

Научная статья

УДК 666.3

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-8-134-151

## ОБЗОР КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ПОЛИМЕРОВ (PDC)

### Часть 1. Предкерамические полимеры и производство PDC-материалов

Н.М. Паращенко<sup>1,2</sup>, А.С. Тупиков<sup>2</sup>, З.А. Лыженков<sup>2</sup>, Д.С. Головко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия; pochta@muctr.ru

**Аннотация.** Представлен обзор предкерамических полимеров, используемых для получения керамических материалов. Рассмотрены основные классы, химическая природа и методы синтеза кремнийорганических прекурсоров керамики. Подробно описаны структурные особенности различных типов предкерамических полимеров и их влияние на состав, морфологию и свойства конечных керамических материалов. Рассмотрены стадии превращения прекурсоров в керамику и факторы, влияющие на данный процесс.

**Ключевые слова:** предкерамические полимеры, PDC-материал, полимерный прекурсор керамики, пиролиз, карбид кремния, нитрид кремния, функциональная керамика

**Для цитирования:** Паращенко Н.М., Тупиков А.С., Лыженков З.А., Головко Д.С. Обзор керамических материалов, получаемых из полимеров (PDC). Часть 1. Предкерамические полимеры и производство PDC-материалов // Труды ВИАМ. 2025. № 8 (150). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-8-134-151.

Scientific article

## REVIEW OF POLYMER-DERIVED CERAMICS (PDC)

### Part 1. Preceramic polymers and production of PDC materials

N.M. Parashchenko<sup>1,2</sup>, A.S. Tupikov<sup>2</sup>, Z.A. Lyzhenkov<sup>2</sup>, D.S. Golovko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

<sup>2</sup>Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology», Moscow, Russia; pochta@muctr.ru

**Abstract.** This paper provides a review of preceramic polymers used for the production of polymer-derived ceramics. The article considers the main classes of organosilicon precursors, their chemical nature, and synthesis methods. The paper gives a detailed description of structural features of various types of preceramic polymers and their influence on the composition, morphology, and properties of the final ceramic materials. Additionally, the transformation stages of precursors into PDCs and the factors affecting this process are considered.

**Keywords:** preceramic polymers, PDC ceramics, polymer-derived ceramic precursor, pyrolysis, silicon carbide, silicon nitride, functional ceramics

**For citation:** Parashchenko N.M., Tupikov A.S., Lyzhenkov Z.A., Golovko D.S. Review of Polymer-Derived Ceramics (PDC). Part 1. Preceramic polymers and production of PDC materials. *Trudy VIAM*, 2025, no. 8 (150), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-8-134-151.

### Введение

Одним из впечатляющих примеров современного материаловедения являются керамические материалы, производимые из полимерного сырья (Polymer-Derived Ceramics, PDC) путем контролируемого пиролиза предкерамических полимеров [1]. В отличие от традиционных методов получения керамики, PDC-технология позволяет осуществлять точный контроль состава, микроструктуры и размеров частиц на молекулярном уровне, что открывает широкие возможности для создания керамики с заданными свойствами. С момента открытия в 1960-х гг. PDC-материалы прошли путь от лабораторных образцов до критически важных компонентов в высокотемпературных областях, энергетике, аэрокосмической отрасли и аддитивном производстве [2].

Основное преимущество PDC-технологии заключается в универсальности. Предкерамические полимеры могут перерабатываться стандартными методами формования полимеров (прядение, литье, 3D-печать) с последующим преобразованием в керамику путем пиролиза [3]. Это позволяет создавать сложные структуры (волокна, покрытия, пористые изделия), которые трудно получить, используя традиционные технологии [4, 5]. Кроме того, возможность модификации молекулярной структуры полимера позволяет проектировать керамические материалы с исключительной термической стабильностью, окислительной стойкостью и функциональными свойствами (электропроводность, люминесценция и др.) [6].

В данной работе основное внимание уделено выбору и дизайну предкерамических полимеров, а также основным стадиям производства керамических PDC-материалов. Рассмотрены пять основных классов кремнийорганических прекурсоров керамики: полисиланы, поликарбосиланы, полисилоксаны, полисилазаны и полисилкарбодиимиды. Для каждого класса обсуждаются методы синтеза и модификации структуры, параметры, влияющие на выход и состав керамики, а также проблемы (усадка, пористость) и методы их решения. Кроме того, рассмотрены основные стадии производства PDC-материалов из данных прекурсоров.

Данная статья является первой частью обзорной работы, посвященной PDC-материалам. Во второй части будут рассмотрены свойства PDC-материалов и влияние на них различных видов наполнителей. В третьей части сделан акцент на микроструктуре PDC-материалов и методах ее анализа, а также на областях применения данных материалов, в частности для создания керамических композиционных материалов, широко используемых в авиационной технике.

