

纤维增强聚硅氧烷衍生 SiOC 陶瓷 复合材料研究进展

陈雅琦, 马青松, 郭 蕾

(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, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 由于性价比优势明显, 聚硅氧烷衍生硅氧碳 (SiOC) 陶瓷成为有机聚合物衍生陶瓷技术领域的重要研究内容。对纤维增强 SiOC 复合材料的研究则是推动聚硅氧烷衍生 SiOC 陶瓷技术发展的里程碑事件, 多年来取得了显著进展, 应用前景广阔。本文从不同种类的增强纤维入手, 总结了纤维增强聚硅氧烷衍生 SiOC 陶瓷复合材料的研究现状; 面向高温结构应用和功能特性拓展, 提出了后续发展建议, 指出了需要解决的关键问题。

关键词: SiOC 陶瓷; 纤维增强陶瓷复合材料; 聚硅氧烷; 有机聚合物衍生陶瓷

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4379-10

有机聚合物衍生陶瓷 (polymer derived ceramics, PDCs) 技术实现了陶瓷制备科学与技术的革命性突破, 已经成为陶瓷及其复合材料的主流制备技术之一^[1]。有机聚合物是 PDCs 技术的源头, 它在很大程度上决定了裂解衍生的目标陶瓷的成分、结构和性能。自 PDCs 技术诞生以来, 已经开发出多品种、系列化的有机聚合物。聚硅氧烷 (polysiloxane, PSO) 是其中重要一员, 它种类多, 价格低, 理化性能优良, 在空气中稳定性高, 操作安全性好, 陶瓷产率高, 裂解产物硅氧碳 (silicon oxycarbide, SiOC) 陶瓷具有优良的机械性能和功能特性^[2]。因此, PSO 被认为是制备高性价比陶瓷材料的理想原料, 已经被广泛用于制备纤维、涂层、多孔陶瓷、复相陶瓷以及纤维增强 SiOC 复合材料等^[3]。

纤维增强 SiOC 复合材料是 PSO 衍生陶瓷技术领域非常重要的研究内容。事实上, 正是对纤维增强 SiOC 复合材料的关注, 带动了 PSO 衍生陶瓷技术的发展。PSO 衍生 SiOC 陶瓷及其复合材料的研究可以追溯到 20 世纪 80 年代初^[4]。最初 10 年里, 主要是利用单体原料经溶胶-凝胶技术合成 PSO, 研究其分子结构和理化性能、无机化过程以及目标陶瓷的结构和性能。20 世纪 90 年代初, 美国国防部意识到 SiOC 陶瓷作为高温结构材料的潜力以及高性价比的优势, 以其下属的高级研究计划署为首, 牵头实施了总投资 1000 万美元的低成本陶瓷复合材料 (low-cost ceramic

composites, LC³) 计划^[5]。该计划的总体目标是发展用作高温结构件的陶瓷基复合材料的低成本制备技术, 主要内容是通过有机聚合物转化制备 SiC (Nicalon) 纤维或铝硅酸盐纤维 (Nextel) 增强 SiOC 复合材料, 应用对象是涡轮发动机热端部件, 模拟验证构件为级间热密封圈, 用于取代 Inconel 718 镍合金密封圈。所用 PSO 是专门开发的, 商标为 Blackglas。可以说, LC³ 计划是 PSO 衍生 SiOC 陶瓷及其复合材料研究领域的里程碑事件, 极大推动了该领域的技术进步。该计划虽于 1997 年结束, 但带动了该研究领域的持续深入发展, 研究工作一直在继续。

多年来, 纤维增强 PSO 衍生 SiOC 陶瓷复合材料的研究取得了显著进展, 用作轻质、低成本高温结构材料的优势明显, 功能特性也得到拓展, 应用前景广阔。本文从不同种类的增强纤维入手, 总结该领域的研究现状, 提出发展建议和关键问题。

1 玄武岩纤维增强 SiOC 复合材料

玄武岩 (Basalt) 纤维具有廉价易得、无毒环保、耐高温和耐腐蚀等优点, 其性价比明显高于玻璃纤维和碳纤维, 已经被大量用于制备轻质高强的低成本聚合物基复合材料 (PMC)^[6]。基于 Basalt 纤维低成本和环保的优势, 鉴于其较好的耐温能力, Černý 等^[7-15] 深入开展了 PSO 部分裂解制备 Basalt/SiOC 复合材料的研究。部分裂解是指在 400~800 °C 范围内裂解

收稿日期: 2019-12-18

基金项目: 装备预研重点实验室基金 (6142907190302, 6142905202109)

作者简介: 陈雅琦, 男, 1997 年生, 硕士生, 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, 湖南 长沙 410073, 电话: 0731-87007663, E-mail: chenyaqi359@163.com

PSO, 得到的是部分陶瓷化的 SiOC 基体。结果表明, Basalt/SiOC 复合材料可在 650 °C 长期使用, 短时服役温度可达 800~1000 °C。研究认为, 综合考虑耐温性能、成本、质量、安全性等因素, Basalt/SiOC 复合材料是一种能够在 400~800 °C 服役的理想的高温结构材料。因为在 400~800 °C 范围内, Al、Mg 等轻合金和 PMC 的耐温能力欠缺, PMC 还容易释放出有害气体, 而高温合金等密度太大, 陶瓷及其复合材料的耐温能力则太富余, 从而形成一个空白地带。

然而, Basalt 纤维的耐温能力毕竟有限, 超过 750 °C 就开始明显结晶和软化变形, 自身力学性能严重下降。所以, 为避免反复高温裂解损伤 Basalt 纤维的力学性能, Basalt/SiOC 复合材料的制备过程绝大部分是“缠绕无纬布或者平纹布叠层-热模压交联-裂解”^[9-14]。裂解温度以 650 °C 为最佳, 此时 Basalt/SiOC 复合材料具有最高的强度和韧性, 其中缠绕无纬布单向叠层复合材料的弯曲强度可高达 800 MPa^[9-11], 而平纹布叠层复合材料由于纤维体积分数和致密度偏低, 目前报道的最高强度为 150 MPa^[13]。另外, 由于 650 °C 裂解得到的复合材料具有纤维拔出、剪切分层等吸能机制, 因而冲击断裂能大, 抗冲击性能好^[14]。Weichand 等^[16]用树脂传递模塑 (RTM) 技术成型, 通过 2~3 次 PSO 浸渍-交联-裂解技术增密, 分别得到平纹布、纤维束单向叠层复合材料。也是在 650 °C 裂解的效果最好, 平纹布叠层复合材料的抗弯曲强度也达到 150 MPa, 而纤维束单向叠层复合材料的抗弯曲强度只有 500 MPa。在纤维体积分数基本相同 (约 60%) 的情况下, 多次裂解损伤了纤维的强度以及缺乏热模压交联降低了致密度, 导致复合材料的强度从 800 MPa^[9-11]下降到 500 MPa。根据工艺特点与性能水平, Basalt/SiOC 复合材料适合以薄板、薄壁管的结构形式用作高温结构部件。

