



先驱体转化陶瓷纤维与复合材料丛书

先驱体转化法 制备碳化硅纤维

Polymer Derived Silicon Carbide Fibers

王军 宋永才 王浩 王应德 简科 著



科学出版社

先驱体转化法陶瓷纤维与复合材料丛书

先驱体转化法制备碳化硅纤维

Polymer Derived Silicon Carbide Fibers

王 军 宋永才 王 浩 王应德 简 科 著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

碳化硅(SiC)纤维是一种细直径、高强度、高模量、耐高温氧化的陶瓷纤维,是高性能复合材料,特别是耐高温陶瓷基复合材料的增强纤维之一。国防科技大学在国内最早开展先驱体转化制备 SiC 纤维研究,研发了第一代、第二代、第三代、吸波型等系列 SiC 纤维产品并攻克了系列化 SiC 纤维的关键技术。本书在系统收集和整理国内外先驱体转化法制备 SiC 纤维研究进展的基础上,深入全面地总结国防科技大学高性能陶瓷纤维团队近 40 年来在先驱体转化法制备 SiC 纤维方面的研究成果,系统介绍通用型、耐高温型、耐超高温型、吸波型等系列 SiC 纤维的制备原理、技术、结构与性能。

本书可供高温陶瓷纤维及其复合材料领域的高校师生、科研与生产人员和先进陶瓷纤维及其复合材料应用单位人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

先驱体转化法制备碳化硅纤维 / 王军等著. —北京:
科学出版社, 2018.11

(先驱体转化陶瓷纤维与复合材料丛书)

ISBN 978-7-03-059168-5

I. ①先… II. ①王… III. ①碳化硅纤维—材料制备
IV. ①TQ343

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 242183 号

责任编辑:徐杨峰 / 责任校对:谭宏宇
责任印制:黄晓鸣 / 封面设计:殷 靓

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

南京展望文化发展有限公司排版

江苏凤凰数码印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 11 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2018 年 11 月第一次印刷 印张: 21 1/2

字数: 386 000

定价: 135.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《先驱体转化陶瓷纤维与复合材料丛书》

编辑委员会

主 编 王 军

副主编 程海峰 王 浩

编 委 陈朝辉 张长瑞 肖加余 宋永才
王应德 周新贵 冯 坚 刘荣军
简 科 李 斌 余金山 刘海韬
邵长伟 马青松

丛 书 序

在陶瓷基体中引入第二相复合形成陶瓷基复合材料,可以在保留单体陶瓷低密度、高强度、高模量、高硬度、耐高温、耐腐蚀等优点的基础上,明显改善单体陶瓷的本征脆性,提高其损伤容限,从而增强抗力、热冲击的能力,还可以赋予单体陶瓷新的功能特性,呈现出“1+1>2”的效应。以碳化硅(SiC)纤维为代表的陶瓷纤维在保留单体陶瓷固有特性的基础上,还具有大长径比的典型特征,从而呈现出比块体陶瓷更高的力学性能以及一些块体陶瓷不具备的特殊功能,是一种非常适用于对单体陶瓷进行补强增韧的第二相增强体。因此,陶瓷纤维和陶瓷基复合材料已经成为航空航天、武器装备、能源、化工、交通、机械、冶金等领域的共性战略性原材料。

制备技术的研究一直是陶瓷纤维与陶瓷基复合材料研究领域的重要内容。1976年,日本东北大学 Yajima 教授通过聚碳硅烷转化制备出 SiC 纤维,并于 1983 年实现产业化,从而开创了从有机聚合物制备无机陶瓷材料的新技术领域,实现了陶瓷材料制备技术的革命性变革。多年来,由于具有成分可调且纯度高、可塑性成型、易加工、制备温度低等优势,陶瓷先驱体转化技术已经成为陶瓷纤维、陶瓷涂层、多孔陶瓷、陶瓷基复合材料的主流制备技术之一,受到世界各国的高度重视和深入研究。

