

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2015.03.003

SiBN(C)透波陶瓷纤维研究进展

马娜, 门薇薇, 王志强, 轩立新
(中航工业特种所 高性能电磁窗航空科技重点实验室, 山东 济南 250023)

摘要: SiBN(C)透波陶瓷纤维是耐高温透波复合材料与天线罩制备的关键增强材料, 是一种具有耐高温、耐腐蚀、抗氧化、透波等性能的结构功能一体化材料。SiBN连续纤维结合了 Si_3N_4 纤维和BN纤维的优点, 是一种理想的透波陶瓷纤维材料。主要综述了SiBN(C)透波陶瓷纤维的研究进展, 并对未来发展情况进行了展望。

关键词: 透波材料; 陶瓷纤维; SiBN(C)

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2015)03-0227-06

Progress in the Research of SiBN(C)Wave-transparentCeramic Fiber

MA Na, MEN Weiwei, WANG Zhiqiang, XUAN Lixin

(The Aeronautical Science Key Lab for High Performance Electromagnetic Windows, Research Institute for Special Structures of Aeronautical Composites AVIC, Ji'nan 250023, Shandong, China)

Abstract: SiBN(C) wave-transparent ceramic fiber, a key reinforcement for high temperature wave-transparent composites and radomes, is the structural and functional ceramic fiber with high temperature resistance, corrosion resistance, oxidation resistance and wave-transparent property. Combining with the advantages of Si_3N_4 fiber and BN fiber, continuous SiBN fiber is an ideal candidate as reinforcement in ceramic matrix composites for wave-transparent application. This paper reviewed the new progress of SiBN (C) wave-transparent ceramic fiber and predicted its future developments.

Key words: wave-transparent material; ceramic fiber; SiBN(C)

0 引言

透波材料是指在一定工作频率范围内能够透过电磁波的一类功能材料, 常用于保护飞行器在恶劣环境下通讯、遥测、制导、引爆等系统, 使其能够正常工作, 在运载火箭、飞船、导弹及返回式卫星等领域得到了广泛应用^[1-4]。连续纤维增强陶瓷基透波复合材料是一类重要的透波材料, 不仅具有优异的力学性能、良好的介电性能、突出的耐高温性能, 而且可实现承载、透波及防热一体化, 成为近年透波材料领域的研究热点。其中, 高强度、高模量连续纤维的耐高温性能决定了复合材料的使用温度, 已成为制约耐高温透波复合材料发展的关键因素。石英纤维是一种高性能无机纤维, 具有优良的物理化学性能, 在100 MHz~100 GHz频段范围介电常数保持不变, 介质损耗角正切的变化也非常小, 从而保证透波材料具有很

高的透波率, 是目前较为理想的宽频带透波增强材料之一^[5-8]。但石英纤维在高温条件下强度迅速下降, 450 ℃处理后的强度保留率仅约为35%, 900 ℃处理后的强度保留率只有约20%, 在900 ℃以上便会发生纤维析晶从而导致纤维强度迅速下降, 使用温度不能超过1050 ℃, 否则所得复合材料强度完全不能达到设计要求^[9-10]。随着长航时高速精确制导武器和高超声速飞行器的发展, 学者们将研究重点转向了集耐高温、透波、承载等功能于一体的耐高温氮化物透波陶瓷纤维材料上。

耐高温氮化物透波陶瓷纤维包括 Si_3N_4 纤维、BN纤维和SiBN(C)陶瓷纤维。 Si_3N_4 纤维力学性能好, 拉伸强度可达3.1 GPa, 耐温性能优良(大于1900 ℃), 但是其介电性能稍差, 介电常数和介电损耗角正切分别为5.6(10 GHz)和0.004(10 GHz)^[11], 且其高温稳定性能比BN纤维差。BN的密度低(2.26 g/cm³), 耐温性优异(惰性气氛下大于3000 ℃),

收稿日期: 2014-12-18。

修订日期: 2015-01-20。

通信联系人: 马娜(1985-), 女, 硕士, 工程师。

Received date: 2014-12-18.

Revised date: 2015-01-20.

Correspondent author: Ma Na(1985-), female, Master, Engineer.