由于在成分上都以 SiO₂ 为主, 研究者特别对比了 Basalt 和玻璃纤维 (E-glass)^[7,11], 两者的组成如表 1 所示。Basalt 纤维的耐酸碱腐蚀性能好, 吸水率低, 对健康危害小, 抗拉强度与 E-glass 相当, 有的情况下还高一些。虽然 Basalt 纤维的耐蠕变性能弱于 E-glass 纤维^[7,11], 但由于含有较多 Fe 元素, Basalt/SiOC 复合材料的界面结合较弱, 强度和韧性显著高于 E-glass/SiOC 复合材料^[11]。Basalt 纤维中的 Fe₂O₃ 会在一定程度上被裂解气氛还原成 FeO, FeO 会与 SiO₂ 生成 Fe₂SiO₄ 相, 它与 SiOC 中纳米 SiO₂ 簇的化学稳定性好, 不易形成强化学结合^[11,15,17], 从而获得高力学性能。相反, E-glass 纤维中基本不含 Fe 元素, 其中的 SiO₂ 与 SiOC 中的纳米 SiO₂ 簇具有强化学亲和性, 因而

表 1 典型玄武岩和 E-glass 玻璃纤维的成分
Table 1 Composition of typical basalt fiber and E-glass fiber (wt%)^[11]

Composition	Basalt fiber	E-glass fiber
SiO ₂	53.6	53.5
TiO ₂	1.1	0.3
Al ₂ O ₃	17.4	13.6
Fe ₂ O ₃	4.7	0.2
FeO	4.4	0.2
MnO	0.1	0
MgO	4.1	1.2
CaO	8.5	21.4
Na ₂ O	2.6	0.5
K ₂ O	1.6	0.5
P ₂ O ₅	0.2	0.1

E-glass/SiOC 复合材料超过 600 °C 就表现为典型的脆性断裂模式^[11,18]。

需要注意的是, Basalt 纤维是以玄武岩矿石为原料, 通过熔融拉丝制备的。受矿石产地的影响, Basalt 纤维的成分有一定程度的波动 (典型的质量分数为: 50% SiO₂, 15%~18% Al₂O₃, 4.5% MgO, 1.4% TiO₂, <10% CaO、Na₂O 和 K₂O, 5%~10% Fe₂O₃ 和 FeO), 导致其力学性能、耐高温性能也有所波动^[7,9-12], 使用时需要合理选择。

2 Nextel 和 Nicalon 纤维增强 SiOC 复合材料

铝硅酸盐纤维和 SiC 纤维增强 SiOC 复合材料是在 LC³ 计划的支持下开发出来的。LC³ 计划以航空发动机和燃气轮机热端部件为应用背景, 基于其长寿命、抗氧化的工作要求, 同时考虑到 SiOC 陶瓷的结构稳定性, 选择的是耐温等级与 SiOC 陶瓷相当的 Nextel 和 Nicalon 纤维。

2.1 制备工艺

从低成本角度出发, Nextel 和 Nicalon 纤维增强体结构基本都是缠绕无纬布^[18-22]或者平纹布叠层^[23-27]。纤维束连续走丝, 经过 PSO 溶液或泥浆后缠绕成无纬布, 干燥后按所需角度叠层, 经交联、裂解得到成型体。对于纤维布而言, 可以先涂刷或浸渍 PSO 溶液或泥浆, 按所需角度叠层后经交联、裂解得到成型体; 也可以在模具中先叠层, 然后利用 RTM 技术浸渍, 经交联、裂解得到成型体。成型体的后续致密化处理则是重复若干次“浸渍-交联-裂解”。

Nejhad 等^[21,26]详细研究了缠绕、RTM 成型工艺对复合材料结构和力学性能的影响。针对缠绕过程中纤维容易移动导致复合材料微观结构不均匀的问题, 发

展了边缠绕边交联的动态固化 (cure-on-the-fly) 方法以及相应的缠绕装置^[21]。结果表明, 使用 cure-on-the-fly 方法可以明显改善因外层纤维向内层移动造成的纤维、基体分布不均匀, 以及纤维内外层松紧程度不一样的现象, 从而减少内部微观缺陷, 提高强度。但缠绕对预紧力、角度的控制要求很高, 比较适用于成型薄壁、轴对称的简单形状。RTM 成型技术的形状适应性则要强一些, 注射压力、真空辅助是 2 个重要的工艺参数^[26]。

为抑制 PSO 裂解时的收缩, 减少基体中的裂纹和孔隙, 常在 PSO 溶液中添加惰性或活性填料。研究^[22,24]发现, 添加填料可以提高复合材料的模量, 对于抑制收缩、保持样品形状和尺寸的稳定以及缩短制备时间也有一定的好处, 但对强度没有益处。原因在于填料难以分散得很均匀, 容易在复合材料中形成分布不均匀的孔隙和内应力, 同时, 填料容易对纤维造成一定程度的物理和化学损伤。另外, 虽然在前期工作中通过添加填料曾经提高了复合材料的强度, 但结果无法重现出来。研究认为, 叠层压力、泥浆粘度、泥浆涂刷量是关键参数, 需要严格控制好才有望提高复合材料的强度^[24]。

为保护纤维和改善界面结合状态, 进而提高复合材料的力学性能, 经常在纤维表面通过气相法或液相法制备 BN^[21,22,24,26,28-30]或者裂解碳 (pyrolysed carbon, PyC) 界面涂层^[21,22,26,31]。对于表层含有 B₂O₃ 的 Nextel 312 纤维而言, 也可以将其在 NH₃+H₂ 中热处理得到 BN 涂层^[28,30], 但厚度一般不超过 0.1 μm。由于 Nextel 纤维