### Классы предкерамических полимеров

Предкерамические полимеры в основном представляют собой металлоорганические соединения, основанные на кремнии и других атомах, таких как углерод, азот, кислород, металлоиды и металлы (бор, алюминий), в основной цепи (Si–X, где X = O, N, C и т. д.). Свойства и состав конечных керамических компонентов зависят как от связи Si–X, так и от боковых заместителей ( $R_1$  и  $R_2$ ) предкерамического полимера. Упрощенная формула молекулярной структуры представлена на рис. 1.

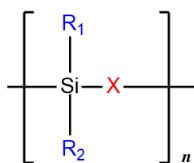


Рис. 1. Формула составного повторяющегося звена кремнийорганических полимеров, где X = O, N, C и т. д.

Молекулярное строение составного повторяющегося звена позволяет классифицировать предкерамические полимеры, а также оказывает влияние на свойства, внутреннюю структуру и состав получаемых керамических материалов. Так, варьирование атома X основного скелета приводит к образованию различных классов полимеров на основе кремния (рис. 2). Предварительно выбирая заместители у атома кремния ( $R_1$  и  $R_2$ ), можно варьировать различные характеристики получаемых материалов, включая химическую и окислительную стойкость, оптические, магнитные, диэлектрические и реологические свойства. Органические боковые группы определяют содержание углерода в керамике. Кроме того, атмосфера, в которой проходит процесс, может влиять на свойства конечного продукта. Воздух является наиболее предпочтительной атмосферой благодаря низким затратам на обработку. Влага, содержащаяся в нем, может использоваться для гидролиза связей Si–H и Si–N. Выбор окислительных или инертных атмосфер зависит от желаемого результата. На основе кремнийорганических полимеров получают бинарные ( $Si_3N_4$ , SiC), тройные (SiCN, SiCO) и четвертичные (SiCNO, SiBCN, SiBCO, SiAlCN, SiAlCO) керамические системы.

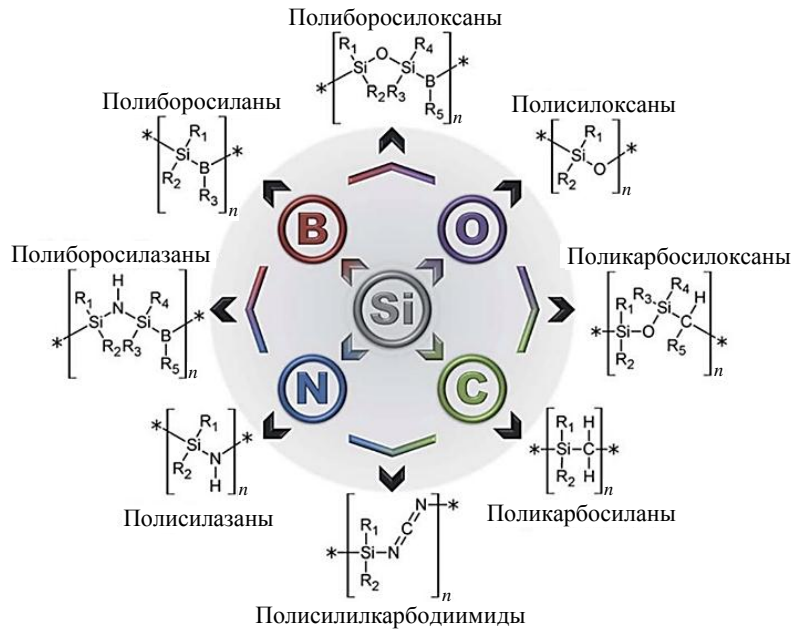


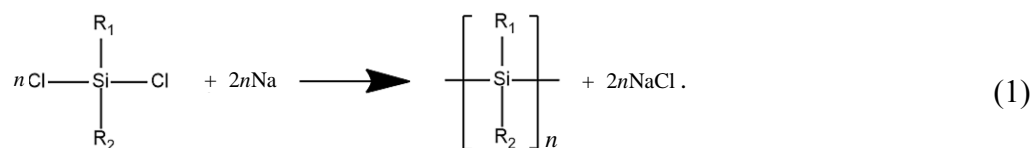
Рис. 2. Классы кремнийорганических полимеров, применяемых в качестве прекурсоров PDC-материалов [6]

Существуют определенные требования к предкерамическим полимерам, обеспечивающие их эффективность в процессе производства керамики. Во-первых, они должны обладать достаточно высокой степенью полимеризации, чтобы предотвратить улетучивание веществ с низкой молекулярной массой в ходе термической обработки. Во-вторых, особое значение для этапа формования имеют растворимость и реологическое поведение полимера, а для стадии отверждения – наличие и вид функциональных групп. Важным фактором, который следует учитывать, является возможность образования в ходе обработки фазы углерода за счет пиролиза боковых органических радикалов. Хотя ранее полагали, что это негативно сказывается на устойчивости к окислению и высоким температурам, в последние годы установлено, что в определенных условиях керамические материалы SiCO и SiCN с повышенной долей свободной углеродной фазы проявляют хорошую устойчивость к кристаллизации и разложению в окислительной среде [7].

