好的力学性能, 在高速飞行器等领域有着广泛的应用前景。先驱体转化法因先驱体分子结构可设计、成型性能好、制备温度低、陶瓷产物性能可控等特点而受到广泛关注。本文综述了先驱体转化含钪超高温陶瓷的研究进展, 包括有机钪聚合物的分类及其制备方法、交联和热解及其转化陶瓷的组成、结构、性能与应用; 最后对先驱体转化含钪超高温陶瓷的发展趋势进行了展望。

关键词: 先驱体转化法; 超高温陶瓷; 有机钪聚合物; 合成; 组成与结构

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2739-14

网络出版时间: 2025-08-12



高速飞行器面临急剧的气动加热、快速升降温、氧化侵蚀、机械剥离等极端服役环境考验, 飞行器的鼻锥和翼前缘等高温热防护部位对材料的强度、耐温、抗烧蚀等性能提出了极其苛刻的要求。超高温陶瓷以其超高熔点($>3000\text{ }^{\circ}\text{C}$)、高硬度、高稳定性及良好高温力学性能成为高速飞行器气动表层、推进系统组件、等离子弧电极、高温炉发热元件、高温屏蔽等的理想候选材料^[1]。

含钪超高温陶瓷指碳化钪(HfC)、硼化钪(HfB₂)、氮化钪(HfN)及其复相陶瓷, 具有极高的熔点、优异的力学性能^[2-5]、低的热膨胀系数^[6-10]以及较高的热导率^[2,3,11], 是极具应用前景的超高温陶瓷材料。由于高纯含钪陶瓷粉体制备难度大、陶瓷自扩散系数低^[1], 传统的粉末烧结在制备大尺寸复杂形状超高温陶瓷材料上存在瓶颈。先驱体转化法通过合成有机钪聚合物为先驱体, 利用聚合物良好的成型性能, 经固化热解制得超高温陶瓷, 具有先驱体组成结构可设计、成型形状具有多样性、转化陶瓷的制备温度低、产物微观结构分布均匀等优点, 是制备高性能含钪超高温陶瓷纤维、陶瓷基复合材料

料的高效方法。

本文结合先驱体转化陶瓷的工艺, 系统综述了有机钪聚合物的制备、交联固化、热解过程的研究现状, 分析了先驱体转化含钪超高温陶瓷的组成、结构、性能及其应用, 并对先驱体转化含钪超高温陶瓷的发展趋势进行了展望。

1 有机钪聚合物的制备及其性能研究

有机钪聚合物是制备含钪超高温陶瓷的基础, 按照键合元素的不同可将其分为 Hf—O、Hf—C、Hf—N 键有机钪聚合物。根据合成路线的不同, 有机钪聚合物的制备可通过单源先驱体路线, 即由小分子物质直接聚合而成。此外, 还可采用聚合物改性路线, 即在聚硅氧烷、聚碳硅烷或聚硅氮烷等中引入含钪化合物。

1.1 Hf—O 键聚合物的制备及其性能

Hf—O 键聚合物主要通过四氯化钪(HfCl₄)、八水合氯化钪(HfOCl₂·8H₂O)等的 Hf—Cl 键与双(多)官能度的羟基化合物(如蔗糖等)的 O—H 键反应脱去 HCl 缩合制备, 或通过有机钪化合物(如四正丁

收稿日期: 2024-10-26。 修订日期: 2024-11-14。

基金项目: 国家自然科学基金(51872329)。

第一作者: 郭效扩(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王小宙(1984—), 男, 博士, 副研究员;

毛卫国(1979—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-10-26. Revised date: 2024-11-14.

First author: GUO Xiaokuo (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 3337142190@qq.com

Correspondent author: WANG Xiaozhou (1984—), male, Ph.D., Associate researcher.

MAO Weiguo (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangler2002@163.com; ssamao@126.com

氧基铪[$\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$]等的 Hf—O—C 键与有机硅聚合物的 Si—H 键反应形成。 Hf—O 键聚合物的合成方法及性能见表 1。

1.1.1 单源先驱体路线制备 Hf—O 键聚合物及其性能 Hf—O 键聚合物合成所用的铪源多为 HfCl_4 及 $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，其可与乙酰丙酮(acac)等反应形成 Hf—O 螯合结构，随后与碳源(如蔗糖、醇类、酚类和酸类等)中的 O—H 键发生脱 HCl 反应聚合而成，聚合机理详见图 1。Wu 等^[12]以四正丙氧基铪($\text{Hf}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)、水杨醛、3,3-二氨基连苯胺为原料合成的黄色固态聚合物具有较好的溶解性能及较

低的分子量($M_n=1960\sim 4150$)， $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 氮气下的陶瓷产率为 $67.3\%\sim 68.6\%$ 。Cai 等^[13]以 $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、acac、甲醇为原料制备的浅黄色粉末状聚铪氧烷在空气中稳定性好，且在乙醇、甲醇、四氢呋喃等溶剂中具有较好的溶解性能。Patra 等^[14]以 HfCl_4 、acac 和对苯二酚、硅酸四乙酯($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)为原料成功合成了含 Hf—O 键的聚合物，产物陶瓷产率高(约 73.0% ， $1000\text{ }^\circ\text{C}/\text{Ar}$)、空气中稳定性好，有机溶剂溶解性好。该路线制备的 Hf—O 键聚合物具有较高的陶瓷产率、较好的熔融溶解性能及良好的环境稳定性，是目前应用较多的一类含铪陶瓷先驱体。

表 1 Hf—O 键聚合物的合成方法及性能

Table 1 Synthesis methods and properties of polymers containing Hf—O bonds

Synthesis route	Polymer	Hafnium source	C(N,Si,B) source	Polymer-derived ceramics	Ceramic yield/%*
Monomer route	Polyhafnium	$\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Sucrose	HfC	—
	carboxane(PHCO) ^[4]				
	Polyhafnium	HfCl_4	Sorbitol, H_3BO_3	HfB_2/HfC	50.0
	carboroxane(PHCBO) ^[5]				
	Polyhafnium	$\text{Hf}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	Salicylaldehyde, 3,3'-diaminobenzidine	HfC/C	67.3–68.6
	carbonoxane(PHNCO) ^[12]				
	Polyhafnium	HfCl_4	Acac, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, hydroquinone	HfC/SiC	73.0
	carbositoxane(PHCSO) ^[14]				
Polymer route	PHCO ^[15]	HfCl_4	Acetylacetone(acac), 1,4-butanediol	HfC(O)	~60.5
	PHCBO ^[16]	HfCl_4	Acac, Polyvinyl pyrrolidone(PVP), boric acid(H_3BO_3)	HfB_2	53.0
	PHCBO ^[17]	HfCl_4	Acac, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_3BO_3	HfB_2/HfC	47.0
	Polyhafnium	$\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Poly[(methylsilylene)acetylene](PMSA), phenolic resin, acac, CH_3OH , H_3BO_3	$\text{HfB}_2/\text{HfC}/\text{SiC}/\text{C}$	65.0
	carborosiloxane(PHCSBO) ^[13]				
	PHCSO ^[18]	$\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	Polysilazane	HfN/SiC	—
	PHCSO ^[19]	$\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	Polymethylhydrosiloxane	t- $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$	—
	PHCSO ^[20–21]	$\text{Hf}(\text{acac})_4$	Polycarbosilane(PCS)	HfC/SiC	61.1, 85.0
	PHCSO ^[22]	$\text{Hf}(\text{acac})_4$	Polysiloxane, divinylbenzene(DVB)	m- $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiC}$	—
	Polyhafnium nitrogen carbositoxane (PHNCSO) ^[23]	$\text{Hf}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	Polyvinylsilazane(PVS)	t- $\text{HfO}_2/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	80.1
	PHNCSO ^[24]	$\text{Hf}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$	Polysilazane	HfC/SiC	—

* Yield or content are mass fraction, the same below.

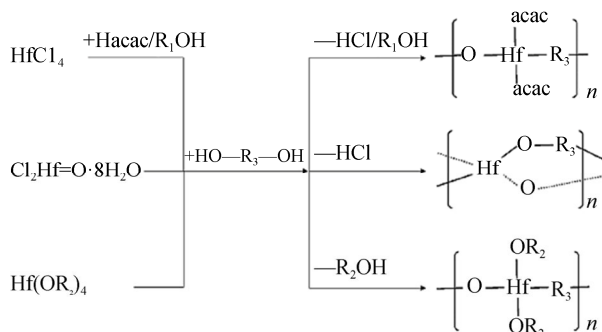


图 1 单源先驱体路线制备 Hf—O 键聚合物的合成机理

Fig. 1 Synthesis mechanism of polymer containing Hf—O bonds prepared by single source precursor route

1.1.2 聚合物改性路线制备 Hf—O 键聚合物及其性能 所用铪源多为烷氧基铪(如 $\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等)，烷氧基铪的 Hf—O—C 键可与有机硅聚合物中的 Si—H 键反应形成含 Hf—O—Si 结构的聚合物，合成机理见图 2。Wang 等^[15]以 HfCl_4 、acac、1,4-丁二醇、液态聚碳硅烷为原料合成的 Hf—O 键聚合物具有较高的陶瓷产率(77.8%)，在正丁醇中溶解性能良好。Vendra 等^[19]以聚甲基氢硅氧烷、 $\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为原料合成了 Hf—O 键聚合物。Bae 等^[20]以乙酰丙酮铪($\text{Hf}(\text{acac})_4$)、乙酰丙酮铝($\text{Al}(\text{acac})_3$)和聚碳硅烷(PCS)为原料合成了 Hf—O 键聚合物，其陶瓷产率

为 61.1%，数均分子量为 920，具有较好的熔融性能。相较单源先驱体路线制备的 Hf—O 键聚合物，聚合物改性路线制备的有机铪聚合物陶瓷产率更高，同样具有较好的熔融溶解性能。

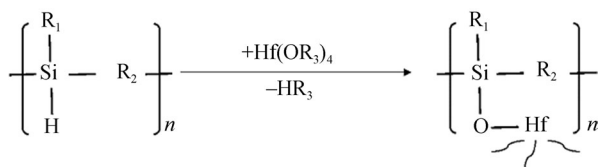


图 2 聚合物改性路线制备 Hf—O 键聚合物的合成机理
Fig. 2 Synthesis mechanism of polymer containing Hf—O bonds prepared by polymer modification route