是氧化物成分, 还可以在空气中制备 LaPO₄ 涂层^[29]、多孔 ZrO₂-SiO₂ 涂层^[29]和牺牲 C 涂层^[20,25,32]等。对比发现, 无界面涂层时, 复合材料的失效模式由基体主导, 沿厚度方向剪切破坏, 纤维拔出很少或者没有, 而有界面涂层后, 界面结合明显弱化, 伴有裂纹偏转或纤维拔出现象, 呈现韧性断裂模式, 力学性能明显提高^[21,22,26,29]。但需要注意的是, 获得均匀的涂层并在复合时保持其均匀性, 是发挥涂层作用的关键^[29]。

2.2 性能与应用

Nextel 和 Nicalon 纤维增强 SiOC 复合材料的力学性能列于表 2。从表中数据可以看到, 复合材料的室温力学性能已经达到较高水平。例如, 带有 C 界面涂层的 Nicalon/SiOC 复合材料的室温抗拉强度和断裂应变分别达到 232 MPa 和 0.79%^[31]; 带有牺牲 C 涂层的 Nextel 610/SiOC 复合材料的室温抗弯曲强度和断裂韧性分别为 357 MPa 和 7.32 MPa·m^{1/2}^[20]; Nextel 720/SiOC 复合材料的室温弯曲模量达到 187 GPa^[34]。同时也可以发现, 界面涂层、填料、基体化学组成、纤维排布结构等对复合材料力学性能影响很大。所以, 一方面要加强工艺参数控制, 增强性能稳定性, 另一方面, 通过协同优化工艺参数, 力学性能仍有提升空间。从高温力学性能来看, Nextel/SiOC 和 Nicalon/SiOC 复合材料可以在 1200 °C 以下长时间服役, 理想的长寿命服役温度范围是 500~1100 °C。服役寿命一方面取决于 Nextel 和 Nicalon 纤维、SiOC 基体自身结构的高温稳定性, 同时也受到界面结合因氧化而变强的影响^[20,25,26,28,32]。

表 2 Nextel 和 Nicalon 纤维增强 SiOC 复合材料的力学性能
Table 2 Mechanical properties of Nextel and Nicalon fiber reinforced SiOC composites

Composite material	Interface coating	Reinforced structure	Porosity/%	Mechanical properties	Remarks	References
Nextel 312/SiOC	BN	Fiber cloth lamination, ~50vol%	~7	RT flexural strength ~250 MPa, modulus ~50 GPa, fracture strain 0.51%	Without packing	[24]
Nextel 312/SiOC	BN	Fiber cloth lamination, ~45vol%	~7.5	RT flexural strength ~200 MPa, modulus ~65 GPa, fracture strain 0.34%	SiC packing, volume content in mud 30%	[24]
Nextel 312/SiOC	BN	Fiber cloth lamination, ~42vol%	~6	RT flexural strength ~150 MPa, modulus ~70 GPa	Ti+SiC packing, volume content in mud 30%	[24]
Nextel 312/SiOC	BN	Fiber cloth lamination, 45vol%	10	RT compression strength 274 MPa, modulus 63 GPa, tensile strength 69 MPa, modulus 63 GPa, fracture strain 0.13%; compression strength at 760 °C in air 334 MPa, modulus 61 GPa, tensile strength 65 MPa, module 58 GPa, fracture strain 0.25%	-	[28]

Nextel 312/SiOC	BN	Fiber cloth lamination, 46vol%	2.1	RT tensile strength 150 MPa, modulus 88.7 GPa, fracture strain 0.25%, flexural strength 202 MPa, modulus 77 GPa, fracture strain 0.31%, shear strength 18 MPa, compression strength 216 MPa; at 600 °C after 1000 h of air oxidation, tensile strength 105 MPa, fracture strain 0.24%, flexural strength 194 MPa, modulus 49.3 GPa, fracture strain 0.47%	-	[30]
Nextel 610/SiOC	In situ decomposition of C coating	Fiber cloth lamination, 43vol%	15	RT tensile strength (135 MPa) decreases by 40%~50% when tested at 1000 °C in air, RT tensile modulus (89 GPa) decreases by 8% and 48% when tested at 1000 and 1200 °C in air, respectively, RT four point flexural strength (207 MPa) decreases by 20% and 50% after annealing at 1000 and 1200 °C for 50 h in air, respectively	-	[32]
Nextel 610/SiOC	Sacrificial C coating	Fiber cloth lamination	11.9	RT four point flexural strength ~300 MPa, fracture toughness 7.7 MPa·m ^{1/2} ; after oxidation at 1000 and 1200 °C for 50 h, four point flexural strengths are ~260 and ~180 MPa, fracture toughness are 6.1 and 3.6 MPa·m ^{1/2} , respectively	The matrix contains 50vol% micron powder	[25]
Nextel 610/SiOC	Sacrificial C coating	Wound weft-free cloth 0/90 lamination, 51vol% fiber	12.7	RT flexural strength 357 MPa, modulus 101 GPa, fracture toughness 7.32 MPa·m ^{1/2} ; after oxidation at 1000 °C for 150 h, flexural strength 274 MPa, modulus 94 GPa, fracture toughness 5.25 MPa·m ^{1/2} ; after oxidation at 1200 °C for 50 h, flexural strength 219 MPa, modulus 92 GPa, fracture toughness 3.56 MPa·m ^{1/2}	The matrix contains 50vol% micron powder	[20]
Nextel 610/SiOC	Sacrificial C coating	Wound weft-free cloth ±45 lamination, 52vol% fiber	12.7	RT flexural strength 203 MPa, modulus 43 GPa, fracture toughness 6.82 MPa·m ^{1/2} ; after oxidation at 1000 °C for 150 h, flexural strength 190 MPa, modulus 52 GPa, fracture toughness 5.69 MPa·m ^{1/2} ; after oxidation at 1200 °C for 50 h, flexural strength 157 MPa, modulus 51 GPa, fracture toughness 4.37 MPa·m ^{1/2}	The matrix contains 50vol% micron powder	[20]
Nextel 720/SiOC	Sacrificial C coating	Wound weft-free cloth 0/90 lamination, 48vol% fiber	16	RT flexural strength 213 MPa, modulus 59 GPa, fracture toughness 4.48 MPa·m ^{1/2} ; after oxidation at 1000 °C for 150 h, flexural strength 150 MPa, modulus 58 GPa, fracture toughness 3.39 MPa·m ^{1/2} ; after oxidation at 1200 °C for 50 h, flexural strength 113 MPa, modulus 54 GPa, fracture toughness 2.43 MPa·m ^{1/2}	The matrix contains 50vol% micron powder	[20]
Nextel 720/SiOC	-	Wound weft-free cloth lamination, 70vol%~74vol% fiber	7~11	RT flexural strength 260~280 MPa	-	[19]
Nextel 720/SiOC	-	-	-	Annealed at 1500 °C for 3 h, flexural strength 150~250 MPa, shear modulus 22~25 GPa; at RT~1000 °C fracture toughness 3~5 MPa·m ^{1/2}	Two chemically composed SiOC substrates	[33]