20 世纪 80 年代初,国防科技大学在国内率先开展陶瓷先驱体转化制备陶瓷纤维与陶瓷基复合材料的研究,并于 1998 年获批设立新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory,简称 CFC 重点实验室)。三十多年来,CFC 重点实验室在陶瓷先驱体设计与合成、连续 SiC 纤维、氮化物透波陶瓷纤维及复合材料、纤维增强 SiC 基复合材料、纳米多孔隔热复合材料、高温隐身复合材料等方向上

取得一系列重大突破和创新成果,建立了以先驱体转化技术为核心的陶瓷纤维和陶瓷基复合材料制备技术体系。这些成果原创性强,丰富和拓展了先驱体转化技术领域的内涵,为我国新一代航空航天飞行器、高性能武器系统的发展提供了强有力的支撑。

CFC 重点实验室与科学出版社合作出版《先驱体转化陶瓷纤维与复合材料丛书》,既是对实验室过去成绩的总结、凝练,也是对该技术领域未来发展的一次深入思考。相信通过这套丛书的出版,能够很好地普及和推广先驱体转化技术,吸引更多科技工作者以及应用部门的关注和支持,从而促进和推动该技术领域长远、深入、可持续地发展。

中国工程院院士
北京理工大学教授



2016年9月28日

前 言

国防科技大学在国内最早开展先驱体转化法制备 SiC 纤维的研究,从 1980 年开始进行聚碳硅烷先驱体(PCS)热解转化法制备 SiC 纤维的基础研究,经过 30 余年的持续研究,从实验室制得短纤维到制备连续 SiC 纤维并进行工业化生产,具备第一代、第二代、第三代、吸波型等系列 SiC 纤维产品制备能力,产品提供给国内各科研院所,支撑航空、航天、先进武器装备、核能等领域重大工程和重点型号的研制任务,获得多个国家及省部级的科技奖项,取得多项 SiC 纤维方面的专利。

本书在系统收集和整理国内外先驱体转化法制备 SiC 纤维研究进展的基础上,深入全面地总结国防科技大学高性能陶瓷纤维团队近 40 年来在先驱体转化法制备 SiC 纤维方面的研究成果,系统介绍先驱体转化法制备 SiC 纤维、先驱体转化法制备耐高温性 SiC 纤维、吸波型 SiC 纤维的制备与性能特点等。希望本书的出版可以让更多的读者了解和熟悉先驱体转化法制备 SiC 纤维这一重要领域,推动先驱体转化法 SiC 纤维及其复合材料的应用与发展。

本书共 4 章。第 1 章由宋永才执笔,主要介绍先驱体转化法的产生、制备 SiC 纤维的研究背景及特点以及先驱体转化法制备陶瓷纤维的发展。第 2 章由宋永才、邵长伟、王应德、简科、王兵、苟燕子执笔,主要介绍先驱体转化法制备 SiC 纤维的工艺,包括先驱体的合成、纺丝、不熔化、烧成等工艺,通用型 SiC 纤维的组成、结构与性能,以及连续 SiC 纤维的发展趋势与发展历史。第 3 章由王军、王浩、宋永才、王应德、简科、王兵、苟燕子执笔,主要介绍先驱体转化法制备高耐温性 SiC 纤维,包括干法纺丝方法制备低氧含量 SiC 纤维、化学气相不熔化(CVC)方法制备低氧含量 SiC 纤维、电子束辐照交联方法制备低氧含量 SiC 纤维、高耐温性烧结型 SiC 纤维等。第 4 章由王军、王应德、宋永才、王小宙、王兵

执笔,主要介绍吸波型 SiC 纤维的制备与性能特点,包括掺混型 SiC 纤维、聚二甲基硅烷(PDMS)与聚氯乙烯(PVC)共热解制备 SiC-C 纤维、异形截面 SiC 纤维以及异形截面 SiC 纤维电磁性能及吸波机理探讨。全书由王军教授和宋永才教授统编。