Hf—O 键聚合物原料便宜易得、合成工艺条件简单，适宜工业化生产，产物稳定性好，可以熔融或溶解，是目前工业化应用较多的一类陶瓷先驱体，但热解产物致密化能力及超高温性能存在不足。

1.2 Hf—C 键聚合物的制备及其性能

Hf—C 键聚合物主要以含铪氯化物(如二氯二茂铪(Cp_2HfCl_2)等)为铪源，与 Mg、Na、Li 等的有机金属试剂反应键合而成，该产物又可以和聚碳

硅烷等反应形成有机铪聚合物。相对于有氧路线构建的 Hf—O 键聚合物，无氧路线构建的 Hf—C 键聚合物合成更复杂，但产物性能好，应用范围广。

1.2.1 单源先驱体路线制备 Hf—C 键聚合物及其性能 利用 Cp_2HfCl_2 与有机锂或格氏试剂反应形成含 Hf—C 键聚合物的合成机理见图 3。

Inzenhofer 等^[25]以 Cp_2HfCl_2 、烯戊基溴化镁、1,4-二锂-1,3-丁二炔/1,4-双(锂乙炔基)苯合成了不同主链结构的 Hf—C 键聚合物，聚合物 1200 °C 氩气条件下的陶瓷产率为 54.0%~62.0%。Cheng 等^[26]以 Cp_2HfCl_2 、1,4-二溴-2-丁烯、Mg、(氯甲基)三甲基硅烷为原料合成了棕色固态聚合物，其在四氢呋喃、二甲苯、氯仿等中具有良好的溶解性能，氧含量为 1.2%，陶瓷产率为 63.8%(1000 °C/Ar)。在 Na 的催化下，二甲基二茂铪(Cp_2HfMe_2)可与二氯二甲基硅烷聚合形成 Hf—C 键聚合物，但其转化效率较低^[27]。该路线制备的 Hf—C 键聚合物具有较高的陶瓷产率、低的氧含量、良好的熔融溶解性能，可引入的铪含量较高，但有机金属试剂危险性高、先驱体合成产率较低。

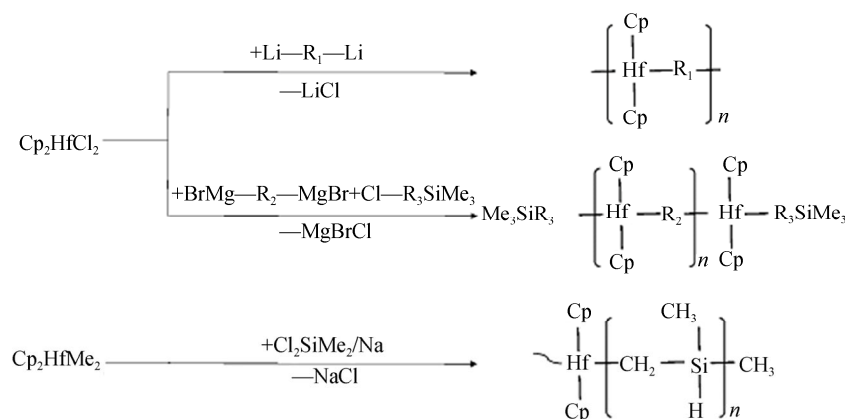


图 3 单源先驱体路线制备 Hf—C 键聚合物的合成机理
Fig. 3 Synthesis mechanism of polymer containing Hf—C bonds prepared by single source precursor route

1.2.2 聚合物改性路线制备 Hf—C 键聚合物及其性能 Hf—C 键化合物可与有机硅聚合物聚合形成 Hf—C 键聚合物，聚合物陶瓷产率高，但较大的位阻导致合成产率较低，聚合物中引入的铪含量受限，合成条件较为复杂，先驱体稳定性存在不足，国内外关于该先驱体的研究较少。Wu 等^[28]以 Cp_2HfCl_2 和正丁基锂、PCS 为原料采用一锅法合成了 Hf—C 键聚合物，其 1000 °C 氩气条件下的陶瓷产率为 64.0%~72.0%。

Hf—C 键聚合物陶瓷产率较高，单源先驱体路线制备的聚合物引入的铪含量较高，热解陶瓷超高

温性能好，是发展的一个重要方向，但熔融溶解性能受到主链和取代基茂环刚性结构的限制，先驱体合成及成型性能仍需改进。

1.3 Hf—N 键聚合物的制备及其性能

Hf—N 键聚合物通过含铪氯化物的 Hf—Cl 与有机胺中 N—H 的脱 HCl 反应聚合而成，亦或通过有机铪化合物(如四二甲胺基铪($\text{Hf(NMe}_2)_4$)、四二乙胺基铪($\text{Hf(NEt}_2)_4$)、 $\text{Hf(OC}_4\text{H}_9)_4$ 等)中的 Hf—N—C、Hf—O—C 与有机硅聚合物中的 Si—H 或 N—H 键反应形成。具体合成方法及性能见表 2。

表 2 Hf—N 键聚合物的合成方法及性能

Table 2 Synthesis methods and properties of polymers containing Hf—N bonds

Synthesis route	Polymer	Hafnium source	C(N,Si,B) source	Polymer-derived ceramics	Ceramic yield/%
Monomer route	Polyhafnium nitrogen carbonane (PHNC) ^[29]	HfCl ₄	Dicyandiamide, triethylamine	HfC(N)	52.8–56.5
	PHNC ^[30]	HfCl ₄	Ethylenediamine, allylamine	HfC	50.0
	Polyhafnium carbonborosilane(PHNCBS) ^[31]	HfCl ₄	Tris(methylamino)borane, chlorodimethylvinylsilane	HfB ₂ /HfC	51.1
	PHNCBS ^[32]	Cp ₂ HfCl ₂	Chlorosilanes, hexamethyldisilazane(HMDZ), boron trichloride(BCl ₃)	HfCN/3C-SiC/β-Si ₃ N ₄	63.7–71.6
	PHNCBS ^[33]	HfCl ₄ /Cp ₂ HfCl ₂	Trichlorosilane, HMDZ, BCl ₃	HfN/SiNB	61.1–67.3
	PHNCBS ^[34]	Hf(NEt ₂) ₄	Chlorosilanes, HMDZ, borane-dimethyl sulfide(BH ₃ ·SMe ₂)	HfB ₂ /HfC/β-SiC	54.0
	PHNCBSO ^[23]	Hf(OCH(CH ₃) ₂) ₄	PVS	t-HfO ₂ /α-Si ₃ N ₄	80.1
	Polyhafnium nitrogen carbosilane(PHNCs) ^[35]	Hf(NMe ₂) ₄	Allylhydridopolycarbosilane(SMP10)	HfC _x N _{1-x} /β-SiC	80.0
	PHNCs ^[36]	HfCl ₄	Diallylamine, PCS	HfC _x N _{1-x} /β-SiC/C	54.4–66.1
	PHNCs ^[37,38]	Hf(NMe ₂) ₄	Perhydropolysilazane(PHPS)	HfN/Si ₃ N ₄	83.5–97.4
Polymer route	PHNCs ^[39]	Hf(NEt ₂) ₄	Hydridosubstituted polysilazane(HTT1800)	HfC(N)/β-SiC/β-Si ₃ N ₄	—
	PHNCBS ^[40]	Hf(NEt ₂) ₄	SMP10, BH ₃ ·SMe ₂	HfCN/HfB ₂ /β-SiC	78.0
	PHNCBS ^[41]	Hf(NMe ₂) ₄	PHPS, BH ₃ ·SMe ₂	α-Si ₃ N ₄ /HfB _x N _{1-x}	100.4–101.6(NH ₃)
	PHNCBS ^[42]	Hf(NEt ₂) ₄	HTT1800, BH ₃ ·SMe ₂	HfC/HfB ₂ /β-SiC	80.0
	Polyhafnium carborosilane(PHCBS) ^[43]	Hf	Poly(norbornenyldecaborane), polymethylcarbosilane	HfB ₂ /HfC/SiC	—

1.3.1 单源先驱体路线制备 Hf—N 键聚合物及其性能 含铅氯化物与有机胺脱氯缩合制备 Hf—N 键聚合物，其典型合成机理见图 4。Cheng 等^[29–30]以 HfCl₄、乙二胺、烯丙基胺、双氰胺和三乙胺为原料合成了含有不同 Hf—N 线性结构为主链的聚合物，陶瓷产率为 50.0%~56.5%、氧含量为 0.5%~2.2%，数均分子量为 2569，软化点为 135~155 ℃。Zhao 等^[31]以 HfCl₄、三甲胺基硼烷(B(NHMe)₃)和二甲基乙烯基氯硅烷为原料合成了具有 Hf—N—B 结构主链的固态聚合物，900 ℃氩气下的陶瓷产率为 51.1%，软化点为 160.6 ℃。该路线反应原料便宜易得、合成工艺简单。相对于 Hf—C 键聚合物，该路线所制备先驱体具有陶瓷产率较高、线性度好、分

子链柔顺性好、溶解熔融性能好及室温稳定性好等特点。

利用六甲基二硅氮烷(HMDZ)、氯硅烷与含铅氯化物反应可合成 Hf—N 聚合物，同时利用与三氯化硼(BCl₃)或硼烷二甲硫醚(BH₃·SMe₂)的反应可向聚合物中引入 B，反应机理见图 4。Xu 等^[32]、Shen 等^[33]以 Cp₂HfCl₂、BCl₃、氯硅烷、HMDZ 为原料合成了 Hf—N 键聚合物，其陶瓷产率为 61.1%~71.6%，具有良好的溶解性能。Song 等^[34]以氯硅烷、HMDZ、BH₃·SMe₂ 和 Hf(NEt₂)₄ 为原料合成了 Hf—N 键聚合物，其陶瓷产率为 54%。该方法合成的先驱体成型性能优良，陶瓷产率较高，但合成工艺复杂、合成产率低、副产物较多。