Nextel 720/SiOC	-	Wound weft-free cloth lamination, 72vol% fiber	11.5	RT flexural modulus (183~187 GPa) decreases by 10%, 30% and 35% after annealing at 1100, 1200 and 1300 °C, respectively	-	[34]
Nextel 720/SiOC	-	Unidirectional wire composite material	-	RT tensile strength 265 MPa	-	[29]
Nextel 720/SiOC	BN	Unidirectional wire composite material	-	RT tensile strength 383 MPa	-	[29]
Nextel 720/SiOC	Multihole ZrO ₂ -SiO ₂	Unidirectional wire composite material	-	RT tensile strength 356 MPa	-	[29]
Nextel 720/SiOC	LaPO ₄	Unidirectional wire composite material	-	RT tensile strength 353 MPa	-	[29]
Nicalon/SiOC	-	Wound weft-free cloth lamination, 66vol% fiber	9.3	RT flexural modulus 121~128 GPa, which decreases by 10%, 20% and 25% after annealing at 1000~1100, 1200 and 1300 °C, respectively	-	[34]
Nicalon/SiOC	C coating	Wound weft-free cloth, 0/90° lamination, 45vol% fiber	-	RT tensile strength 232 MPa, fracture strain 0.79%	-	[31]
Nicalon/SiBOC	-	Fiber cloth lamination	-	RT flexural strength 108 MPa	-	[27]

作为高温结构材料, Nextel/SiOC 和 Nicalon/SiOC 复合材料主要用作航空发动机和燃气轮机热端部件。图 1 是用 Nextel 312/BN/SiOC 复合材料制备的涡轮发动机尾部整流锥^[30]。相比于金属的减重效果达 30%, 在 566 °C 空气中不同应力水平下具有优良的抗蠕变和抗疲劳性能。经 566 °C 空气中考核 1545 h 后, 失重很小, 无明显破坏, 仅在安装连接的螺钉孔附近有因振动和垫圈损失所导致轻微的分层。作为刹车片在多种使用环境下的考核表明, Nextel 312/BN/SiOC 复合材料具有摩擦系数稳定且可调节、磨损率低、制动力强且无刹车消退现象、寿命长等优势, 成本低于 C/C 复合材料, 质量低于金属^[30]。

另外, Nextel/SiOC 复合材料还具有较好的介电性能, 有望用作高温介电功能材料。但介电性能受复合材料中的 C 含量影响很大, 在 NH₃ 中裂解或者在空气

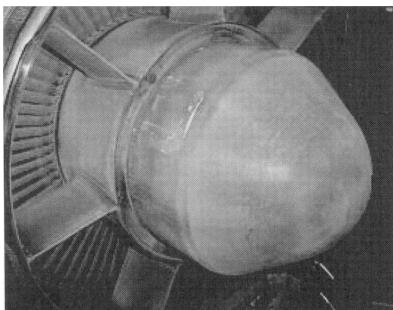


图 1 经 1545 h 测试后的 Nextel 312/BN/SiOC 复合材料涡轮发动机尾部整流锥

Fig.1 Nextel 312/BN/SiOC tailcone installed for Allison engine test after 1545 h test exposure^[30]

中氧化能够减少 C 含量, 降低介电参数^[23]。目前, Nextel 312/BN/SiOC 复合材料呈现出最优的介电性能^[30]。在 8~12 GHz 范围内, 纤维布叠层 Nextel 312/BN/SiOC 复合材料的室温介电常数为 4.4, 介电损耗为 0.04; 450 °C 氧化 16 h 后, 介电常数没变, 损耗下降到 0.038; 750 °C 氧化 12 h 后, 介电常数和损耗分别下降到 3.9 和 0.02。氧化除 C 导致介电参数下降, 但不建议超过 450 °C 氧化, 因为会损伤 BN 涂层, 进而降低力学性能。图 2 则是三维编织 Nextel 312/BN/SiOC 复合材料在 8~12 GHz 范围内从室温(RT)到 1000 °C 的介电性能。可以看到, 介电常数在 RT~1000 °C 范围内基本在 4.5 左右波动, 介电损耗在 RT~700 °C 范围保持为 0.03, 然后升至 1000 °C 时为 0.06。

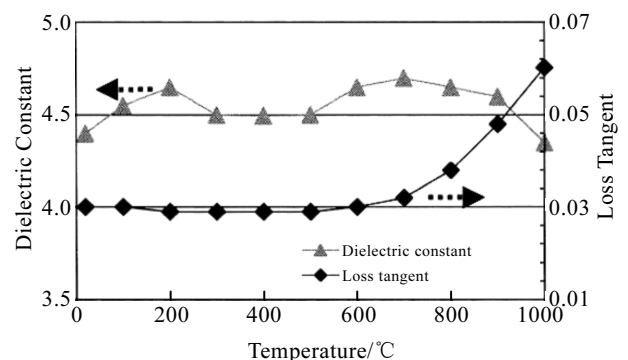


图 2 不同温度下三维编织 Nextel 312/BN/SiOC 复合材料的介电性能

Fig.2 Dielectric properties versus temperature of 3D-braided Nextel 312/BN/SiOC composites^[30]

3 碳纤维增强 SiOC 复合材料

与 Nextel 和 Nicalon 纤维相比, C 纤维的价格低, 力学性能高, 耐高温能力强, 可编织性好, 已经被广泛用于增韧 SiC 陶瓷^[35]。针对 C 纤维易氧化的问题, 可以通过纤维表面涂层或者复合材料外部涂层加以解决。因此, C 纤维增强 SiOC (C/SiOC) 复合材料也具有很好的发展前景。