本书的内容覆盖了王军、楚增勇、程祥珍、薛金根、毛仙鹤、杨大祥、李永强、曹适意、李永强、袁钦等博士学位论文以及姜勇刚、殷玲玲、刘辉、彭善勇、蓝新艳、刘旭光、李伟、赵征、王磊、邢中方等硕士学位论文的全部或部分工作,这些工作是在谭自烈教授、杨淑金教授、冯春祥教授、陆逸教授、刘心慰副教授、肖加余教授、李效东教授、宋永才教授、王应德教授、王军教授、王亦菲副教授、谢征芳副教授等各位导师的悉心指导和大力支持下完成的。同时,国防科技大学 SiC 纤维研制得到了国家自然科学基金重点项目、国家自然科学基金面上项目、国家 863 计划、武器装备预研项目、国防基础科研项目、军用关键材料攻关项目、军用关键材料进口替代专项项目、军品配套规划项目等项目的支持,在此一并表示衷心感谢。

鉴于作者的学识与水平有限,书中难免存在疏漏和不足之处,敬请读者谅解并批评指正。

王 军 宋永才 王 浩
王应德 简 科
2018 年 6 月 19 日

目 录

丛书序

前言

第 1 章 概述	1
1.1 先驱体转化法的产生	1
1.2 先驱体转化法制备 SiC 纤维	4
1.2.1 先驱体转化法的研究背景	4
1.2.2 先驱体转化法的特点与优势	6
1.3 先驱体转化法制备陶瓷纤维的研究发展	8
参考文献	12
第 2 章 先驱体转化法制备 SiC 纤维	17
2.1 PCS 的合成	18
2.1.1 PDMS 的结构与热分解特征	18
2.1.2 高温重排合成 PCS 及其组成结构	23
2.1.3 纺丝级 PCS 的合成与调控	28
2.2 PCS 的熔融纺丝	33
2.2.1 PCS 纤维的结构特点	33
2.2.2 PCS 熔体的流变性能	36
2.2.3 PCS 熔体膨胀比及其影响因素分析	42
2.2.4 PCS 可纺性及其纤维断裂机理	43
2.2.5 PCS 纤维成形过程的稳定性分析	46
2.3 PCS 纤维的不熔化处理	48

2.3.1	PCS 纤维的空气不熔化过程	49
2.3.2	空气不熔化程度的表征和控制	54
2.4	PCS 纤维的热解转化与 SiC 纤维烧成技术	59
2.4.1	PCS 不熔化纤维的热解无机化过程	60
2.4.2	SiC 纤维的烧成	69
2.5	通用型 SiC 纤维的组成、结构与性能	81
2.5.1	Nicalon NL202 纤维	83
2.5.2	Tyranno Lox - M 纤维	86
2.5.3	KD - I 纤维	88
2.5.4	杂质对 SiC 纤维性能的影响	92
2.6	连续 SiC 纤维的发展趋势	95
2.7	国内外 SiC 纤维的工业化发展历史与趋势	96
2.7.1	日本 SiC 纤维的工业化开发与产品性能	97
2.7.2	美国和德国 SiC 纤维的开发与性能特点	101
2.7.3	中国 SiC 纤维的开发历史与现状	104
	参考文献	107
第 3 章	先驱体转化法制备高耐温性 SiC 纤维	112
3.1	干法纺丝方法制备低氧含量 SiC 纤维	118
3.1.1	干法纺丝成形过程与基本原理	119
3.1.2	溶剂的选择	121
3.1.3	PCS 纺丝原液的性能	122
3.1.4	PCS 的基本性能和纺丝工艺对纺丝性能的影响	130
3.1.5	干纺 PCS 纤维中残留溶剂分析	137
3.1.6	干纺 PCS 初生纤维的形貌	143
3.1.7	干纺 PCS 纤维的无机化过程	144
3.1.8	干纺 PCS 纤维的直接烧成工艺研究	151
3.1.9	干法纺丝法低氧含量 SiC 纤维的组成、结构与性能	155
3.2	CVC 法制备低氧含量 SiC 纤维	157
3.2.1	PCS 纤维在环己烯中的不熔化处理	157