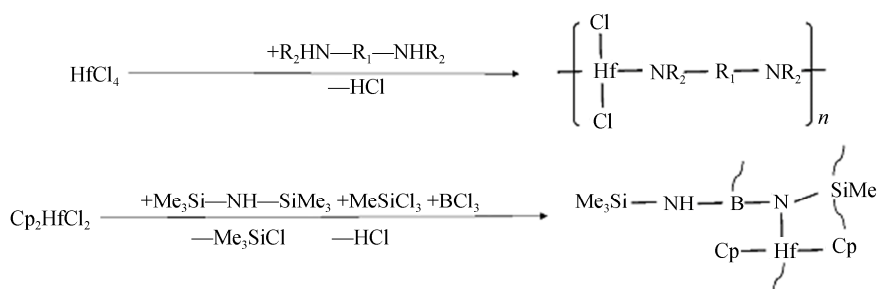


图 4 单源先驱体路线制备 Hf—N 键聚合物的合成机理

Fig. 4 Synthesis mechanism of polymer containing Hf—N bonds prepared by single source precursor route

1.3.2 聚合物改性路线制备 Hf—N 键聚合物及其性能 聚合物改性路线通过含钪化合物与聚碳硅烷、聚硅烷、聚硅氮烷、聚硼硅氮烷等反应制备, 图 5 为其典型合成机理。Anand 等^[23]、Terauds 等^[24]以聚硅氮烷、烷氧基钪为原料合成了含 Si—N—Hf 结构的聚合物, 先驱体陶瓷产率为 76.6%。Wen 等^[35]以 SMP10、Hf(NMe₂)₄ 为原料合成了含 Hf—N—Si 聚合物, 其 1000 °C 条件下的陶瓷产率为 80.0%。Zeng 等^[36]以 HfCl₄、二烯丙基胺原料, 首先合成含 Hf—N 化合物, 然后与 PCS 反应合成了

Hf—N 键聚合物, 其陶瓷产率较高为 54.4%~66.1%、氧含量低。Zhou 等^[37]、Li 等^[38]通过全氢聚硅氮烷 (PHPS) 和 Hf(NMe₂)₄ 反应合成了含 Si—N—Hf 结构的聚合物, 其陶瓷产率为 83.5%~97.4%(NH₃), 进一步引入 BH₃·SMe₂ 可使聚合物氨气下的陶瓷产率提升至 101.6%^[41]。该方法所合成的先驱体多为三维网状刚性结构的固态先驱体(很少为液态), 具有高的陶瓷产率、低的氧含量, 但刚性的结构也使其熔融溶解性能受到限制, 且高钪引入量与先驱体优异熔融溶解性能难以兼容。

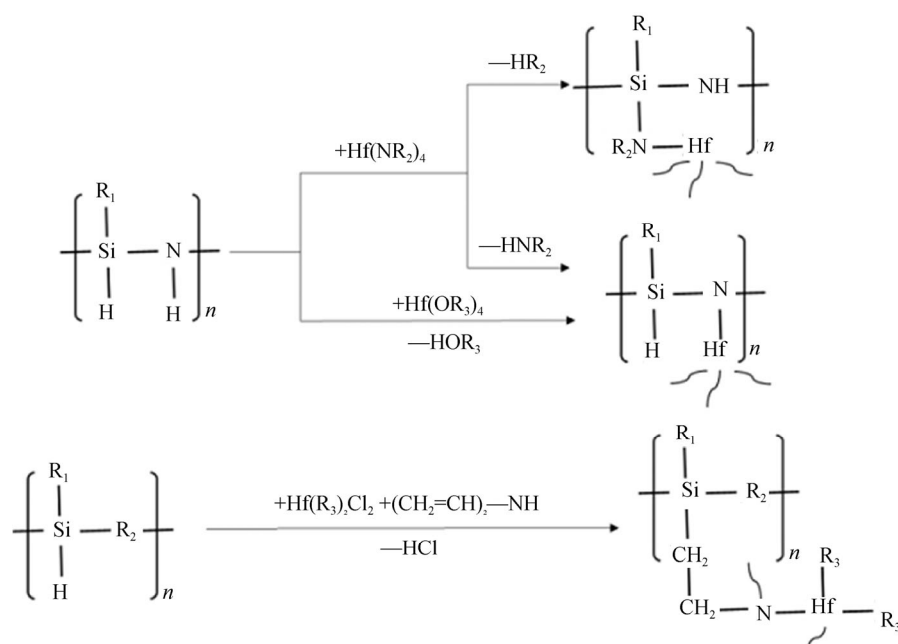


图 5 聚合物改性路线制备 Hf—N 键聚合物的合成机理

Fig. 5 Synthesis mechanism of polymer containing Hf—N bonds prepared by polymer modification route

Hf—N 键聚合物合成工艺简单、合成产率高, 产物陶瓷产率高, 易于实现工业化, 是目前研究的一个热点方向。单源先驱体路线产物熔融溶解性能好, 聚合物改性路线制备产物复杂的网状结构和大的分子量使其熔融溶解性能受限, 高钪含量与良好成型性能难以兼容的问题急需改善。

2 有机钪聚合物的交联

交联是提高先驱体陶瓷产率、维持先驱体成型形状(特别是纤维形状)的必要工艺, 对最终热解产物的组成、结构和性能有重要影响。按照先驱体交联方式的不同, 可将其分为热交联、气相反应交联、催化交联和辐照交联。

2.1 热交联

热交联主要是在热作用下, 利用先驱体中活性

基团间的自反应而达到交联的目的。该交联方式工艺简单、可操作性好、可实现无氧交联。目前 HfSiC(NB)超高温陶瓷先驱体^[13,34,42,44-46]在惰性气氛或真空 120~300 °C 处理 1~6 h, 先驱体中的 Si—H、N—H、B—H、C=C 等基团之间通过脱氢偶合、加成反应及 Si—H 与 Si—CH₃ 之间的裂解重排等达到交联固化的目的。

2.2 气相反应交联

气相反应交联是利用具有反应活性的气体与先驱体中的活性基团反应, 通过改变聚合物的结构而实现交联。常用的活性气体主要有空气、BH₃、NH₃ 等。该交联方式工艺简单、操作简单, 但存在交联时间较长和氧化交联引入过多的氧的不足。在空气中交联时主要通过 Si—H 氧化形成的 Si—O—Si 结构达到交联的目的。Lokesh 等^[19]将有机钪聚合物在

250 °C 空气中保温 3 h, 通过将先驱体中 Si—H 氧化形成的 Si—OH 间的脱水缩合形成 Si—O—Si 结构达到交联的目的。Zhang 等^[47]将聚硅氮烷和聚钪氧烷共混后在 200 °C 空气中交联 2 h 形成了含 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSi})_2$ 和 $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSi})_3$ 结构的交联产物。

2.3 催化交联

催化交联是利用催化剂促使先驱体产生自由基而实现先驱体分子的连锁聚合。常用的催化剂有过氧化二异丙苯(DCP)、氯铂酸、金属及其卤化物等。该方式可以实现低温快速交联。Anand 等^[23]在 1% DCP 的催化下, 将 $\text{Hf}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 与聚乙烯基硅氮烷改性产物在 300 °C 氮气下处理 2 h, 利用 DCP 催化 C=C 的自交联而获得不溶不熔的交联产物。

2.4 辐照交联

辐照交联是利用高能粒子的能量辐射引发先驱体中的活性基团反应。辐照方式主要有电子束辐射、 γ 射线辐射、紫外光辐射等。Cheng 等^[30]将 HfC 先驱体纤维置于紫外下室温辐照 16 h, 通过纤维结构中的 Si—H、C=C、C=N 之间的加成反应而实现交联, 所得产物经高温热处理仍能保持良好的形貌。

3 有机钪聚合物的热解

先驱体的热解是制备超高温陶瓷的关键步骤, 不同结构的先驱体具有不同的热解转化过程。Hf—O 键聚合物需经高温下的碳热还原而转化为 HfC 或 HfB_2 基陶瓷, 无氧先驱体则可直接原位晶化形成 HfC、HfN 或 HfB_2 基陶瓷。

3.1 Hf—O 键聚合物的热解

Hf—O 键聚合物经 800~1100 °C^[14-15,48-49]热解转化为 HfO_2 、 B_2O_3 和无定型 C, 随后 HfO_2 与 C 往往在 1100~1400 °C^[14-15,49]下反应形成 HfC。N 的存在会使热解产物优先形成 HfO_xN_y , 进而转化为 HfN 相, 从而进一步降低 HfC 的形成温度^[29,31]。 B_2O_3 的存在使 HfO_2 与 C 的还原反应可在低至 800 °C^[17]时形成 HfB_2 。

Terauds 等^[24]合成的 Hf—O 键聚合物在 1000 °C 热解后为无定型状态, 含有少量的 HfO_2 ; 1400 °C 时出现少量的 HfC; 1600 °C 时 HfO_2 完全转化为 HfC。Zhang 等^[47]以聚硼硅氮烷和聚钪氧烷混合制备的 Hf—O 键聚合物在 900~1300 °C 热解时为无定型状态, 1500 °C 时出现少量 HfO_2 的结晶, 1700 °C 时出现 HfB_2 、 $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ 和 $\beta\text{-SiC}$ 的结晶。

Hf—O 键聚合物裂解制备含钪超高温陶瓷时降

低了 HfC 或 HfB_2 的形成温度, 但热解时 O 的释放会出现较多的孔洞和裂纹, 裂解产物难以致密化, 同时 HfO_2 易残留, 对产物超高温性能不利。

3.2 Hf—C/Hf—N 键聚合物的热解

Hf—C/Hf—N 键聚合物热解时避免了 HfO_2 的形成, 产物由 1000~1400 °C 的无定型状态逐渐原位晶化成 1600~1900 °C^[31,34,40,42]的 HfC 或 HfB_2 基陶瓷。

Wen 等^[35]制备的 Hf—N 键聚合物在 1300 °C 前热解时为无定型态, 随着温度的进一步升高, 出现 $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ 和 $\beta\text{-SiC}$ 的结晶。Yuan 等^[42]合成的 Hf—N 键聚合物氩气下 1100~1300 °C 热解时为无定型状态, 1500 °C 时出现 $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ 和 $\beta\text{-SiC}$ 较高度度的结晶, 1700 °C 时出现 HfB_2 的结晶。Hf—C/Hf—N 键聚合物转化陶瓷致密度更高, 原位结晶使其晶粒尺寸更细小、分布更均匀, 均匀分布的致密结构、细小的晶粒尺寸有利于陶瓷性能的提升。