3.1 国外研究情况

相比于 Nextel/SiOC 和 Nicalon/SiOC 复合材料, C/SiOC 复合材料的研究开展得较晚。Suttor 等^[36]于 1997 年最早报道了以掺 B 粉的 PSO 为原料, 通过缠绕无纬布叠层成型, 经交联和裂解得到 C/SiOC 复合材料。该研究的目的是想通过 B 粉在 N₂ 中裂解时发生氮化, 在生成 BN 的同时伴有 142% 的体积膨胀, 从而促进基体致密化, 提高复合材料强度。然而, 研究结果发现, 1300 °C 下裂解过程中并不会发生 B 的氮化反应, 只有到 1400 °C 才会生成 BN, 但此时界面结合变强, 复合材料强度低且呈脆性断裂模式。Rocha 等^[37]以 Si 粉为活性填料时也发现类似现象, 在 1450 °C 下 N₂ 中裂解能够生成 SiO₂N₂, 但同时伴有 SiOC 基体的碳热还原反应, 在孔隙率变大的同时, 碳纤维受到严重的化学刻蚀, 导致复合材料脆性断裂, 强度仅有 15 MPa。

除了活性填料, Goerke 等^[38]在制备 C/SiOC 复合材料过程中引入 WC 惰性填料, Gumula 等^[39]使用不同元素组成和分子结构的 PSO 为原料制备 C/SiOC 复合材料, 但两者关注的分别是工艺过程和复合材料微观结构的演变, 仍旧没有获得较好的力学性能。真正实现优良力学性能的路径是制备纤维表面涂层。

在针对 C/SiOC 复合材料的界面涂层研究中, 着眼大尺寸复杂形状构件制备、大批量工程化生产的实际要求, 都选择了液相浸涂裂解法来制备界面涂层。Kern^[40]及 Gadow^[41]等建立了碳纤维束连续走丝制备表面涂层的设备系统, 依次为去除表面胶、浸渍涂层液相先驱体、干燥、交联、预裂解、烧成等步骤; 通过因素分析详细研究了干燥、交联、烧成温度对涂层后纤维抗拉强度的影响, 发现不同涂层的先驱体对这些温度参数的敏感性不同, 需要针对具体涂层体系优化设定涂层制备参数。将带涂层的纤维缠绕成无纬布并叠层, 以 PSO 为原料通过先驱体浸渍裂解工艺制备出带有多种界面涂层的 C/SiOC 复合材料, 结果表明, 界面涂层能有效提高复合材料的弯曲强度, 以石墨化碳(原料是煤焦油沥青)涂层效果最好, 无定形碳(原料是酚醛树脂)涂层次之, 接着是先驱体裂解得到的

SiCN 和 SiOC 涂层。Nair 等^[42]以低浓度的 poly (acrylonitrile-co-methylacrylate-co-itaconic acid), 即 PAN 为原料, 在 C 纤维布表面制备 PyC 涂层, 通过 PAN 浓度变化调节涂层厚度, 然后以含 B 的 PSO 为原料经先驱体浸渍裂解工艺制备得到 C/PyC/SiBOC 复合材料。研究发现, PAN 交联后 1500 °C 裂解可得到石墨化程度高的 PyC 涂层, 当 PyC 涂层厚度为 0.5 μm 时, 复合材料的强度从无涂层时的 63 MPa 显著提高至 163 MPa。

界面涂层对于 C/SiOC 复合材料力学性能的积极影响是确定的, 国外目前报道的其最高弯曲强度达到 413 MPa^[41], 但裂解温度仅为 750 °C, 此时基体并未完全陶瓷化(800 °C 以上完全陶瓷化), 如果在 900 °C 下裂解, 强度则下降到约 260 MPa^[41]。所以, 有必要对界面涂层、裂解工艺、致密化工艺等进行综合匹配优化, 以获得更高的力学性能。

3.2 国内研究情况

作者团队在国内最早开展 PSO 转化制备 C/SiOC 复合材料的研究^[43], 详细考察了增强体结构、浸渍成型工艺、裂解工艺、PSO 组成等对复合材料结构和性能的影响^[44-48]。与国外关注界面涂层、缠绕无纬布和纤维布叠层增强体的情况正好互补, 国内研究重点关注三维碳纤维织物增强体、裂解工艺优化、复合材料高温稳定性等。

目前, C/SiOC 复合材料的室温弯曲强度可稳定在 300 MPa 以上, 最高可达 500 MPa, 并呈现出典型的韧性断裂行为。在真空环境中, C/SiOC 复合材料的抗弯曲强度在 1250 °C 保温 1 h 后维持不变, 在 1300 °C 保温 1 h 后能够保持约 60%^[47]; 在常压惰性环境中, 抗弯曲强度在 1400 °C 保温 1 h 后保持稳定, 在 1500 °C 保温 1 h 后能够保持约 80%^[46]。在 PSO 中引入 Al 元素后, 通过抑制 SiOC 基体的分相和碳热还原反应, 还能进一步提高 C/SiOC 复合材料的高温稳定性, 特别是在真空环境中^[48-50]。因此, C/SiOC 复合材料具有很好的性价比优势, 是一种很有发展前景的高温结构材料。图 3 是作者团队制备的 C/SiOC 复合材料导弹空气舵和延伸喷管连接锥构件, 分别通过了静力加载和冲击载荷试验考核, 达到设计要求。应该说, 作者团队的研究工作虽然还有待丰富和完善, 但为 C/SiOC 复合材料面向高温结构应用作出了积极贡献, 打下了坚实基础。

在作者团队研究工作的带动下, PSO 转化 C/SiOC 复合材料的高性价比优势引起关注。最近, Yuan 等^[51]合成了一种无色透明、低粘度、可自固化的液态 PSO, 并以其为原料制备出 C 纤维布叠层 SiOC 复合材料, 研究了 PSO 的交联与裂解行为以及复合材料的力学性

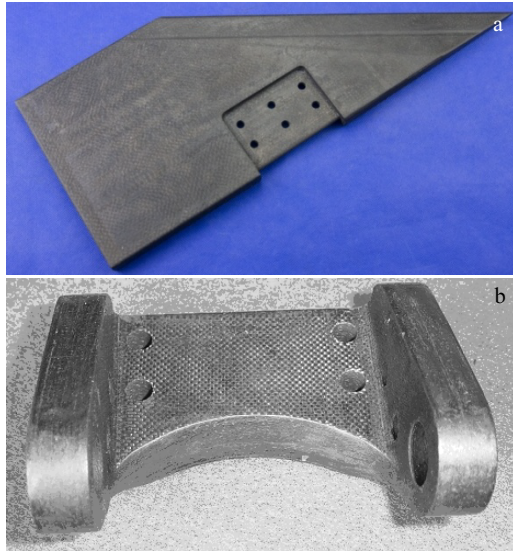


图 3 C/SiOC 复合材料导弹空气舵和延伸喷管连接锥
Fig.3 C/SiOC composites air vane (a) and joining for extendable nozzle (b)