3.2.2	PCS 纤维在环己烯中的 CVC 反应原理	163
3.2.3	低氧含量 SiC 纤维的制备、组成、结构与性能	172
3.2.4	由高软化点 PCS 制备低氧含量 SiC 纤维	176
3.3	电子束辐照交联方法制备低氧含量 SiC 纤维	199
3.3.1	PCS 纤维电子束辐照交联	200
3.3.2	电子束辐照制备低氧高碳型 SiC 纤维的组成、结构与性能	203
3.3.3	电子束辐照制备近化学计量比 SiC 纤维的组成、结构与性能	218
3.4	高耐温性烧结型 SiC 纤维	223
3.4.1	PACS 的合成	224
3.4.2	PACS 纤维的不熔化处理及 SiCO(Al) 纤维的制备	230
3.4.3	高结晶 SiC(Al) 纤维的制备	237
3.4.4	烧结型连续 SiC 纤维的组成、结构与性能	250
	参考文献	255
第 4 章	吸波型 SiC 纤维的制备与性能特点	259
4.1	掺混型 SiC 纤维	262
4.1.1	掺混型 SiC 纤维的制备	262
4.1.2	掺混型 SiC 纤维的微观结构及性能	265
4.2	PDMS 与 PVC 共热解制备 SiC-C 纤维	279
4.2.1	PCS-P 的合成与性质	279
4.2.2	PCS-P 的组成与结构	283
4.2.3	PDMS 与 PVC 共热解聚合反应过程	287
4.2.4	SiC-C 纤维的组成、结构与性能	289
4.3	异形 SiC 纤维	295
4.3.1	三叶形喷丝板设计	297
4.3.2	异形度指标的选择	302
4.3.3	成形工艺条件对纤维异形度和当量直径的影响	303
4.3.4	三叶形 PCS 纤维当量直径与异形度的兼容性控制	306

4.3.5	三叶形 PCS 纤维截面形状形成机理	308
4.3.6	其他异形 SiC 纤维	314
4.4	异形 SiC 纤维电磁性能及吸波机理探讨	316
4.4.1	叶片形 SiC 纤维电磁性能	316
4.4.2	叶片形 SiC 纤维吸波机理探讨	323
4.4.3	C 形 SiC 纤维的电磁性能	325
4.4.4	C 形 SiC 纤维吸波机理探讨	329
	参考文献	331

第 1 章 概 述

1.1 先驱体转化法的产生

材料,如玻璃、木材、金属、布匹、塑料等,广泛地使用于人们日常生活与生产中,与人们的衣、食、住、行各个方面息息相关。人类所使用材料的种类与水平反映了人类社会的发展程度,从最早的石器时代到铜器时代、铁器时代,随着人类使用材料种类的增多与水平的提高,人类社会得到迅速发展。可以说,材料是人类发展的里程碑,新材料的开发与应用是人类文明进步的标志。在现代高科技发展的浪潮中,新材料技术与信息技术、能源技术、生物技术作为现代科学技术的四大支柱起着极为关键的作用。

现代社会所使用的各种材料按其组成可分为金属、无机非金属、有机高分子及复合材料四大类,各类材料依据其组成结构的不同而表现出不同的性能特点。有机高分子材料作为主要由人工合成的材料,其特点是可设计性和成型加工性好,通过化学合成与各种成型加工,以塑料、合成纤维、橡胶的形式广泛地应用到人们生活中,在衣、食、住、行的各个方面如衣料、厨具、医疗卫生用品、建材、电子通信产品、交通工具等诸多领域发挥着重要的作用。但是,有机高分子材料虽具有易加工、耐酸碱腐蚀的优点,但也存在易老化、不耐高温、强度与刚度较低的弱点。无机非金属材料(其中主要为陶瓷材料)则具有密度低(相对于金属)、强度及硬度高、耐腐蚀、耐高温的优点。以耐温性而论,一般高分子材料的使用温度低于 300°C ,陶瓷材料依据其组成不同,一般使用于 $1\ 200\sim 2\ 000^{\circ}\text{C}$ 的温度环境,有些(如 BN 、 ZrO_2 、 ZrB_2 、 TiB_2 、 ThO_2)甚至可达到 $2\ 000\sim 3\ 000^{\circ}\text{C}$ 以致更高^[1]。可以看出,有机高分子材料与陶瓷材料,从制备方法、组成与结构到性能特点,是完全不同的两类材料。在人们的观念中,这两类材料是截然不同的,即使在相当多的从事材料制备、使用的研究者中,也会很自然地在它们之间划一鸿沟。