3.3 工艺参数对热解过程的影响

先驱体热解过程中的相关工艺如温度、气氛、升温速率、保温时间等对热解产物的组成和结构及其性能也有着重要的影响。

升高温度可以促进 Hf—O 键聚合物的碳热还原过程及含钪相的结晶和晶粒生长。Anand 等^[23]将交联后的 Hf—O 键聚合物在 1400 °C 热解得到 $\text{t-HfO}_2/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷, 随着热解温度的升高逐渐转化为 HfC 基陶瓷。Hf—C/Hf—N 键聚合物在 900~1100 °C 形成非晶产物, 之后逐渐原位晶化形成 $\text{HfC}/\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ 基陶瓷, 随着温度的进一步升高, $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ 、 $\text{HfB}_x\text{N}_{1-x}$ 等最终可在 1600~1900 °C 下转化为 HfC 或 HfB_2 基陶瓷。气氛会影响热解产物的结构, 含钪聚合物在氩气中热解时可得到碳化物或硼化物陶瓷, 而引入氮气或氨气则会形成新的氮化物结构。如 Yuan 等^[42]将 Hf—N 键聚合物经交联无机化后在 1700 °C 氩气下热解得到 $\text{HfC}/\text{HfB}_2/\beta\text{-SiC}$ 陶瓷, 而在氮气下热解却得到了 $\text{HfN}/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{SiBCN}$ 陶瓷。另外, 热解产物又受到聚合物组成结构的影响, 钪钽改性的聚硅氮烷经 1000 °C 氨气下无机化后在 1600 °C 氮气下热解却得到了碳化物($(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$)陶瓷^[50], 这源于先驱体中较多的 C。增加保温时间可显著促进先驱体高温下的碳热还原过程及晶粒的生长。Li 等^[51]将所制备的先驱体在 1650 °C 热解时保温时间从 1 h 增加到 2 h 时, 热解产物中氧化物的含量明显降低。

4 先驱体转化含钬超高温陶瓷的组成、结构与性能

4.1 Hf—O 键聚合物转化超高温陶瓷的组成、结构与性能

4.1.1 Hf—O 键聚合物转化超高温陶瓷的组成与结构 Hf—O 键聚合物转化陶瓷往往由 HfC、HfB₂ 相或其复相陶瓷组成, 高制备温度(>1600 °C)使产物中的 N、O 元素分解逸出, 一般不含 HfN 相, 产物中含有游离碳, 其含量可通过先驱体分子结构和热解工艺进行调控。

Wang 等^[15]合成的 Hf—O 键聚合物在 1600 °C 氩气下热解得到了 HfC(O)陶瓷, 晶粒尺寸为 100.0 nm, 产物中含有少量 m-HfO₂ 相, Hf—O 键聚合物与液态聚碳硅烷共混后在 1600 °C 氩气下热解制备了 HfC/ β -SiC 陶瓷, 其中 HfC 相的含量可达 76.4%、晶粒尺寸为 63.6 nm。

Hf—O 键聚合物转化的 HfB₂ 基陶瓷往往为多孔材料, 如 Ghelich 等^[16-17]以 HfCl₄、acac、C₂H₅OH、

H₃BO₃ 为原料合成的先驱体经静电纺丝后在 1500 °C 氩气下热解制备了介孔 HfB₂ 或 HfB₂/HfC 纳米纤维, 纤维平均直径为 98.0~121.0 nm, HfB₂ 晶粒尺寸为 (38±2) nm, 平均孔径为 5.1~6.6 nm, 比表面积为 75.7~158.3 m²·g⁻¹。另外, Cai 等^[13]以 HfOCl₂·8H₂O、acac、甲醇为原料合成的聚钬氧烷与聚甲硅烷基乙炔(PMSA)、H₃BO₃、线性酚醛树脂共混后在 1500 °C 氩气下热解得到了 HfB₂/HfC/SiC/C 陶瓷, 其中 HfB₂ 的晶粒尺寸约为 43.0 nm, Hf 含量为 57.0%。

Hf—O 键聚合物转化陶瓷的微观结构见图 6(b-d), 无机粉体烧结产物陶瓷颗粒达到微米级且粒径分布不均, 颗粒之间松散堆积(图 6a), 影响产物高温及力学性能, 而通过聚合物转化制备的含钬超高温陶瓷可降低 HfC 或 HfB₂ 的晶粒尺寸, 提高其致密化程度。

Hf—O 键聚合物 1600 °C 热解产物主要由 HfC 或 HfB₂ 及其复相陶瓷组成, 产物含钬相含量较高, 晶粒尺寸较小, 致密度较无机粉体烧结产物有明显的提升。

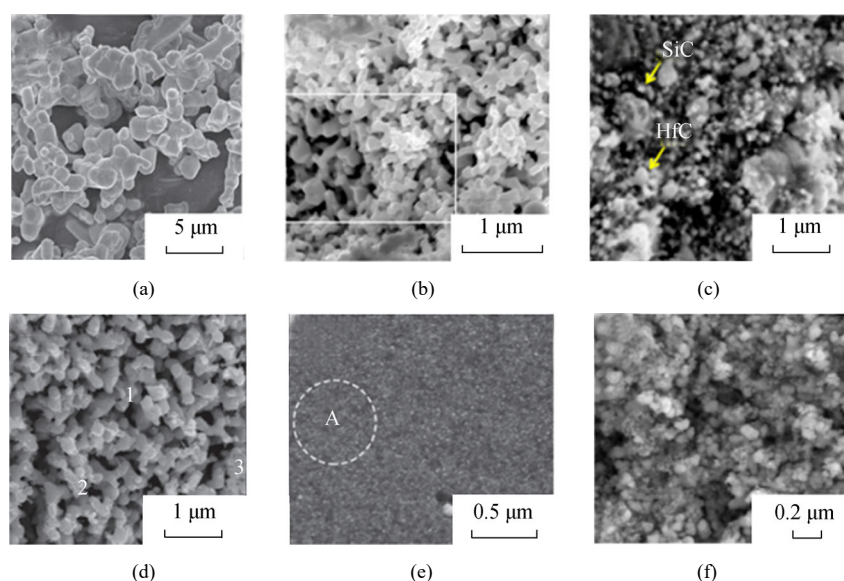


图 6 无机烧结(a)HfB₂^[52]及 Hf—O 键聚合物转化的(b)HfC^[15]、(c)HfC/SiC^[14]、(d)HfB₂/HfC/SiC^[13]和无氧有机钬聚合物转化的(e)HfC/SiC^[26]、(f)HfB₂/HfC^[31]陶瓷的表面形貌

Fig. 6 Surface morphologies of (a) inorganic sintered HfB₂^[52] ceramics, (b) HfC^[15], (c) HfC/SiC^[14], (d) HfB₂/HfC/SiC^[13] ceramics derived from polymers containing Hf—O bonds and (e) HfC/SiC^[26], (f) HfB₂/HfC^[31] ceramics derived from non-oxygen organic hafnium polymers

4.1.2 Hf—O 键聚合物转化超高温陶瓷的性能

1) 超高温性能

Hf—O 键聚合物转化陶瓷热失重较大, 产物具有优异的高温稳定性能, 其热质量损失情况见图 7。如 Hf—O 键聚合物转化的 HfCO 陶瓷在 1600 °C 时

质量损失达 25.0%^[15], 其质量损失高于无氧先驱体转化陶瓷, 这说明较高 O 含量对陶瓷超高温性能是不利的。

2) 抗氧化性能

HfC 在没有空气和湿气的情况下有着优异的热

机械性能,但在低温(<1200 °C)空气中迅速氧化为多孔的 HfO_2 [23]。 HfB_2 具有比 HfC 更好的低温抗氧化性能,其在 700~1050 °C [53] 氧化生成 HfO_2 和 B_2O_3 , 生成的流动性良好的 B_2O_3 可以填充 HfO_2 的孔隙,在 1000~1200 °C [39,41,54–57] 时, B_2O_3 由于挥发导致保护性能下降,掺 N 可以限制 B 的释放,提高抗氧化性能 [55]。 SiC 氧化生成的 SiO_2 可以很好地填充多孔 HfO_2 进而有效保护基体。

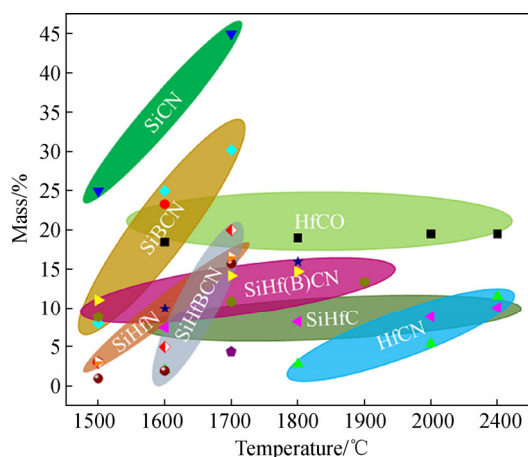


图 7 部分含钨超高温陶瓷高温热失重情况 [26,34–35,38,40,42]
Fig. 7 Weight loss of some hafnium-containing ultra-high temperature ceramics at high temperature [26,34–35,38,40,42]

Hf—O 键聚合物在热解过程中由于碳热还原反应致使 CO 等小分子物质逸出,产物往往具有较多的孔洞和裂纹,难以致密化,但其热解产物仍具有良好的抗氧化性能。如 Liu 等 [46] 制备的 SiHfCNO 复杂多相纤维在 1650 °C 氧化 2 h 后仍可保持完整的 3 d 结构,没有明显的交联和黏结。Brahmandam 等 [58] 采用 HfO_2 和 SiCN 先驱体制备的 SiHfCNO 复合陶瓷在 1300 °C 水热氧化 200 h 后没有明显的质量损失或强度下降,其强度为 110.0 MPa,而直接以 HfO_2 和 SiCN 粉末烧结获得的 SiHfCNO 复合陶瓷在 1300 °C 水热氧化仅 50 h 后强度可由 55.0 MPa 降至 10.0 MPa。