能。该 PSO 的陶瓷产率 (81.1%) 以及裂解产物 SiOC 陶瓷的热稳定性与作者团队所用的硅树脂^[52]相当。虽然复合材料的制备效率高, 开孔率仅为 3.56%, 但抗弯曲强度并不是很高 (253.3 MPa), 还需要深入优化裂解工艺和界面结构。另外, Sun 等^[53]以碳纤维针刺毡为预制件, 通过有限次浸渍裂解制备出低密度、低导热的 C/SiOC 复合材料, 有望用作轻质耐高温的隔热材料。

4 发展建议与关键问题

PSO 转化纤维增强 SiOC 复合材料技术是因为高性价比优势而得到重视和大力开发的, 那么, 在保持甚至进一步提升性价比的前提下, 增强其力学性能和高温稳定性, 拓展其功能多样性, 就是总体发展方向。

4.1 用作高温结构材料的关键问题

从研究现状看, 纤维增强 SiOC 复合材料的力学性能、耐高温性能、制备成本等还有进一步提升和优化的空间, 特别是对于 C/SiOC 复合材料来说, C 纤维与 SiOC 基体在强度和耐高温能力上存在较大程度的失配。因此, 面向高温结构应用, 应当在提高力学性能、增强高温稳定性、降低制备成本等方面加强研究, 需要解决的关键问题包括:

(1) 界面涂层: 界面是纤维增强复合材料非常重要的组成部分, 扮演“力学性能保险丝”和“不良反应屏障”的角色, 对复合材料的力学性能和服役行为起着决定性作用。应当从裂纹偏转与能量耗散机制、

纤维和基体的物理化学相容性的角度出发, 设计界面涂层结构, 选择涂层材料体系^[54]。在涂层制备技术上, 着眼大尺寸复杂形状构件制备以及批量化生产的可行性, 为保证涂层质量均匀性和一致性, 应重点发展液相浸涂裂解技术, 重点关注涂层制备过程中温度、气氛、副产物等对纤维可能造成的损伤。

针对 Basalt/SiOC 和 Nextel/SiOC 复合材料, 基于溶胶-凝胶技术的氧化物涂层是最佳选择。在成分上, 选择耐高温能力与纤维匹配、与纤维相容性好且结合弱的氧化物; 在结构上, 涂层可以是多孔结构或者易分离的片层结构, 也可以是交替多层结构^[55]。就 Nicalon/SiOC 和 C/SiOC 复合材料而言, PyC、BN 或者 (PyC-SiC)_n、(BN-SiC)_n 是目前理想的界面涂层^[56], 虽然其长寿命抗氧化性能不如氧化物界面涂层, 但可以通过复合材料外部涂层来解决。

(2) 环境障碍涂层 (EBC): 在氧化性、腐蚀性的燃气环境中长寿命服役时, 纤维、界面涂层、SiOC 基体会因氧化和腐蚀而导致复合材料性能退化。因此, 为增强工作可靠性和延长服役寿命, 有必要在纤维增强 SiOC 复合材料外部制备 EBC。可以借鉴 C/SiC、SiC/SiC 和 C/C 等复合材料的 EBC 研究经验^[57], 但要充分考虑到纤维增强 SiOC 复合材料在组成结构、理化性能、服役环境等方面的不同之处。

(3) 基体改性: 取决于独特的三元亚稳结构, SiOC 陶瓷在 1200 °C 以上发生明显的结构重排反应, 在 1400 °C 以上发生明显的碳热还原反应。其结构稳定性与 Nextel 和 Nicalon 纤维是比较匹配的, 但与 C 纤维以及第 2、3 代 SiC 纤维优异的耐高温性能之间存在较大程度的失配。如果能将 SiOC 陶瓷的高温结构稳定性增强到与 SiC 陶瓷相当的水平, 则可以提高 C/SiOC、SiC/SiOC 复合材料的服役温度, 进而提升其性价比, 有望取代 C/SiC 和 SiC/SiC 复合材料。

在 PSO 中加入填料可以提高 SiOC 的耐高温性能, 但不能从微纳尺度上进行结构调控, 需要较大添加量才能体现出效果。而且, 填料难以在 PSO 溶液中以及预制件中分布均匀, 叠层模压时容易对纤维造成机械损伤, 反而会降低复合材料的强度, 因此制备连续纤维增强 SiOC 复合材料的适用性不强。

在 PSO 中引入异质元素 M 来调控 SiOC 陶瓷微观结构的方式, 既能充分发挥 PSO 的工艺特点和优势, 又能在分子级甚至原子级水平上均匀调控 SiOC 陶瓷的精细结构, 适用面广, 发展前景很好^[2]。B、Al、Zr、Hf 等异质元素已经被证明可以明显提高 SiOC 陶瓷高温下的结构稳定性^[2,49,50,58], 作者团队也首次以 C/SiAlOC 复合材料的方式验证了 Al 的积极效果^[48]。

下一步, 需要结合界面涂层技术, 在高 M 含量 PSO 合成及其复合工艺特性上深入研究, 实现高效率制备出具有优良力学性能和耐高温性能的 C/SiOC 和 SiC/SiOC 复合材料的目标。

(4) 增强体与致密化: 从增强体结构看, 缠绕无纺布或者平纹布叠层是普遍采用的形式, 具有方便灵活、成本低的特点, 但只能成型一些形状相对简单的构件, 且层间强度偏低。三维编织的复杂形状适应性好, 可设计性强, 整体性能高, 但成本高。纤维针刺毡、纤维布叠层缝合预制件的结构特点使得其综合性能介于两者之间, 性价比高, 以其为增强体的 SiOC 复合材料值得深入研究。针对这 2 种形式的增强体, 以 PSO 为原料, 反复“浸渍-交联-裂解”是致密化的基本途径。为减少对纤维的损伤, 缩短制备周期, 可考虑选用高陶瓷产率的能自交联的液态 PSO 为材料, 采用压力辅助浸渍、热模压交联等方法, 不建议添加填料。

通过上述因素的协同匹配优化, 既能提高纤维增强 SiOC 复合材料的力学性能, 增强其高温稳定性, 又能提高服役温度, 延长服役寿命, 从而进一步提升性价比, 推动其作为高温结构材料的广泛应用。

4.2 用作多功能材料的发展建议

从多功能角度考虑, 摩擦磨损特性、抗冲击性能、高温电磁功能、压电效应等性能值得关注。通过拓展新功能, 可以开发出新需求, 从而推动纤维增强 SiOC 复合材料的广泛应用。