随着现代科学技术的迅猛发展,航空、航天、原子能、高温工程等诸多领域,

迫切需要轻质、高强、高模、耐高温、耐腐蚀、抗氧化、抗磨损的陶瓷材料。单体陶瓷材料的脆性成为限制其应用的主要因素,因此,采用相变增韧、晶须或纤维增强增韧等各种方法改善陶瓷材料的脆性,制备新型复相陶瓷或陶瓷基复合材料成为数十年来各国研究者坚持不懈的研究课题。除了脆性,陶瓷材料的可加工性差使之相比有机高分子材料具有更复杂和更高要求的制备工艺过程,如果说传统陶瓷材料(如各种陶器、瓷器)以无机金属天然矿物为原料,需要经过原料处理、成型、干燥、烧结等工艺才能制得,而现代新型陶瓷材料则是以精制的高纯、超细的人工合成的无机化合物为原料,采用精密控制的工艺过程,才能得到具有优异性能的产品。其中的工艺过程,如成型,涉及冷等静压、热压铸、注射成型等,而烧结,则有热压烧结、反应烧结、热等静压烧结、微波烧结等各种复杂的工艺方法^[2]。而一般高分子材料可以通过溶解、过滤、精馏等方法对原料进行纯化,通过对化学反应的控制得到所需分子量、分子量分布的聚合物,并利用其可溶解、熔融的特点进行成型加工,通过冷却或交联反应的方式使之固化,因此其制备过程简单、方便,易于实现工业化大批量生产。显然,以精密控制的复杂工艺制得高性能(高强度、高硬度、高耐温性、不同的电性能和磁性能等)的材料是陶瓷材料制备的特点,而易于加工、成型性好、易于实现工业化批量生产则为有机高分子材料的制备优势。那么,在陶瓷材料的制备过程中能否借鉴或采用高分子材料的制备方法呢?能否将聚合物的纯化、成型的方法用于陶瓷材料的制造呢?这些疑问,引导人们进入了一个全新的研究领域。此外,更重要的是,在现代各种新材料的研究热潮中,使材料低维化或制备低维材料是获得具有优异性能材料的好方法,因此也成为近十余年来的研究热点。二维材料如薄膜、超薄膜、超晶格材料,一维材料如各种纤维、碳纳米管,零维材料如各种纳米粉体的研究都获得了许多新的为人们所热切关注的结果。但是如前所述,按通常陶瓷制备工艺得到的陶瓷材料一般是块体材料,难以或根本不能由这些工艺过程得到如薄膜或纤维等低维材料。而在制备薄膜或纤维方面,利用有机高分子材料可溶解、熔融、易于成型的特点进行制备是极为简单、方便的过程,如各种化学纤维、塑料薄膜已经实现工业化生产并广泛而深入地进入人们的日常生活之中。因此,更进一步地,能否利用有机聚合物制成纤维或薄膜后作为母体(或称先驱体),再经高温处理转化为陶瓷的纤维与薄膜呢?至此,一种新的思想油然而生,这就是现在为我们所理解和应用的陶瓷材料的又一种新的制备方法,即由有机聚合物为先驱体经热解转化制备陶瓷材料的方法,可简称为先驱体转化法(英文有不同表述,如 precursor process, preceramic approach, precursor-derived

method)。一般地讲,这种方法是指以有机聚合物(多为有机金属聚合物)为先驱体,利用其可溶、可熔等特性成型后,经高温热分解处理,使之从有机物转变为无机陶瓷材料的方法与工艺。显然,先驱体转化法充分地利用有机高分子聚合物易于加工成型,尤其是易于制备低维材料的优点,可以制得一般陶瓷材料制备方法所难以制得的陶瓷纤维和薄膜。此外,这种方法在有机高分子聚合物与陶瓷这两种完全不同的材料之间,建造了一座桥梁,即经过先驱体的热分解转化将有机聚合物转变成陶瓷材料,使这两个领域不再格格不入、互不相关。因此,先驱体转化法不仅是一种新的陶瓷材料制备工艺方法,更重要的是提出了一种全新的思想与理念。