E-mail: mana12121985@163.com

介电性能优良,介电常数和介电损耗角正切分别为4.5(10 GHz)和0.0003(10 GHz),但是其力学性能较差,其拉伸强度低,仅约数百至1000 MPa,不能满足透波复合材料的基本力学性能要求。若将二者结合,可制备一种兼具耐高温、透波、承载等功能于一体的SiBN透波陶瓷纤维。SiBN透波陶瓷纤维具有优异的耐高温、抗氧化以及抗蠕变性能,并可通过调节纤维中Si、B、N的原子比例来调节纤维的力学性能和介电性能,增加BN相组分可提高纤维的介电性能^[12-18],增加Si的相组分可从某种程度上改善纤维的力学性能。目前,国内外还没有关于SiBN陶瓷纤维研究的相关报道,各相关研究单位所制备的SiBN陶瓷纤维均含有一定量的碳元素,即SiBN(C)陶瓷纤维。

1 SiBN(C)透波陶瓷纤维制备方法

由于B、Si与N主要形成较强的共价键,B、Si元素在其氮化物中的扩散系数极低^[19-22](如表1所示),因此,很难采用传统的粉末烧结技术制备SiBN(C)纤维,先驱体转化法是目前制备SiBN(C)纤维的首选方法^[22]。其主要工艺过程如图1所示,包括先驱体的合成、熔融纺丝、不熔化处理和高温裂解。即先合成出具有一定加工性能的SiBN(C)陶瓷先驱体,经熔融纺丝得到聚硅硼氮烷纤维,由于先驱体纤维的强度很低且受热受热容易熔融并丝发生粘连,因此,要经不熔化处理使其具有一定的交联度的纤维^[23],最后经过高温裂解得到所需的SiBN(C)透波陶瓷纤维。因此,合成具有可加工性、良好可纺性先驱体是制备SiBN(C)透波纤维的关键步骤。

先驱体转化法是利用有机高分子聚合物优良的流动性、成形性、可加工性以及结构可设计性等

特点,通过易于实现的热处理工艺获得难以制备的陶瓷材料的一种有效方法。有机先驱体转化法具有如下特点^[24]:(1)先驱体和所制得陶瓷材料的微观组成可精确控制;(2)制备陶瓷的温度相对较低,对设备的要求低,可有效降低成本,有利于大规模生产;(3)有机先驱体纯度较高,烧结过程中不需要烧结助剂,避免了杂质的引入;(4)易于制备大型复杂形状的构件,易于实现净尺寸成型。因为上述优点,有机先驱体法一出现就引起了国内外材料学者的关注和青睐,对陶瓷有机先驱体分子设计和合成技术的研究也得到了迅速的发展^[25]。

目前制备SiBN(C)透波陶瓷纤维所使用的先驱体主要有两种,一种是主链或侧基含有环硼氮烷或含硼杂环的聚硼硅氮烷,另一种是含有硼的聚硅氮烷^[26]。相对应的合成方法也有两种即聚合物法和单体法^[27]。聚合物法是指用含硼聚合物对聚硅氮烷等含Si-N键的聚合物进行脱氢耦合或硼氢化反应改性,得到侧基为含硼基团的硅氮聚合物。Takamizawa等^[28]采用此方法合成SiBN(C)陶瓷先驱体,具体方法为:将聚二甲基硅烷与B-三甲基

表1 Si₃N₄和SiC元素的自扩散系数

Tab.1 Self-diffusion coefficients of carbon, nitrogen and silicon in Si₃N₄ and SiC

Solute	Self-diffusion coefficient/ 10 ⁻⁴ · m ² · s ⁻¹	T/K
Si (α-Si ₃ N ₄)	4.5 × 10 ⁻¹⁶	1673
	1.0 × 10 ⁻¹⁵	1773
N (α-Si ₃ N ₄)	1.2 × 10 ⁻¹²	1473-1683
Si (β-SiC)	8.36 × 10 ⁻⁷	2283-2547
C (β-SiC)	2.62 × 10 ⁻⁸	2128-2374