除了 Nextel/SiOC 复合材料外^[30], 预期 Basalt/SiOC 和 C/SiOC 复合材料也具有较好的摩擦性能, 而且 Basalt 和 C 纤维的成本要低于 Nextel。应重点研究纤维针刺毡增强 SiOC 复合材料的摩擦磨损特性, 其中 Basalt/SiOC 复合材料适合用于民用低端刹车领域, 而 C/SiOC 复合材料则要瞄准豪华高速轿车、重型卡车、高速列车甚至坦克、战斗机等苛刻环境的应用。

作为冲击防护材料, Basalt/SiOC 复合材料由于硬度低, 仅适用于低速冲击环境^[14]。Nextel/SiOC、Nicalon/SiOC 和 C/SiOC 复合材料则可以面向中高速冲击防护应用, 但关于这方面的研究目前鲜有报道, 值得开展研究。除了防护结构优化设计外, 如何使复合材料在尽可能致密的同时又具有尽可能多的能量耗散机制是研究重点。

研究发现, 含有少量原位生成的碳纳米管的 PyC 界面涂层使得 Basalt/环氧复合材料呈现出压电特性^[59], 类石墨烯结构的自由碳纳米簇使含铝 PSO 衍生的 SiAlOC 陶瓷呈现出典型的半导体导电行为以及与众不同的正的温度压阻应力系数^[60,61], 这为纤维增强 SiOC 复合材料用于结构损伤探测和高温传感提供了

可能。关键问题是如何通过调控界面涂层、基体的电导性, 建立不同温度下的压电效应转换关系。

如前所述, 通过氧化除碳, Nextel/SiOC 复合材料具有较低的介电常数和介电损耗, 有望用作耐高温透波材料^[23,30]。与此相反, 通过原位催化裂解调节 SiOC 陶瓷中 SiC、C 的结晶程度和形态, 可以调控其电磁特性, 进而具备吸波性能^[62-64]。在此基础上, 以吸波 Nicalon 纤维为增强相^[65], 可以获得耐高温的 Nicalon/SiOC 吸波复合材料。再结合吸波结构优化设计技术, 不仅能够提升吸波性能, 还有望实现多波段兼容的高温隐身性能, 但复杂结构的制备是关键问题。在这方面, 3D 打印成型不失为一个好方法。

最近, 已经实现了纤维增强 SiOC 复合材料的 3D 打印。图 4a 是 Franchin 等^[66,67]以硅树脂、SiC 填料、短切 C 纤维配制的墨水为原料, 经打印、交联和裂解得到的格式 C/SiOC 复合材料结构。Mei 等^[68]通过双打印头分别进料硅树脂丝材和连续 C 纤维, 制备出如图 4b 所示的连续 C 纤维增强 SiOC 复合材料格子。应该说, 3D 打印为包含纤维增强 SiOC 复合材料在内的陶瓷基复合材料复杂结构的可控制备提供了可能。除了复杂吸波结构之外, 还有望成型轻质点阵式隔热结构、高比刚度的冲击防护结构等。后续研究要重点关注如何解决 C 纤维含量少、强度偏低、精度较差等关键问题。

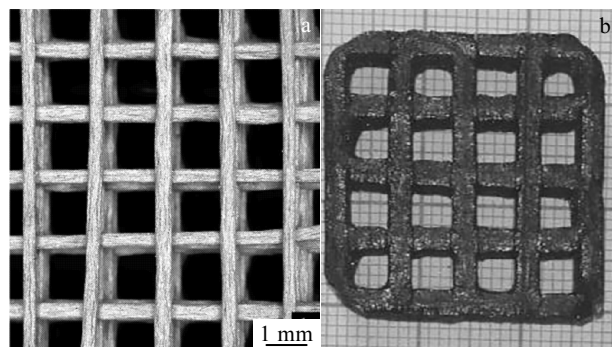


图 4 三维打印的 C/SiOC 复合材料格子

Fig.4 Short carbon fiber (a) and continuous carbon fiber (b) of C/SiOC composite lattices fabricated by 3D printing^[66-68]

5 结 语

经过多年研究, PSO 转化纤维增强 SiOC 复合材料技术取得长足进步, 高性价比优势突出, 应用前景广阔。面向高温结构应用和拓展功能特性的发展方向已经明确, 需要加大研究力度, 推动 PSO 转化纤维增强 SiOC 复合材料的技术进步和实际应用。