3) 抗烧蚀性能

将先驱体转化含钨超高温陶瓷进行高温烧结或制备陶瓷基复合材料,采用等离子风洞或氧乙炔焰等高速热气流机械冲刷来研究材料的抗烧蚀性能。表 3 为含钨超高温陶瓷的烧蚀性能。

在 3000 °C 时, HfC 的蒸发率低于 $10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ [70], 该温度下形成的 HfO_2 结构致密,对材料具有很好的保护作用,温度降低至 2000~2500 °C 时, HfO_2 发生相变形成裂纹降低了 HfC 的抗烧蚀性能。 HfB_2 具有较好的抗烧蚀性能,如 Paul 等 [9] 制备的

表 3 含钨超高温陶瓷的抗烧蚀性能
Table 3 Ablation resistance of ultra-high temperature ceramics containing hafnium

Composite	Preparation method*	Ablation method	Ablation temperature/°C/ (time/s)	Heat flux/(MW·m ⁻²)	Linear ablation rate/(μm·s ⁻¹)	Mass ablation rate/ (mg·s ⁻¹)
$\text{C}_f/\text{HfC-SiC}$ [61]	PIP+GSI	$\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	2120/(60)		1.00	0.33
$\text{C}_f/\text{HfC-SiC}$ [59]	PIP	Plasma wind tunnel	2454/(600)	3.50	-0.25~ -0.05	0.007 3~0.011
			2500/(60)	5.10	0.33	1.99
$\text{C}_f/\text{HfC-SiC}$ [60]	PIP	$\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	3000/(120)	4.20	0.91	1.30
$\text{C}_f/\text{HfC-SiC}$ [61]	PIP	$\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	3000/(60)		6.00	0.51
$\text{C}_f/\text{HfC-SiC}$ [62]	PIP+SI	Plasma	2600/(300)		1.58	1.18 g·s ⁻¹
$\text{C}_f/\text{HfC-SiC}$ [63]	PIP+CVI	$\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	2300/(60~180)	2.38	0.90~3.40	0.21~0.80
$\text{SiC}_f/\text{HfC-SiC}$ [63]	PIP+CVI	$\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	2300/(60~180)	2.38	-0.40~1.10	0.39~0.90
$\text{SiC}_f/\text{HfC-SiC}$ [64]	PIP	$\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	2350/(60)		7.04~9.18	1.32~1.79
			2400/(30)		15.00	0.58
C/C-HfC-SiC [7]	PIP+SI	$\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	2400/(60)	4.18	15.00	0.56
			2400/(90)		8.00	1.70
C/C-HfC-SiC [65]	PIP+GSI	$\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	1950/(120)		5.06	1.03
C/C-HfC-SiC [66]	CVD	$\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	2300/(60)	2.40	2.00~5.70	2.00~4.20
			1960/(90)	2.38	3.14	0.12
C/C-HfB_2 [67]	PIP	$\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	2180/(90)	4.18	6.56	0.25
			2250/(90)	2.38	2.06	0.13
$\text{C/C-HfB}_2\text{-SiC}$ [68]	PIP+RMI	$\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	2250/(90)		2.06	0.13
$\text{C/C-HfB}_2\text{-SiC}$ [69]	PIP+SI	$\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	2500/(120)		0.41	0.50

*PIP is precursor infiltration and pyrolysis, SI is slurry impregnation, CVD is chemical vapor deposition, CVI is chemical vapor infiltration, RMI is reaction melt infiltration, GSI is gaseous silicon infiltration.

C/C-HfB₂ 复合材料在 2650 °C 烧蚀 10 s 后表面仅出现 45.0 μm 厚的致密氧化层, 没有明显的裂纹。引入 SiC 形成的 SiO₂、高黏度的硅酸钪(HfSiO₄)可有效填充和稳定多孔 HfO₂ 骨架, 促进 HfO₂ 的致密化, 进而提升材料的抗烧蚀性能, 如 Zhang 等^[67-68]制备的 C/C-HfB₂ 复合材料在 2200 °C 氧乙炔焰下烧蚀 90 s 后的线和质量烧蚀率分别为 6.56 μm·s⁻¹、0.27 mg·s⁻¹, 引入 SiC 后分别降至 2.06 μm·s⁻¹、0.13 mg·s⁻¹。

Hf—O 键聚合物在 PIP 碳热还原过程中逸出的 CO 等小分子气体产生的孔洞和裂纹使产物难以致密化, 无法有效抵抗高温热气流烧蚀时的冲刷。Hf—O 键聚合物转化陶瓷基复合材料可通过 CVI、GSI、RMI 等工艺进一步致密化, 提高抗烧蚀性能。Eranezhuth 等^[18]采用 Hf—O 键聚合物先驱体烧结制备的 HfN—SiC 陶瓷泡沫在 1600 °C 氧乙炔焰下烧蚀 90 s 后的质量烧蚀率为 1.33 mg·s⁻¹。Yan 等^[61]制备的 C_f/HfC—SiC 复合材料在 3000 °C 氧乙炔焰下烧蚀 60 s 后的质量烧蚀率仅为 0.51 mg·s⁻¹。

Hf—O 键聚合物转化含钪超高温陶瓷尽管具有较多的气孔和裂纹, 但整体上仍具有良好的超高温、抗氧化、抗烧蚀性能。

4.2 Hf—C/Hf—N 键聚合物转化超高温陶瓷的组成、结构与性能

4.2.1 Hf—C/Hf—N 键聚合物转化超高温陶瓷的组成与结构

Hf—C/Hf—N 键聚合物转化陶瓷由 HfN、HfC(N)或 HfB₂ 相组成, 含有一定的游离碳, 由于无氧结构避免了高温下的碳热还原过程, 所得产物具有更高的致密度。

Hf—C 键聚合物经高温热解可直接转化为 HfC/SiC 等陶瓷。Cheng 等^[26]合成的 Hf—C 键聚合物在 1600 °C 氩气下热解制备了 HfC/SiC 陶瓷, 其中 Hf 含量达 63.7%。Wu 等^[28]合成的聚合物 PHS 在 1600 °C 氩气下热解制备了 HfC/SiC 纳米复相陶瓷。

Hf—N 键聚合物热解会优先转化为碳氮化物,

经氮的高温碳热分解而逐渐转化为碳化物或硼化物陶瓷。Cheng 等^[29-30]合成的 Hf—N 键聚合物在 1600 °C 氩气下热解后得到晶粒尺寸在 20.0~100.0 nm 的 HfC(N)陶瓷, 其中 Hf 元素含量可达 83.1%~89.3%。Zhao 等^[31]合成的 Hf—N 键聚合物在 1800 °C 热解制备了 HfB₂/HfC 纳米陶瓷, 其中 Hf 含量可达 87.5%, HfB₂ 和 HfC 的平均晶粒尺寸分别为 34.9 和 74.1 nm, HfB₂ 相含量高达 86.4%。Song 等^[34]合成的 Hf—N 键聚合物在 1700 °C 氩气下热解制备了 HfB₂/HfC/β-SiC 多相纳米陶瓷, 均匀分布的多相结构及游离碳的存在使陶瓷具有较好的吸波性能。

利用有机硅聚合物与 Hf(NEt₂)₄ 反应可制备 Hf—N 键聚合物, 转化的陶瓷主要由 HfC、HfN 或 HfB₂ 相组成, 陶瓷致密度高、含钪相分布均匀, 但引入的钪含量较低。Wen 等^[35,40]以烯丙基氢聚碳硅烷(SMP10)、Hf(NMe₂)₄ 合成的聚合物在 1700 °C 氩气下热解得到了 HfC(N)/β-SiC 陶瓷, 晶粒尺寸约为 37.0 nm; 进一步引入 BH₃·SMe₂ 后, 在 1900 °C 氩气条件下热解制备了纳米 HfC(N)/HfB₂/β-SiC 多相陶瓷, 其中含钪相的含量仅为 20.0%。Zhou 等^[37]以 PHPS 和 Hf(NMe₂)₄ 合成的先驱体聚合物在 1600 °C 氮气下热解制备了纳米 HfN/Si₃N₄ 陶瓷, 其中 HfN 相的含量约为 21.0%、晶粒尺寸为 9.4 nm。Li 等^[41]以 PHPS、Hf(NEt₂)₄ 和 BH₃·SMe₂ 合成的先驱体在 1700 °C 氮气下热解制备了 α-Si₃N₄/β-Si₃N₄/HfB_xN_{1-x} 陶瓷, 其 HfB_xN_{1-x} 相含量为 1.5%~2.7%。

Hf—C/Hf—N 键聚合物转化陶瓷的典型微观形貌(见图 6e 和图 6f), 其热解产物致密度更高、含钪相晶粒尺寸更小、分布更均匀。热解产物中的游离碳包覆在超高温陶瓷表面形成核壳结构(图 8), 3.0~5.0 nm 厚的碳壳抑制 HfC、HfC_xN_{1-x}、HfB₂ 等超高温相的晶粒长大, 还可提高晶界扩散率^[40]改善陶瓷的烧结性能, 提高陶瓷的电导率^[44]和介电常数^[71], 提高陶瓷的微波吸收性能^[49]。

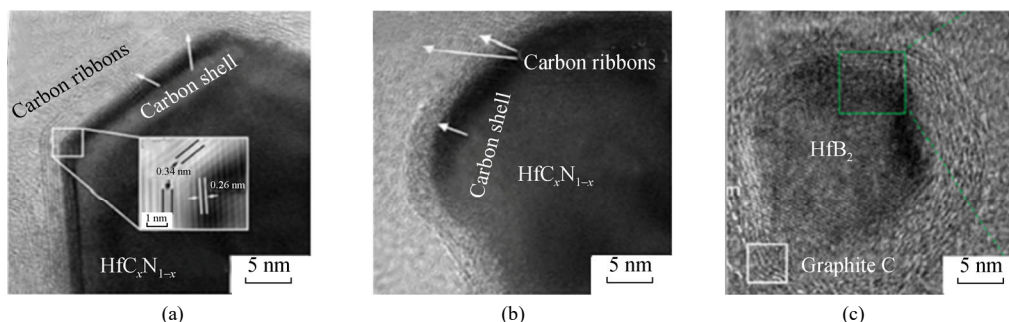


图 8 无氧有机钪聚合物转化的(a)HfC(N)/β-SiC^[40]、(b)HfC(N)/HfB₂/β-SiC^[40]及(c)HfB₂/HfC^[31]陶瓷中的核壳结构