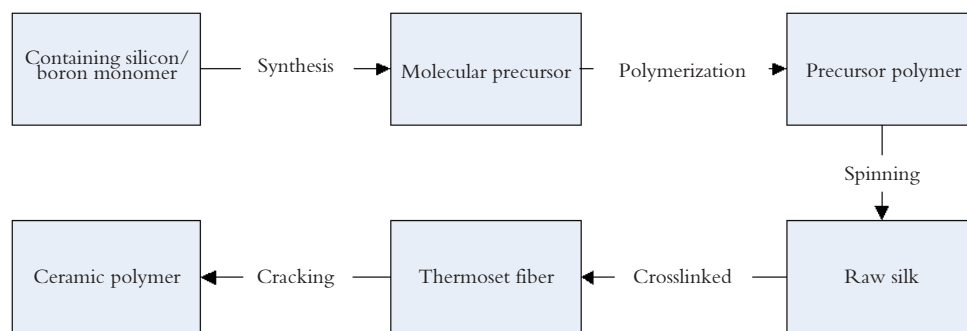


图1 先驱体转化法制备陶瓷纤维工艺流程图

Fig.1 Flow chart polymer-derived ceramic fiber technique

-N-三苯基硼氮烷混合,通过热处理、分解、缩聚等过程得到了SiBN(C)陶瓷先驱体。与单体路线相比此方法的特点是得到的先驱体分子量较高,但加工性能一般。单体法是指首先合成含Si、B、N、C的单源先驱体,然后将单源先驱体与甲胺或氨聚合得到陶瓷先驱体,其优点是合成的先驱体的组成和结构特征能够在目标陶瓷产物中保持,但本方法反应步骤较多,中间产物含有较多的活性基团,对操作环境要求非常苛刻。Jansen等^[29,30]采用此方法合成SiBN(C)陶瓷先驱体,具体方法为:以四氯硅烷、六甲基二硅氮烷和三氯化硼为原材料,通过低温下的多步反应制备得到单源先驱体 $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{BCl}_2$ (TADB),将TADB用甲胺在一定条件下聚合得到聚硼硅氮烷先驱体。

2 SiBN(C)陶瓷纤维研究进展

对SiBN(C)陶瓷纤维进行研究的科研机构主要有日本Shin-Etsu化学公司、东亚燃料公司、德国Bayer公司、德国马普所、法国里昂大学、美国麻省理工学院、美国宾夕法尼亚大学、中国国防科技大学、东华大学等。不同机构研制的SiBN(C)陶瓷纤维的基本性能如表2所示。从表中可以看出,上述科研机构所制备的SiBN纤维含有一定量的O、C元素,而含碳量较高的纤维不适宜作为透波材料使用。

日本Shin-Etsu化学公司采用Takamizawa^[28]等的方法,以硅烷 $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n$ 、有机环硼氮烷为原料合成聚硼硅氮烷陶瓷先驱体,经熔融纺丝和不熔化处理后得到不熔的纤维原丝,高温裂解得到SiBN(C)陶瓷纤维。具体过程为:将硅烷 $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n$

与有机环硼氮烷混合,在惰性气氛加热至380℃得到黄色树脂状先驱体,该先驱体的软化点为135–140℃。为去除先驱体中的低分子,将所得先驱体在250℃减压蒸馏,得到软化点为172–184℃的先驱体产物。将此先驱体在240℃下进行熔融纺丝得到聚合物原丝,对原丝进行空气不熔化处理或辐照不熔化处理,并于1200℃氮气气氛下烧成得到SiBN(C)陶瓷纤维。所制备的SiBN(C)陶瓷纤维为无定形态,在低温下表现出良好的力学性能、抗氧化性和热稳定性。当温度高于1800℃时可开始形成含Si、B、N的结晶态,力学性能迅速下降。但此纤维含碳量高达34.7wt.%,不可用于透波材料。