参考文献 References

- [1] Colombo P, Mera G, Riedel R *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 93(7): 1805
- [2] Hu Zhiyu(胡智瑜), Ma Qingsong(马青松). *Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2019, 47(7): 19
- [3] Ma Qingsong(马青松). *Polysiloxane Derived Ceramic Materials(聚硅氧烷衍生陶瓷材料技术)*[M]. Beijing: Science Press, 2018
- [4] Chi F K. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*[J], 1983, 4: 704
- [5] Adler P N. *41st International SAMPE Symposium and Exhibition*[C]. Anaheim: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 1996: 524
- [6] Dhand V, Mittal G, Rhee K Y *et al.* *Composites Part B: Engineering*[J], 2015, 73: 166
- [7] Černý M, Glogar P, Goliáš V *et al.* *Ceramics-Silikáty*[J], 2007, 51(2): 82
- [8] Glogar P, Sucharda Z, Černý M *et al.* *Ceramics-Silikáty*[J], 2007, 51(4): 190
- [9] Černý M, Glogar P, Sucharda Z *et al.* *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2009, 40(10): 1650
- [10] Černý M, Glogar P, Sucharda Z. *Journal of Composite Materials*[J], 2009, 43(9): 1109
- [11] Černý M, Sucharda Z, Strachota A *et al.* *Ceramics-Silikáty*[J], 2010, 54(4): 345
- [12] Chlup Z, Černý M, Strachota A *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(14): 3389
- [13] Černý M, Halasová M, Schwaigstillová J *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40(5): 7507
- [14] Halasová M, Černý M, Strachota A *et al.* *Journal of Composite Materials*[J], 2016, 50(11): 1547
- [15] Halasová M, Kuběna I, Roupčová P *et al.* *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2019, 123: 286
- [16] Weichand P, Gadow R. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015, 35(14): 4025
- [17] Gutnikov S I, Manylov M S, Lipatov Y V *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2013, 368: 45
- [18] Černý M, Glogar P, Sucharda Z *et al.* *Ceramics-Silikáty*[J], 2005, 49(3): 145
- [19] Glogar P, Rudnayová E. *Journal of Materials Science Letters*[J], 2002, 21(11): 831
- [20] Volkmann E, Dentel A, Tushtev K *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2014, 49(22): 7890
- [21] Nejhad M N G, Chandramouli M V, Yousefpour A. *Journal of Composite Materials*[J], 2001, 35(24): 2207
- [22] Yousefpour A, Nejhad M N G. *Composites Science and Technology*[J], 2001, 61(13): 1813
- [23] Rangarajan S, Belardinelli R, Aswath P B. *Journal of Materials Science*[J], 1999, 34(3): 515
- [24] Allahverdi M, Cannon W R, Danforth S C. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2000, 83(12): 2929
- [25] Volkmann E, Evangelista L L, Tushtev K *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2014, 49(2): 710
- [26] Nejhad M N G, Bayliss J K, Yousefpour A. *Journal of Composite Materials*[J], 2001, 35(24): 2239
- [27] Vijay V, Siva S, Sreejith K J *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 205: 269
- [28] Al-Hussien M, Mall S, Calcaterra J R. *Advanced Composite Materials*[J], 2001, 10(1): 1
- [29] Parthasarathy T A, Boakye E E, Keller K A *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2001, 84(7): 1526
- [30] Gonczy S T, Sikonia J G. *Handbook of Ceramic Composites* [M]. Boston: Springer, 2005
- [31] Stawovy R H, Kampe S L, Curtin W A. *Acta Materialia*[J], 1997, 45(12): 5317
- [32] Volkmann E, Tushtev K, Koch D *et al.* *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2015, 68: 19
- [33] Černý M, Strachota A, Chlup Z *et al.* *Journal of Composite Materials*[J], 2013, 47(8): 1055
- [34] Černý M, Glogar P. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39(6): 2239
- [35] Ma Qingsong(马青松), Liu Haitao(刘海韬), Pan Yu(潘余) *et al.* *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2013, 28(3): 247
- [36] Suttor D, Erny T, Greil P *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1997, 80(7): 1831
- [37] Rocha R M, Cairo C A A, Graça M L A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 437(2): 268
- [38] Goerke O, Feike E, Schubert H. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2005, 25(2-3): 181
- [39] Gumula T, Blazewicz S. *Ceramics International*[J], 2013, 39(4): 3795
- [40] Kern F, Gadow R. *Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 180: 533
- [41] Gadow R, Kern F, Ulutas H. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2005, 25(2-3): 221
- [42] Nair S G, Sreejith K J, Packirisamy S *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 204: 179
- [43] Ma Q S, Chen Z H, Zheng W W *et al.* *Materials Science and*

- Engineering A*[J], 2003, 352(1-2): 212
- [44] Ma Q S, Chen Z H, Zheng W W *et al. Journal of Materials Science Letters*[J], 2004, 39(15): 490
- [45] Ma Q S, Chen Z H, Zheng W W *et al. Ceramics International* [J], 2005, 31(2): 305
- [46] Xu T H, Ma Q S, Chen Z H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 530: 266
- [47] Xu T H, Ma Q S, Chen Z H. *Ceramics International*[J], 2012, 38(1): 605
- [48] Hu Z Y, Ma Q S, Xu T H. *Ceramics International*[J], 2019, 45(1): 1434
- [49] Ma Q S, Xu T H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 723: 17
- [50] Xu T H, Ma Q S, Chen Z H. *Materials Letters*[J], 2011, 65(3): 433
- [51] Yuan Q, Chai Z F, Huang Z R *et al. Ceramics International* [J], 2019, 45(6): 7044
- [52] Xu T H, Ma Q S, Chen Z H. *Materials Letters*[J], 2011, 65(11): 1538
- [53] Sun Y, Hong C, Zhang X *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(2): 1743
- [54] Kerans R J, Hay R S, Parthasarathy T A *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2002, 85(11): 2599
- [55] Wang Yi(王义), Liu Haitao(刘海韬), Cheng Haifeng(程海峰) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2014, 29(7): 673
- [56] Cai Lihui(蔡利辉), Ma Qingsong(马青松), Liu Haitao(刘海韬) *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报)*[J], 2013, 32(5): 878
- [57] Zhang Xiaofeng(张小锋), Zhou Kesong(周克崧), Liu Min(刘敏) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2018, 33(3): 325
- [58] Xu T H, Ma Q S, Duan L Q. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2012, 41(S3): 15
- [59] Hao B, Förster T, Mäder E *et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2017, 101: 123
- [60] Cao Y J, Gao Y, Zhao R *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2016, 99(6): 1881
- [61] Cao Y J, Yang X P, Zhao R *et al. Journal of Materials Science*[J], 2016, 51(12): 5646
- [62] Hojamberdiev M, Prasad R M, Fasel C *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33(13-14): 2465
- [63] Duan W Y, Yin X W, Luo C J *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2017, 37: 2021
- [64] Duan W Y, Yin X W, Li Q *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34: 257
- [65] Mu Yang(穆阳), Deng Jiabin(邓佳欣), Li Hao(李皓) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2018, 33(4): 427
- [66] Franchin G, Wahl L, Colombo P. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2017, 100(10): 4397
- [67] Franchin G, Maden H S, Wahl L *et al. Materials*[J], 2018, 11(4): 515
- [68] Mei H, Yan Y K, Feng L P *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 102(6): 3244

Research Progress of Fiber Reinforced Polysiloxane-Derived SiOC Ceramic Composites

Chen Yaqi, Ma Qingsong, Guo Lei

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

Abstract: As an important part of polymer derived ceramics, polysiloxane derived silicon oxycarbide (SiOC) ceramics have received much attention due to the high performance-to-cost ratio. The research on fiber reinforced SiOC composites is a milestone to promote the development of polysiloxane derived SiOC ceramics. The fiber reinforced SiOC composites have made great progress for many years and show wide application prospect. In the present paper, the current status of fiber reinforced polysiloxane derived SiOC composites is reviewed from the viewpoint of different fiber reinforcements. Then, the development proposals and key problems needed to be solved are proposed for the high-temperature structural applications and function expansion.

Key words: silicon oxycarbide ceramics; fiber reinforced ceramic matrix composites; polysiloxane; polymer derived ceramics

Corresponding author: Ma Qingsong, Ph. D., Professor, Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers & Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0086-731-87007601, E-mail: nudtmqs1975@163.com