Fig.8 Core-shell structure in (a) HfC(N)/β-SiC^[40], (b) HfC(N)/HfB₂/β-SiC^[40] and (c) HfB₂/HfC^[31] ceramics derived from non-oxygen organic hafnium polymers

Hf—C 键聚合物转化陶瓷主要由 HfC 及其复相陶瓷组成, 产物中具有较高的钨含量。Hf—N 键聚合物转化陶瓷主要由 HfC、HfN 或 HfB₂ 及其复相陶瓷组成, 单源先驱体路线产物转化陶瓷含钨相含量高、晶粒尺寸小、分布均匀, 聚合物改性路线产物转化陶瓷则具有较低的钨含量。相对于 Hf—O 键聚合物, Hf—C/Hf—N 键聚合物转化陶瓷致密度显著增加, 含钨相晶粒尺寸更小、分布更均匀。

4.2.2 Hf—C/Hf—N 键聚合物转化超高温陶瓷的性能

1) 超高温性能

Hf—C/Hf—N 键聚合物转化超高温陶瓷具有更小的晶粒尺寸、更均匀的晶相分布、更致密的结构, 因而具有更好的高温稳定性能。含钨超高温陶瓷的超高温性能与其组成结构以及超高温相含量有关。Hf—C/Hf—N 键主链聚合物转化的 SiHfC 陶瓷中的 Hf 含量为 73.6%, 2400 °C 处理 1 h 时的热质量损失为 10.1%^[26], 比 Hf—O 键聚合物转化陶瓷低约 10.0%(图 7); 而聚合物改性含钨先驱体尽管具有高的陶瓷产率, 但钨引入量有限, Yuan 等^[42]制备的 SiHfBCN 陶瓷中 Hf 含量仅为 28.6%, 1700 °C 氩气下热处理 5 h 后的热质量损失可达 35.0%。

2) 抗氧化性能

高的致密度、低的氧含量、均匀的相分布及细小的晶粒尺寸可以使陶瓷在低温下快速形成致密的保护性氧化层, 有利于提升材料的抗氧化性能。

Hf—C/Hf—N 键聚合物的无氧结构使其热解产物在纳米尺度上具有细小的晶粒尺寸以及均匀的相分布, 有利于在 1500 °C 以下氧化环境中快速形成致密的氧化保护层^[39,55]。Yuan 等^[39]制备的 SiHfCN 陶瓷在 1500 °C 空气中氧化 14 h 后质量增加 10.0%, 而 SiHfBCN 陶瓷质量增加则小于 1.0%。Li 等^[41]制备的 α -Si₃N₄/HfB_xN_{1-x} 陶瓷在 1500 °C 空气中氧化 50 h 增重为 2.5%~4.3%。Luan 等^[54]制备的 C_f/SiC-SiHfBCN 复合材料在 1400 °C 水热氧化 50 h 后强度保持率为 75.0%。Xu 等^[55]制备的 SiC_f/SiC-SiHfBCN 复合材料在 1300 °C 水氧中可对 SiC_f 提供至少 100 h 的无损伤保护。

3) 抗烧蚀性能

Hf—C/Hf—N 键聚合物转化陶瓷均匀致密的组成结构和分布使其具有优异的抗烧蚀性能。如 Yan 等^[60]制备的 C_f/HfC-SiC 复合材料在 3000 °C 氧乙炔焰下烧蚀 120 s 后的线烧蚀率为 0.91 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、质量烧蚀率为 1.99 $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$ 。另外, 钨基复合材料似乎具有比

钨基复合材料更好的抗烧蚀性能。C/C-HfB₂-SiC^[69] 复合材料在 2500 °C 氧乙炔焰下烧蚀 120 s 后的线烧蚀率为 0.41 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 而 C/C-ZrB₂-SiC^[72] 复合材料的线烧蚀率为 0.91 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

Hf—C/Hf—N 键聚合物转化含钨超高温陶瓷具有致密的结构、细小的晶粒尺寸及均匀分布的相组成, 进而具有良好的超高温、抗氧化和抗烧蚀性能, 具有良好的应用前景。

5 有机钨聚合物转化含钨超高温陶瓷的应用

5.1 制备超高温陶瓷粉体

有机钨聚合物高温热解后可直接转化为陶瓷粉体, 具有含钨相晶粒尺寸更小、分布更均匀、氧含量更低、制备温度更低的优势, 可用于高温烧结合成、高温陶瓷涂层等。钨改性聚硅氮烷转化的 SiHfCN 非晶陶瓷粉末^[39]经 1950 °C 真空条件下放电等离子体烧结(SPS)制备了 HfC(N)/ β -SiC/ β -Si₃N₄ 陶瓷, 其孔隙率约为 0.12%~0.15%, 硬度为 26.8 GPa。钨改性聚碳硅烷转化的 SiHfBCN 非晶陶瓷粉末^[40]经 SPS 烧结得到的 SiC/HfC_xN_{1-x}/HfB₂/C 陶瓷孔隙率约为 0.00%, 硬度和弹性模量分别为 25.7 GPa 和 344.7 GPa。

5.2 制备超高温陶瓷纤维

如图 9 所示, 利用有机钨聚合物良好的成型性能, 采用静电纺丝或熔融纺丝, 经交联热解可获得超高温陶瓷纤维。Ghelich 等^[16-17]制备的多孔 HfB₂、HfB₂/HfC 纳米纤维(见图 9c)平均直径为 (98±24) nm, 比表面积为 158.0 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。Liu 等^[46]制备的 HfO₂/Si₃N₄ 陶瓷纤维在 RT-1300 °C 下具有低的热导率(0.031~0.289 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。Cheng 等^[30]所制备的 HfC 纤维(图 9(a))抗拉强度为 365.0 MPa。此外, 在 Fe、Ni 等的催化下, 含钨先驱体还可以转化为超高温陶瓷晶须或纳米线(图 9d~图 9f)。目前, 在制备连续含钨超高温陶瓷纤维方面存在瓶颈, 制备出性能优异的连续含钨超高温陶瓷纤维是实现超高温陶瓷基复合材料工程化应用的高效手段。

5.3 制备超高温陶瓷基复合材料

利用有机钨聚合物的熔融溶解性能, 采用 PIP 工艺可制备超高温陶瓷基复合材料, Duan 等^[59]采用液态 HfC 先驱体和 PCS 制备了 C_f/HfC-SiC 复合材料, 其在 2454 °C 烧蚀 600 s 后的质量烧蚀率为 0.0073~0.011 $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$ 、线烧蚀率为 -0.25~ -0.05 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。Yan 等^[61]制备了 C_f/HfC-SiC 复合材料, 其断裂韧性

为 $15.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、强度为 386.2 MPa ，在 3000°C 氧乙炔焰下烧蚀 60 s 后的质量烧蚀率为 $0.51 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

显然，采用 PIP 工艺制备的复合材料具有优异的力学和抗烧蚀性能。

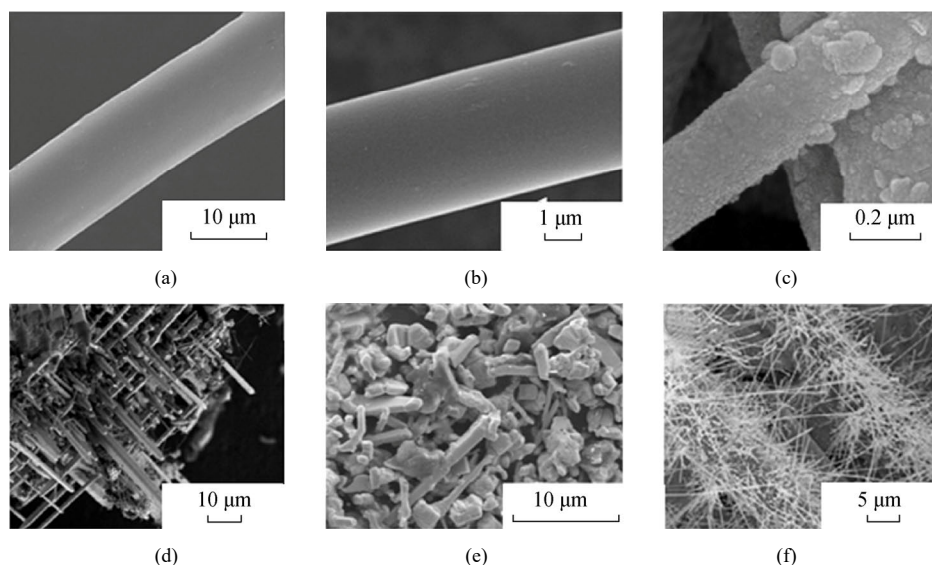


图 9 (a) $\text{HfC}^{[30]}$ 、(b) $\text{HfC}/\text{SiC}^{[19]}$ 及 (c) $\text{HfB}_2/\text{HfC}^{[16]}$ 纤维和 (d) $\text{HfC}^{[4]}$ 、(e) HfB_2 晶须^[73] 及 (f) HfC 纳米线^[74] 的表面形貌
Fig. 9 Surface morphologies of (a) $\text{HfC}^{[30]}$, (b) $\text{HfC}/\text{SiC}^{[19]}$, (c) $\text{HfB}_2/\text{HfC}^{[16]}$ fibers and (d) $\text{HfC}^{[4]}$, (e) $\text{HfB}_2^{[73]}$ whiskers and (f) $\text{HfC}^{[74]}$ nanowires

6 未来发展趋势

先驱体转化含钪超高温陶瓷以其组成结构设计性、良好的工艺适用性、优异的超高温性能，在超高温陶瓷粉体、纤维、复合材料制备上有广泛的应用前景。未来先驱体转化含钪超高温陶瓷的发展趋势主要分为以下 4 个方面：