日本东亚燃料公司采用Funayama^[31]等的方法先合成出聚硼硅氮烷陶瓷先驱体,经干法纺丝后高温裂解得到SiBN(C)陶瓷纤维。具体方法为:将甲基氢二氯硅氮烷和吡啶硼烷络合物混合后160℃搅拌反应4h,冷却至室温后溶于二甲苯中,减压蒸馏得到白色聚硼硅氮烷陶瓷先驱体。为使先驱体具有适合纺丝加工的流变特性,再将聚硼硅氮烷溶于二甲苯进行减压蒸馏,抽除溶剂直到呈可纺态,然后进行干法纺丝。将原丝在氮气中裂解至600℃,再在氮气下1700℃加张烧成,制得SiBN(C)陶瓷纤维。此外, Funayama等还通过硼酸三甲酯与全氢聚硅氮烷反应合成出氧含量较高的聚硼硅氮烷先驱体,干法纺丝可获得直径为10–15 μm的原丝,将原丝在氮气气氛下200–1200℃裂解,在氮气气氛下1300–1800℃高温处理得到SiBON陶瓷纤维,该纤维密度2.49 g/cm³,强度和模量分别为2.5 GPa和180 GPa,耐温性能优异,可维持高强度至1600℃^[32],含碳量为0.7wt.%,但没有对介电性能进行报道。

表2 SiBN (C) 陶瓷纤维的特性及组成
Tab.2 Properties and composition of SiBN(C) ceramic fiber

Manufacturer	Diameter /μm	Tensile strength /GPa	Elastic modulus /GPa	Composition/wt. %				
				Si	N	C	O	B
Shin-Etsu Corp., Japan	11	3.2	—	60.5	1.2	34.7	2.7	0.9
Tone Corp., Japan	10	3.2	400	43.5	38.7	0.7	8.4	5.6
Bayer Corp., Germany	10–15	2.8–4.0	290	35.0	40.0	12.2	0.2	12.5
MPI, Germany	8–15	3.0	—	—	—	—	—	—
UL 1, France	20–25	1.3	172	44.6	17.7	31.6	—	6.1
MIT, USA	20	—	— 45.3	—	42.7	0.3	—	5.4
NUDT, China	12.1	1.83	196	42.73	43.62	0.1	0.48	11.76
DHU, China	10–15	—	—	44.1	44.9	0.1	—	10.5

德国Bayer公司采用Jansen等^[29, 30]的方法合成制备SiBN(C)陶瓷纤维, 将聚硼硅氮烷先驱体熔融纺丝, 化学气相交联不熔化后, 氮气中高温烧成至1500℃制得商品化的SiBN₃C纤维Silboramic。Silboramic纤维的抗蠕变性好, 密度低(1.8g/cm³), 力学性能好(强度2.8–4.0 MPa, 模量290 GPa), 热膨胀系数小(3×10⁻⁶/K), 耐温性能优异, 氩气气氛中1800℃、空气气氛下1500℃维持强度不降低^[16, 33], 目前已建成中试生产线。

德国马普所Jansen等采用单体法合成SiBN(C)陶瓷纤维先驱体。研究发现三氯硅基二氯硼乙烷通过甲胺的聚合比TADB和甲胺聚合得到的SiBN(C)陶瓷纤维先驱体具有更优的耐温性能, 可达到1200℃以上。SiBN(C)陶瓷纤维抗蠕变性和机械强度可保持到1400℃, 可在1500℃空气环境中长时间使用, 在1900℃析晶和相分离2000℃开始热降解^[34]。但没有关于介电性能和力学性能及结构组成的报道。

法国里昂大学Bernard等^[12, 35]采用单体法合成聚硼硅氮烷先驱体, 将该先驱体进行熔融纺丝、氨气气氛中不熔化处理、氮气下加热至1400℃烧成, 得到了直径为20–25 μm的SiBN(C)纤维, 其强度为1.3 MPa, 模量为172 GPa。此外, 美国麻省理工的Serferth等^[36]、宾夕法尼亚大学Sneddon等^[37]也采用先驱体转化法制备了SiBNC陶瓷纤维并开展了相关研究, 但未见纤维的组成和性能报道。