事实上,早在1965年,Chantrell和Popper便提出由有机金属聚合物出发可以通过热分解得到陶瓷材料的观点^[3],之后在1974年,Verbeek通过合成PCS、聚硅氮烷再经高温热分解制得了SiC、Si₃N₄材料(如Si-N-C纤维)^[4-6]。而1970~1974年,也正是碳纤维工业化开发和应用的初期,日本东丽公司以工业化规模由聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)出发生产出T300、M40牌号的碳纤维,而这正是由有机高分子聚合物制备无机材料的典型事例。显然,这些工作为先驱体转化法制备陶瓷材料的思想的形成与先驱体转化法的建立奠定了很好的基础。

日本东北大学金属研究所的Yajima教授通过他的创造性的工作使这一思想与方法得到了很大的发展。在1975~1976年Yajima教授最初发表在*Chem. Lett.*和*Nature*上的关于碳化硅(silicon carbide, SiC)纤维研究的论文中,报告了一种新的有机硅聚合物——聚碳硅烷(polycarbosilane, PCS)的合成以及由PCS经热分解转化制备SiC纤维的结果^[4,5]。文中以二甲基二氯硅烷为原料,经过脱氯缩合和重排聚合以及复杂的后处理,得到了Si—C键为主链的有机硅聚合物——聚碳硅烷($M_n = 1\ 500$),再以玻棒挑丝的方式得到原纤维,经过1 200~1 500℃高温烧成,制得了SiC纤维,纤维抗张强度达到2.0~3.5 GPa,直径为8~25 μm。尽管实验数据不多,制备过程的描述较为简略,制备方法也存在一定问题(纤维直径与强度的分散性显然是由其简陋的成丝方法所致),但从有机聚合物出发制得SiC纤维引人注目,尤其重要的是在这篇文章中提出了新的思想:可以由有机聚合物热解转化制备SiC材料;必须合成具有Si—C骨架结构的聚合物才能转变得得到相应SiC结构的材料。与此前Verbeek的研究相比,更为清晰地揭示了有机聚合物和陶瓷材料之间存在的关系,反映了可以通过有机聚合物分子结构设计获得所需陶瓷材料的创新思路。

从后来发表的文章中可以看出^[6~9], Yajima 教授及其合作者曾经合成了具有不同结构与组成的聚硅烷(以 Si—Si 键为主链)和 PCS, 在后续的热分解处理中, 只有以特定合成方法的 PCS 才能转化为 SiC 纤维并获得良好的性能, 才有了上述理念。尽管这些观点后来发现有不够严谨的地方(一些以 Si—Si 键为主链的聚硅烷也可以转化得到 SiC 材料), 但把有机聚合物与陶瓷材料通过热分解转化相联系的这种新思维毫无疑问地打开了一片新的天空。通常人们认为有机高分子是“怕热”的, 往往在受热后或完全分解为小分子气体, 或仅留一点残渣, 而 Yajima 教授的工作让人们看到了合成一种有机聚合物的途径, 使之在高温热分解之后, 还大部分保留下来并从结构上转化为“不怕热”的陶瓷材料。先驱体聚合物热分解转化制备陶瓷材料的思想及其方法的建立使人们对科学的认识又深入了一步, 对于材料研究者来说, 又提供了一个获取优异性能的低维陶瓷材料的新手段。