1) 开发性能更优异的有机钪聚合物。先驱体是转化制备超高温陶瓷的基础，现有先驱体在加工成型性、成本、超高温性能等方面难以完全满足纤维与复合材料的应用要求，开发复合材料与纤维用低成本、高转化率、高性能的有机钪聚合物是下一步应用与发展的关键。

2) 突破连续超高温陶瓷纤维制备技术。连续纤维增韧的超高温陶瓷基复合材料是工程化应用急需的材料，现有碳纤维、碳化硅纤维难以完全满足超高温陶瓷基体热匹配要求，开发连续超高温陶瓷纤维是提升超高温陶瓷基复合材料性能、实现其应用的瓶颈问题。

3) 拓展先驱体转化含钪超高温陶瓷的应用领域。探索先驱体转化含钪超高温陶瓷新的应用领域，加强在传统超高温热防护领域的使役性能研究，探索其在超高温吸波、透波等功能领域的应用。

4) 探索先驱体转化超高温陶瓷的新研发范式。

在先驱体结构设计、转化过程分析、服役性能预测等方面，加强理论数据库建设，结合机器学习等人工智能方法，加速聚合物先驱体和超高温陶瓷研发，颠覆现有试错式研发范式。

参考文献:

- [1] FAHRENHOLTZ W. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications[M].
- [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): 1900269.
- [3] BIN MUJIB S, ARUNACHALAM S R, SINGH G. Low-temperature synthesis of HfC/HfO_2 nanocomposites from a commercial single-source precursor[J]. Int J Ceram Eng Sci, 2023, 5(5): e10187.
- [4] ZHANG B W, ZHONG F G, QIU X C, et al. Hydrothermal synthesis of HfC whiskers and its toughening effect on $\text{ZrB}_2\text{-HfO}_2$ coatings[J]. J Solid State Chem, 2024, 329: 124384.
- [5] WANG Z, CHENG Y, LI K W, et al. Synthesis and formation mechanism of HfB_2 ultrafine powders with low oxygen via flocculating settling assisted process and carbo/borothermal reduction[J]. J Mater Sci Technol, 2023, 164: 229–239.
- [6] YAN C L, YE L S, CHEN L Y, et al. Properties and microstructure of $\text{Cf}/\text{HfC-SiC}$ composite prepared by combined process[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2024, 21(1): 230–239.
- [7] JIAO X Y, TAN Q, HE Q C, et al. Cyclic ablation behavior of mullite-modified $\text{C}/\text{C-HfC-SiC}$ composites under an oxyacetylene flame at about 2400°C [J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(10): 4309–4321.
- [8] GHADAMI S, TAHERI-NASSAJ E, BAHARVANDI H R, et al. Effect of *in situ* VSi_2 and SiC phases on the sintering behavior and the

- mechanical properties of HfB₂-based composites[J]. *Sci Rep*, 2020, 10(1): 16540.
- [9] PAUL A, RUBIO V, BINNER J, et al. Evaluation of the high temperature performance of HfB₂ UHTC particulate filled Cf/C composites[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2017, 14(3): 344–353.
- [10] GHELICH R, JAHANNAMA M R, ABDIZADEH H, et al. Effect of incorporation of hafnium diboride nanofibers on thermomechanical properties of carbon fiber–phenolic composites[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(9): 5817–5834.
- [11] GHADAMI S, TAHERI-NASSAJ E, BAHARVANDI H R, et al. Improvement of mechanical properties of HfB₂-based composites by incorporating *in situ* SiC reinforcement through pressureless sintering[J]. *Sci Rep*, 2021, 11(1): 9835.
- [12] WU Y H, YE L, SUN Y N, et al. Synthesis and pyrolysis of soluble cyclic Hf-schiff base polymers[J]. *Chin J Polym Sci*, 2021, 39(6): 659–664.
- [13] CAI T, QIU W F, LIU D, et al. Synthesis, characterization, and microstructure of hafnium boride-based composite ceramics via preceramic method[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(6): 1999–2004.
- [14] PATRA N, LEE W E. Facile precursor synthesis of HfC–SiC ultra-high-temperature ceramic composite powder for potential hypersonic applications[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2018, 1(9): 4502–4508.
- [15] WANG X Z, ZHANG L Y, WANG Y F. Preparation of HfC–SiC ultra-high-temperature ceramics by the copolycondensation of HfC and SiC precursors[J]. *J Mater Sci*, 2022, 57(7): 4467–4480.
- [16] GHELICH R, JAHANNAMA M R, ABDIZADEH H, et al. Hafnium diboride nonwoven mats with porosity/morphology tuned *via* different heat treatments[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 248: 122876.
- [17] GHELICH R, ABDIZADEH H, JAHANNAMA M R, et al. A different chemical route to prepare hafnium diboride-based nanofibers: Effect of chemical composition[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2020, 17(5): 2123–2136.
- [18] ERANEZHUTH W A, SRIDAR S, ADHIMOOLAM B K, et al. Ablation resistance of precursor derived Si–Hf–C–N(O) ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(15): 3717–3723.
- [19] LOKESH VENDRA S S, KOROLEVA E, FILIMONOV A, et al. Spark plasma sintered Si(Hf)OC nanocomposites exhibiting thermally stable dielectric behavior processed through precursor route[J]. *Mater Chem Phys*, 2023, 302: 127717.
- [20] BAE S G, KIM S, JEONG H, et al. Effect of carbon and oxygen on the high-temperature properties of silicon carbide–hafnium carbide nanocomposite fiber[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(4): 1385–1396.
- [21] BAE S G, OH M, LEE Y, et al. Fabrication and high-temperature performance evaluation of silicon carbide–Hafnium carbide nanocomposite fiber[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(9): 13295–13303.
- [22] ZHANG X M, ZHANG Y Y, GUO L X, et al. Ablation resistance of ZrC coating modified by polymer-derived SiHfOC ceramic microspheres at ultrahigh temperature[J]. *J Mater Sci Technol*, 2024, 182: 119–131.
- [23] ANAND R, LU K, NAYAK B B, et al. Structural evolution and oxidation resistance of polysilazane-derived SiCN–HfO₂ ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2024, 107(3): 1657–1668.
- [24] TERAUDS K, RAJ R. Limits to the stability of the amorphous nature of polymer-derived HfSiCNO compounds[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(7): 2117–2123.
- [25] INZENHOFER K, SCHMALZ T, WRACKMEYER B, et al. The preparation of HfC/C ceramics via molecular design[J]. *Dalton Trans*, 2011, 40(17): 4741–4745.
- [26] CHENG J, WANG X Z, WANG H, et al. Preparation and high-temperature behavior of HfC–SiC nanocomposites derived from a non-oxygen single-source-precursor[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(11): 5044–5055.
- [27] TIAN Y L, GE M, ZHANG W G, et al. Metallocene catalytic insertion polymerization of 1-silene to polycarbosilanes[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 16274.
- [28] WU Y H, CHEN F H, HAN W J, et al. Synthesis and pyrolysis of non-oxide precursors for ZrC/SiC and HfC/SiC composite ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(14): 22102–22107.
- [29] CHENG J, WANG X Z, WANG J, et al. Synthesis, ceramic conversion and microstructure evolution of HfC-based nanocomposites derived from precursors with different nitrogen contents[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 764: 387–396.
- [30] CHENG J, WANG X Z, WANG J, et al. Synthesis of a novel single-source precursor for HfC ceramics and its feasibility for the preparation of Hf-based ceramic fibres[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(6): 7305–7309.
- [31] ZHAO Z, HAN C, WANG X Z, et al. Synthesis and pyrolysis of Hf–N–B backbone polymer precursor for HfC/HfB₂ composite ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2024, 107(5): 3424–3435.
- [32] XU Y F, HU J D, CHEN Z Y, et al. Precursor-derived SiHfBCN ceramics with ultrahigh temperature stability: Facile preparation, phase evolution behavior, and mechanism of ultrahigh temperature thermal stability[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(3): 4350–4358.
- [33] SHEN J, TANG Z C, TUSIIME R, et al. Effects of hafnium sources and hafnium content on the structures and properties of SiBNC–Hf ceramic precursors[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(5): 3239–3251.
- [34] SONG Y, LIU Z Y, ZHANG X C, et al. Single source precursor derived SiBCNHF ceramic with enhanced high-temperature microwave absorption and antioxidation[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 126: 215–227.
- [35] 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.
- [36] ZENG G, XU P, ZENG C, et al. Synthesis and pyrolysis of single-source precursor for HfC_xN_{1–x}–SiC ceramic with different SiC contents[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(16): 22967–22974.
- [37] ZHOU C, GAO X, XU Y, et al. Synthesis and high-temperature evolution of single-phase amorphous Si–Hf–N ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(7): 2007–2015.
- [38] LI W, LI F, YU Z J, et al. Polymer-derived SiHfN ceramics: From amorphous bulk ceramics with excellent mechanical properties to high temperature resistant ceramic nanocomposites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(11): 4493–4502.
- [39] YUAN J, LI D, JOHANNIS K E, et al. Preparation of dense SiHf(B)CN-based ceramic nanocomposites *via* rapid spark plasma sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(16): 5157–5165.
- [40] WEN Q B, YU Z J, RIEDEL R, et al. Single-source-precursor synthesis and high-temperature evolution of a boron-containing SiC/HfC ceramic nano/micro composite[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(5): 3002–3012.
- [41] LI W, DU H Z, TIAN C M, et al. Single-source-precursor derived bulk Si₃N₄/HfB_xN_{1–x} ceramic nanocomposites with excellent oxidation resistance[J]. *Z Für Anorg Und Allg Chem*, 2022, 648(21): e202200203.
- [42] 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.
- [43] GURON M M, KIM M J, SNEDDON L G. A simple polymeric precursor strategy for the syntheses of complex zirconium and hafnium-based ultra high-temperature silicon-carbide composite ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(5): 1412–1415.
- [44] YU Z J, WANG Z Y, DONG X C, et al. Liquid single-source-precursor synthesis and phase evolution of SiC–HfC–C ceramics nanocomposites with core-shell structured SiC@C and HfC@C nanoparticles[J]. *Open Ceram*, 2023, 15: 100430.
- [45] LI W, WIDENMEYER M, DING J X, et al. Phase evolution and oxidation resistance of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{HfB}_2/\text{HfB}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y}$ ceramic nanocomposites prepared from tailored preceramic polymers[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(21): 34164–34172.
- [46] LIU H L, LIU C Z, SUI Y, et al. Preparation of silicon-nitride ceramic fibers with hafnium compounds loaded on the surface and the high temperature properties[J]. *Vacuum*, 2024, 220: 112732.
- [47] ZHANG M, FAN X M, YE F, et al. Synthesis, microstructure and electromagnetic properties of Hf-based SiBCN ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(12): 19664–19672.
- [48] CAI T, LIU D, QIU W F, et al. Polymer precursor-derived HfC–SiC ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(1): 20–24.
- [49] ZHANG M, FAN X M, YE F, et al. Evolution of the composition, microstructure and electromagnetic properties of HfOC ceramics with pyrolysis temperature[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(12): 16630–16637.
- [50] THOR N, BERNAUER J, PETRY N C, et al. Microstructural evolution of $\text{Si}(\text{Hf}, \text{Ta}_{1-x})\text{(C/N)}$ polymer-derived ceramics upon high-temperature anneal[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(4): 1417–1431.
- [51] LI Y, CHEN S A, MA X, et al. A simple way to prepare a precursor for ZrC–SiC ceramics[J]. *J Mater Sci*, 2016, 51(11): 5160–5169.
- [52] ZHU Q Q, ZHANG Y, GUO W M, et al. Selection principle of the synthetic route for fabrication of HfB_2 and HfB_2 –SiC ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(11): 6427–6432.
- [53] SUN W Z, TIAN Y, XU S D, et al. Powder synthesis, densification, microstructure, and mechanical properties of HfB_2 –HfC ceramic composites[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2024, 21(1): 195–206.
- [54] LUAN X G, ZHANG J H, WANG L, et al. Wet oxidation behavior of C/SiC–SiHf(B)CN composites at high temperature[J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2020, 3(3): 415–429.
- [55] XU X M, LUAN X G, ZHANG J H, et al. Significant improvement of ultra-high temperature oxidation resistance of C/SiC composites upon matrix modification by SiHfBCN ceramics[J]. *Compos Part B Eng*, 2023, 253: 110553.
- [56] 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.
- [57] LYU Y, DU B H, CHEN G Q, et al. Microstructural regulation, oxidation resistance, and mechanical properties of Cf/SiC/SiHfBOC composites prepared by chemical vapor infiltration with precursor infiltration pyrolysis[J]. *J Adv Ceram*, 2022, 11(1): 120–135.
- [58] BRAHMANDAM S, RAJ R. Novel composites constituted from hafnia and a polymer-derived ceramic as an interface: Phase for severe ultrahigh temperature applications[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(10): 3171–3176.
- [59] DUAN L Y, LUO L, LIU L P, et al. Ablation of C/SiC–HfC composite prepared by precursor infiltration and pyrolysis in plasma wind tunnel[J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9(3): 393–402.
- [60] YAN M, LI H J, FU Q G, et al. Ablative property of C/C–SiC–HfC composites prepared via precursor infiltration and pyrolysis under 3000 °C oxyacetylene torch[J]. *Acta Metall Sin Engl Lett*, 2014, 27(6): 981–987.
- [61] 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.
- [62] CHEN B W, KAN Y M, NI D W, et al. Long-term ablation mechanisms of the $\text{YB}_4\text{–Al}_2\text{O}_3\text{–Si}_3\text{N}_4$ modified Cf/HfC–SiC composites at 2600 °C[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(3): 1496–1504.
- [63] FENG T, TONG M D, HOU W B, et al. Flexural properties of cyclic ablated SiCf/HfC–SiC composites[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(9): 12851–12858.
- [64] HOU W B, QI W, YANG Y Q, et al. Effect of slurry and sol-gel introduce SiC_{nws} on ablation and bending behaviors of modified SiCf/HfC–SiC composites[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2022, 19(4): 1956–1969.
- [65] ZHANG J P, XIN Y P, WANG R N, et al. Ablation behaviour of C/C–HfC–SiC composites prepared by joint route of precursor infiltration and pyrolysis and gaseous silicon infiltration[J]. *Chin J Aeronaut*, 2023, 36(9): 426–436.
- [66] TONG M D, FU Q G, HU D, et al. Improvement of ablation resistance of CVD–HfC/SiC coating on hemisphere shaped C/C composites by introducing diffusion interface[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(7): 4067–4075.
- [67] ZHANG J P, FU Q G, TONG M D, et al. Microstructure, ablation behavior and thermal retardant ability of C/C–HfB₂ composites prepared by precursor infiltration pyrolysis combined with chemical vapor infiltration[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 742: 123–129.
- [68] ZHANG J P, FU Q G, WANG L. Preparation, ablation behavior and thermal retardant ability of C/C–HfB₂–SiC composites[J]. *Mater Des*, 2017, 132: 552–558.
- [69] TANG Z X, YI M Z, XIANG Q L, et al. Mechanical and ablation properties of a C/C–HfB₂–SiC composite prepared by high-solid-loading slurry impregnation combined with precursor infiltration and pyrolysis[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(13): 6160–6170.
- [70] WEN Q B, LUAN X G, WANG L, et al. Laser ablation behavior of SiHfC-based ceramics prepared from a single-source precursor: Effects of Hf-incorporation into SiC[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(6): 2018–2027.
- [71] AWIN E W, SRIDAR S, KOUSAALYA A B, et al. Low frequency dielectric behavior and AC conductivity of polymer derived SiC(O)/HfC_xN_{1-x} ceramic nanocomposites[J]. *Mater Chem Phys*, 2021, 260: 124122.
- [72] RAN L P, RAO F, PENG K, et al. Preparation and properties of C/C–ZrB₂–SiC composites by high-solid-loading slurry impregnation and polymer infiltration and pyrolysis (PIP)[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2019, 29(10): 2141–2150.
- [73] WANG S Y, BI J Q, LIANG G D, et al. Hafnium boride whiskers prepared by boro/carbothermal reduction for high-performance electromagnetic wave absorption[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(3): 5121–5131.
- [74] FU Y Q, ZHANG Y L, YIN X M, et al. Two birds with one stone: Simultaneous fabrication of HfC nanowires and CNTs through efficient utilization of polymer-derived ceramics[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 129: 163–172.