国防科技大学王军等^[38–40]采用单体路线合成制备SiBN(C)陶瓷纤维。具体方法为:以三氯化硼、二氯甲基硅烷和HMDZ为原料, 通过小分子的共缩合途径合成含碳聚硼硅氮烷先驱体。通过熔融纺丝得到原丝, 采用化学气相交联的方法进行不熔化处理, 后在氨气和氮气混合气氛下1200℃裂解可得到SiBN(C)陶瓷纤维。合成的纤维平均直径为12.1 μm, 室温下抗拉强度和弹性模量分别为1.83 GPa和196 GPa。所得SiBN陶瓷纤维为无定型态, 无定形态可以保持至1400℃, 1400℃下其抗拉强度和弹性模量分别为1.65 GPa和189 GPa, 强度保留率大于90%。室温下介电常数和介电损耗角正切分别为3.68和1.1×10⁻³(10 GHz), 含碳量为0.1%(质量分数), 碳含量的有效控制使得所制备的SiBN(C)陶瓷纤维具有较好的介电性能, 且其介电常数和介电损耗角正切可调, 表现出良好的耐高温透波性能。

东华大学余木火^[41]等对Jansen的研究路线进行了改进, 以三氯化硼、四氯化硅、甲胺为原料, 合成氯化硼和氯化硅有机小分子, 通过共缩聚反

应合成了SiBN(C)先驱体聚合物。经熔融纺丝、高温裂解后得到直径为10–20 μm的SiBN_{2.8}C₂连续纤维, 该纤维的力学性能较高, 强度为2.2 GPa模量为230 GPa。将上述纤维在NH₃中热解高温陶瓷化, 可以得到含C量小于0.2%(质量分数)的SiBN(C)陶瓷纤维。并进行了先驱体聚合物合成的放大实验, 每批次可以达50kg的产量^[42]。通过熔融纺丝得到原丝, 不熔化处理后在氮气气氛下1600℃高温裂解可得到Si_{1.5}BN_{3.1}连续陶瓷纤维, 其高温稳定性能可保持至1600℃。大批量生产的SiBN连续陶瓷纤维室温下介电常数和介电损耗角正切值分别为2.61和2.7×10⁻³(10 GHz), 可作为新一代耐高温透波增强候选材料。但聚硼硅氮烷先驱体含有大量B–N和Si–N活性化学键, 对水、空气等非常敏感, 合成时需在水无氧苛刻操作环境下完成, 对合成制备设备和环境提出了极为苛刻的要求, 技术难度大, 成本高。限制了大规模工业化生产。

中国专利CN201410173365.4中报道了王军课题组采用先驱体转化法合成制备聚硅碳烷, 通过对不熔化的聚硅碳烷氮化脱碳、硼化处理、高温烧成合成制备SiBN(C)陶瓷纤维。具体实施方法如下:将不熔化的聚硅碳烷纤维置于高温气氛炉中, 在氮气或氨气与氮气/氩气的混合气氛中于一定温度下(400–1000℃)进行氮化脱碳处理。利用氨气与不熔纤维反应形成含有Si–NH_x结构的氮化纤维。抽真空至炉内压力≤30 Pa, 通入BCl₃气体或BCl₃与氨气或氩气的混合气体, 0.5–3 h后再次抽真空至≤30 Pa, 通入氨气反应1–2 h。利用BCl₃与氮化纤维中的Si–NH_x结构反应, 形成Si–N–B结构, 进一步用高纯氮气将B–Cl键吸收掉。在氮气或氩气气氛下升温至1200–1500℃, 即得SiBN连续纤维。

3 结束语

随着高马赫数精确制导武器和高超声速飞行器的发展, 处于飞行器头部的电磁窗口工作环境更加恶劣, 发展具备高温透波、高力学性能、抗氧化、耐烧蚀性等性能的结构功能一体化SiBN连续陶瓷纤维势在必行。目前各国主要采用先驱体法作为制备SiBN纤维。在理论研究方面, 现在采用的先驱体对水、空气等非常敏感对合成环境要求苛刻, 因此在聚合物分子结构设计及机理研究方面还有待深入研究, 探索新的可熔融及非湿敏的先驱体, 并研究其陶瓷化过程中的化学及组织变化等。在工艺研究方面, 应优化纺丝工艺和裂解工艺, 制备出性能

稳定合格的纤维原丝, 加快先驱体聚合物及纤维的规模化稳定生产, 尽快满足新一代战略武器研制对耐高温透波纤维的迫切要求。

参考文献:

- [1]CHASE V A, COPELAND R L. Development of a 1200F radome [A]. Proc. OSU-WADC Symp. Electromagnetic Windows, 1964, 1: 26.
- [2]张大海, 黎义, 高文, 等. 高温天线罩材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2001, 31(6): 1-3.
ZHANG Dahai, et al. Aerospace Materials Technology, 2001, 31(6): 1-3.
- [3]孙银宝, 张宇民, 韩杰才. 耐高温透波材料及其性能研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2008, 38(3): 11-14.
SUN Yinbao, et al. Aerospace Materials Technology, 2008, 38(3): 11-14.
- [4]艾涛, 王汝敏. 航天透波材料最新研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18(11): 12-15.
Ai Tao, et al. Materials Review, 2004, 18(11): 12-15.
- [5]CHEN H, ZHANG L M, LI Y, et al. Study on the property of three-dimensional SiO₂ composites [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2003, 31(10): 919-922.
- [6]YANG X B, HUANG Y D, ZHANG J, et al. Preparation and properties of phosphate base heat-resisting composites [J]. Chemistry and Adhesion, 2005, 27(2): 67-70.
- [7]CHAWLA N, TUR Y K, HOLMES J W, et al. High frequency fatigue behavior of woven-fiber-fabric-reinforced polymer-derived ceramic-matrix composites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(5): 1221-1230.
- [8]QI G J, ZHANG C R, HU H F, et al. Crystallization behavior of three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitride composite [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 284: 293-296.
- [9]LI B, ZHANG C R, CAO F, et al. Effects of curing atmospheric pressure on properties of silica fiber reinforced silicon-boron nitride matrix composites derived from precursor infiltration and pyrolysis [J]. Materials Technology, 2007, 22(2): 81-84.
- [10]QI G J, ZHANG C R, HU H F, et al. Preparation of three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitride composites using perhydropolysilazane as precursor [J]. Materials Letters, 2005, 59: 3256-3258.
- [11]宋永才, 冯春祥, 薛金根. 氮化硅纤维研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(2): 6-11.
SONG Yongcai, et al. Hi-tech Fiber & Application, 2002, 27(2): 6-11.
- [12]BERNARD S, WEINMANN M, GERSTEL P, et al. Boron-modified polysilazane as a novel single-source precursor for SiBCN ceramic fibers: Synthesis, melt-spinning, curing and ceramic conversion [J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15(2): 289-299.
- [13]BERNARD S, WEIMANN M, CORNU D, et al. Reproduction of high-temperature stable Si-B-C-N fibers from tailored single source polyborosilazanes [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25: 251-256.
- [14]WEISBARTH R, JANSEN M. Investigations on reactive coatings applied to Siburamic (SiBN₃C) fibers [J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13(8): 1926-1929.
- [15]CINIBULK M K, PARTHASARATHY T A. Characterization of oxidized polymer-derived SiBCN fibers [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 84(10): 2197-2202.
- [16]BALDUS H P, JANSEN M, SPORN D. Ceramic fibers for matrix composites in high-temperature engine applications [J]. Science, 1999, 285: 699-703.
- [17]WIDEMAN T, CORTEZ E, REMSEN E E, et al. Reactions of monofunctional boranes with hydridopolysilazane: Synthesis, characterization, and ceramic conversion reactions of new processible precursors to SiNCB ceramic materials [J]. Chemistry of Materials, 1997, 9(10): 2218-2230.
- [18]MIELE P, BERNARD S, CORNU D, et al. Recent developments in polymer-derived ceramic fibers (PDCFs): Preparation, properties and applications - a review [J]. Soft Material, 2006, 4(2-4): 249-286.
- [19]CLARIDGE R F C, FARLEY R D, MARQUE S. Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology [M]. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2008: 36.
- [20]KIJIMA K, SHIRASAKI S. Nitrogen self-diffusion in silicon nitride [J]. The Journal of Chemical Physics, 1976, 65(7): 2668-2671.
- [21]KUNZ K P, SARIN V K, DAVIS R F, et al. Self-diffusion of silicon-30 and nitrogen-15 in phase silicon nitride [J]. Materials Science and Engineering A, 1988, 105-106: 47-51.
- [22]JANSEN M, JASCHKE B, JASCHKE T. Amorphous multinary ceramics in the Si-B-N-C system [J]. Structure and Bonding, 2002, 101: 137-191.
- [23]唐彬彬, 王会峰, 胡建建, 等. 共聚硅氮硼烷前驱体的不熔化处理[J]. 陶瓷学报, 2013, 34(4): 434-437.
TANG Binbin, et al. Journal of Ceramics, 2013, 34(4): 434-437.
- [24]陈朝辉, 张长瑞, 周新贵, 等. 先驱体结构陶瓷[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2003.
- [25]WANG Y Z, CHEN L X, SONG J L. Synthesis and application