1.2 先驱体转化法制备 SiC 纤维

1.2.1 先驱体转化法的研究背景

近几十年来, 现代社会各个领域的迅速发展以及科学技术的进步都对材料各方面性能提出了越来越高的要求。在航空、航天、原子能、高性能武器装备及高温工程等诸多领域, 迫切需要高比强度、高比模量、耐高温、抗氧化、耐腐蚀的新型结构材料, 以使设备能够经受严酷环境的考验。单一结构、组成的传统耐热材料已经很难完全满足上述要求, 而高性能复合材料以其特有优势, 较好地兼顾了各种性能需求, 因此在诸多领域表现出广阔的应用前景。例如, 在航空发动机领域, 为提高发动机的推重比, 除优化发动机设计外, 提高发动机的使用温度、减轻发动机的重量是提高发动机推重比的重要手段。如果发动机推重比达到 20 : 1, 其涡轮前燃气进口温度将达到 2 200℃^[10], 这对材料的耐温性提出了很高的要求, 即使目前最好的高温合金单晶叶片材料也远不能满足需要。虽然单相陶瓷有极佳的耐温潜力, 但毫无预兆的灾难性破坏是其致命缺陷。因此, 发展耐高温、低密度的陶瓷基复合材料来代替传统高温合金和难熔金属材料已成为提高发动机推重比和火箭比冲的基础与关键。而先进复合材料尤其是陶瓷基复合材料的开发与应用, 必然要以高耐温纤维的研究和开发作为前提与基础。因此, 各发达国家无不从战略高度投入巨资研究与开发耐高温纤维^[11,12]。

除部分难熔金属外,通常只有无机非金属材料才可能承受 1 000℃ 乃至 2 000℃ 以上的高温,所以高耐温纤维的研究主要集中在无机纤维上。研究发现用来制备无机纤维的材料主要有^[13,14] SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、B、 B_4C 、BN、C、SiC、 Si_3N_4 等,其中 Al_2O_3 - SiO_2 玻璃纤维是最早商业化批量生产的无机纤维,但是由于其模量太低(<100 GPa),且强度在 600℃ 就由 3~4 GPa 降至 1 GPa 左右,不适用于用作陶瓷基体的增强剂。

碳纤维是第二类商业化的无机纤维,正如 Miller 所指出的^[14],碳的熔点在所有无机纤维中是最高的,在惰性气氛下的使用温度也最高,达 2 500℃,但是在氧化性气氛下其使用温度低至 400℃。抗氧化性差极大地限制了碳纤维在氧化环境中的应用。与此对照,Miller 认为在氧化性气氛下 SiC 具有最高的使用温度,即 1 800℃,其次为 ZrO_2 (1 650℃)和 Al_2O_3 (1 540℃)。但氧化物陶瓷纤维高温条件下晶粒快速增长与晶界扩散引起的强度下降和强烈的蠕变使其不太适宜用作高温增强材料。而 SiC 陶瓷纤维抗氧化与抗蠕变性能优异、与陶瓷基体具有的良好相容性,因此最适于用作陶瓷基复合材料的增强纤维。

在这样的背景之下,日本东北大学的 Yajima 教授所提出的先驱体转化法,以及由 PCS 出发制备 SiC 纤维所获得的成功当然引起了材料界的极大关注。当时日本新闻媒体将这种纤维称为“梦想的纤维”,反映了人们对此纤维的极高评价。人们期待着以此纤维作为增强纤维,推动高性能复合材料的发展。

SiC 纤维所获得的成功以及 Yajima 教授所提出的创新的思维,使材料研究者意识到通过合成适当的有机聚合物经过热分解转化后可以制得具有相应组成的非氧化物陶瓷材料,这一重要的启示很快掀起了用先驱体转化法制备陶瓷纤维的高潮。在 20 世纪的后 20 年中,日本、美国以及西欧发达国家的研究者采用不同的合成方法,合成了不同组成与结构的聚硅烷、PCS(包括含钛、锆、铝等元素的 PCS)、聚硅氮烷、聚硼氮烷等各种各样的有机聚合物,以它们为先驱体,人们相继开发成功了 Si-Ti-C-O、Si-C-N、 Si_3N_4 、Si-N-O、BN、Si-B-C-N 等陶瓷纤维^[12]。当然,其中最成功的实例,由 Yajima 教授所开创的 SiC 纤维已分别由日本碳公司(Nippon Carbon Co., Nicalon 纤维)和宇部兴产公司(Ube Industries., Tyranno 纤维)进行了成功的工业化开发,制得了工业水平的连续 SiC 纤维产品并进入市场销售和应用,其中 Nicalon 纤维月产达到 4~5 t。而近年来,美国道康宁公司(Dow Corning Co., Sylramic 纤维),德国拜耳公司(Bayer AG, Siboramic 纤维)分别制得具有高耐温性的含硼多晶 SiC 纤维和 Si-B-N-C 非晶纤维,也是采用先驱体转化法。