Research Progress on Polymer-Derived Hafnium-Containing Ultra-High Temperature Ceramics

GUO Xiaokuo^{1,2}, WANG Xiaozhou², MAO Weiguo¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China;

2. Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Extended Abstract

Hafnium-containing ultra-high temperature ceramics refer to hafnium carbide, hafnium boride, hafnium nitride, and their multiphase ceramics, which have extremely high melting point, high hardness, high stability, excellent mechanical properties, oxidation resistance, and ablation resistance. They are ideal candidate materials for high-temperature applications such as an aerodynamic surface of high-speed aircraft, propulsion system components, plasma arc electrodes, high-temperature furnace heating elements, and high-temperature shielding. It is difficult to prepare high-purity hafnium-containing ceramic powder. The self-diffusion coefficient of ceramics is low, and conventional powder sintering has some bottlenecks in preparing large-size and complex-shaped ultra-high temperature ceramic materials. Polymer-derived ceramic is an efficient method for preparing high-performance hafnium-containing ultra-high temperature ceramic fibers and composites because of the advantages of design-able composition and structure, diversity of molding shapes, low preparation temperature, and uniform distribution of the prepared ceramics.

According to the bonding method, organic hafnium polymers can be divided into a single source and polymer-modified precursor containing Hf-O, Hf-C, and Hf-N bonds, which can be used to prepare ultra-high temperature ceramic powders, coatings, fibers, and composites. Polymers containing Hf-O bonds can be obtained *via* de-HCl condensation of hafnium-containing chlorides (such as HfCl₄, *etc.*) and hydroxyl compounds (such as sucrose, *etc.*) with di(multi)functionality or modification of organosilicon polymers with organic hafnium compounds (such as Hf(OC₄H₉)₄, *etc.*), which have the advantages of cheap and easy to obtain raw materials, simple synthesis process conditions, easy industrial production, and good stability of the prepared ceramics. However, the low densification ability restricts its applications. Polymers containing Hf-C bonds are mainly obtained *via* de-chlorination condensation of hafnium-containing chlorides (such as Cp₂HfCl₂, *etc.*) and organometallic reagents, which have high ceramic yield, good ultra-high temperature performance of the pyrolytic ceramics and high hafnium content that can be introduced by a single-source precursor route. However, cyclopentadiene rigid structures limit their melting and dissolution performance, and there is still a need to improve their formability. There are also some problems, such as the synthesis process is complex. The complex network structure and large molecular weight also limit the precursor's melting and dissolution properties synthesized by a polymer modified precursor route. The type of precursor and heat treatment process affect the composition, structure, and properties of organic hafnium polymers solidified by thermal cross-linking, gas-phase reaction cross-linking, catalytic cross-linking, and irradiation cross-linking, as well as polymer-derived HfC, HfN or HfB₂-based ceramics. Compared with the conventional inorganic powder sintering method, the hafnium-containing ultra-high temperature ceramics derived from organic hafnium polymer precursors (especially non-oxygen precursors) have the advantages of smaller grain size, more uniform distribution, lower oxygen content, and lower synthesis temperature, as well as more superior ultra-high temperature resistance, oxidation resistance, and ablation resistance.

Summary and Prospects Synthesis of organic hafnium polymers gradually tends to be non-oxidation, simplification, low cost, high conversion rate, and high performance. The pyrolysis of polymers containing Hf-O bonds needs to undergo the carbon-thermal reduction process at high temperatures, and the prepared ceramics have more pores and cracks and insufficient performance, so non-oxygen hafnium-containing polymers are an important direction for future research. The molding performance of solid precursors limits their application in preparing ultra-high temperature ceramic composites *via* the PIP method, and liquid precursors with a high ceramic yield becomes a hot direction for future development. In addition, polymer-derived continuous ultra-high temperature ceramic fibers and their composites is a research hotspot, and exploring a new paradigm of artificial intelligence to accelerate the research of ultra-high temperature ceramic materials is also an important direction for development.

Keywords polymer-derived ceramics; ultra-high temperature ceramics; organic hafnium polymers; synthesis; composition and structure