- of preceramic polymer materials [J]. China Adhesives, 2008, 17(9): 38–43.
- [26] 彭雨晴, 张婧, 韩克清, 等. 前驱体聚合物转化法制备SiBNC陶瓷纤维的热解过程研究[J]. 陶瓷学报, 2014, 35(1): 7–11.
- PENG Yuqing, et al. Journal of Ceramics, 2014, 35(1): 7–11.
- [27] 唐云, 王军, 李效东. SiBNC体系陶瓷先驱体的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(4): 23–27.
- TANG Yun, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(4): 23–27.
- [28] TAKAMIZAWA M, KOBAYASHI T, HAYASHIDA A, et al. Method for the preparation of an inorganic fiber containing silicon, carbon, boron and nitrogen: US, 4604367 [P]. 1986–08–05.
- [29] JANSEN M. Highly stable ceramics through single source precursors [J]. Solid State Ionics, 1997, 101–103: 1–7.
- [30] JANSEN M, JUNGERMANN H. A new class of promising ceramics based on amorphous inorganic networks [J]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 1997, 2: 150–157.
- [31] FUNAYAMA O, NAKAHARA H, OKODA M, et al. Conversion mechanism of polyborosilazane into silicon nitride-based ceramics [J]. Journal of Materials Science, 1995, 30 (2): 410–416.
- [32] FUNAYAMA O, NAKAHARA H, TEZUKA A, et al. Development of Si–B–O–N fibres from polyborosilazane [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29 (8): 2238–2244.
- [33] BALDUS H P, PASSING G, SCHOLZ H, et al. Properties of morphous SiBN ceramic fibres [J]. Key Engineering Materials, 1997, 127–131 (1): 177–184.
- [34] GASTREICH M, MARIAN C M, JUNGERMANN H, et al. [(Trichlorosilyl)dichloroboryl]ethane: Synthesis and characterization by means of experiment and theory [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 1999, 1999(1): 75–81.
- [35] BERNARD S, CORNU D, MIELE P, et al. Polyborosilazane-derived ceramic fibers in the Si–B–C–N quaternary system for high-temperature applications [A]// Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites: Ceramic Engineering and Science Proceedings [C]. United States: Westerville Press, 2008: 35–42.
- [36] SEYFERTH D, PLENIO H. Borasilazane polymeric precursors for borosilicon nitride [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73 (7): 2131–2133.
- [37] SNEDDON L G, MIRABELLI G L, LYNCH A T, et al. Polymeric precursors to boron based ceramics [J]. Pure and Applied Chemistry, 1991, 63: 407–410.
- [38] TANG Y, WANG J, LI X D, et al. Polymer-derived SiBN fiber for high-temperature structural/functional applications [J]. Chemistry—A European Journal, 2010, 16(22): 6458–6462.
- [39] TANG Y, WANG J, LI X D, et al. One-pot synthesis of novel polyborosilazane to SiBNC fibres [J]. Inorganic Chemistry Communication, 2009, 12(7): 602–604.
- [40] TANG Y, WANG J, LI X D, et al. Preceramic polymer for Si–B–N–C fiber via one-step condensation of silane, BCl₃, and silazane [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110: 921–928.
- [41] ZHAO X, HAN K, PENG Y Q, et al. A novel precursor route for the production of Si–B–N ceramic fibres [J]. Materials Letters, 2011, 65(17–18): 2717–2720.
- [42] PENG Y Q, HAN K Q, ZHAO X, et al. Large-scale preparation of SiBN ceramic fibres from a single source precursor [J]. Ceramics International, 2014, 40: 4797–4804.