### Полисиланы

Главная цепь полисиланов содержит атомы кремния и органические боковые заместители. Их свойства определяются  $\sigma$ -сопряжением, вызванным делокализацией электронов на связях Si–Si. Благодаря этому полисиланы обладают определенными характеристиками, такими как оптоэлектронные и фотоэлектрические свойства, что позволяет использовать их в фоторезистах, фотопроводниках и полупроводниках [8]. Кроме того, их можно применять в качестве прекурсора для керамики на основе карбида кремния.

Первый синтез полидифенилсилана осуществлен в 1921 г. [9] через реакцию сопряжения дифенилдихлорсилана с натрием в толуоле, аналогичную реакции Вюрца, которая на данный момент является наиболее универсальным методом синтеза данного класса полимеров [10]:



До 1970-х гг. получено всего несколько растворимых гомо- и сополимеров. Альтернативным подходом является олигомеризация гидросиланов, катализируемая комплексами различных переходных металлов [11].

### Поликарбосиланы

Поликарбосиланы имеют сложные структуры, содержащие связи с различными формами углеродной цепи, такими как метиленовая, винилиденная и фениленовая. Они применяются в электро- и фотопроводящих материалах, оптических материалах, а также для производства волокон SiC [12].

Первый подход к синтезу поликарбосиланов из полисиланов предложен в работе [13]. Эта реакция, известная как перегруппировка Кумады, основана на термической рекомбинации полидиметилсилана, в результате которой образуется поликарбометилсилан:

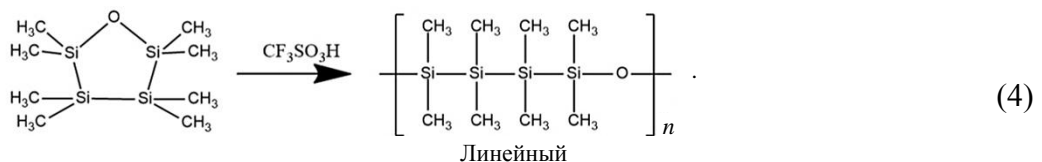
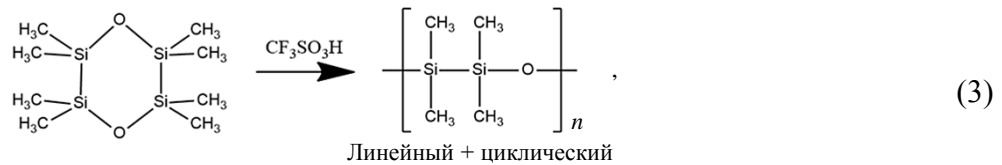


На практике большинство поликарбосиланов включают связи Si–C и Si–Si, образующие линейные, циклические, разветвленные и совмещенные структуры [14]. Полимеры с чередующимся расположением в основе  $\pi$ -сопряженных звеньев, таких как фенилен, винилен и силилен, синтезированы с помощью реакций сопряжения [15] и полимеризации с раскрытием цикла (Ring-Opening Polymerization, ROP-полимеризация), включая анионные [16], термические и каталитические координационные методы [17], каждый из которых имеет определенные ограничения.

### Полисилоксаны

Полисилоксаны, также известные как силиконы, имеют основную цепь Si–O. Эти материалы демонстрируют отличные химические, физические и электрические свойства, а также хорошую устойчивость к высоким температурам и озону, низкое поверхностное натяжение и высокую газопроницаемость.

Общий метод синтеза полисилоксанов включает реакцию различных хлорорганосиланов с водой [18]. В последние годы новые богатые кремнием полисилоксаны синтезированы в результате поликонденсации функционализированных линейных силанов [19] и ROP-полимеризации циклических силоксанов [20]. Схема протекания ROP-полимеризации циклических силоксанов:



Сшитые полисилоксаны обеспечивают высокий выход керамики и могут быть синтезированы по золь-гель технологии путем гидролиза и конденсации различных алкоксидов кремния с функциональностью >2. Данным методом впервые получены кремниевые оксикарбидные стекла [21]. Золь-гель метод позволяет осуществлять точный контроль состава исходной смолы и получать прекурсоры для богатых углеродом и/или кремнием керамических PDC-материалов с общей формулой звена SiCO [22]. По данной методике также возможно введение других атомов в состав керамики, например титана, алюминия или бора [23]. Однако основным недостатком золь-гель процесса является затрудненный контроль вязкости, что накладывает серьезные ограничения на реализацию стадии формования изделия.

Последние исследования продемонстрировали, что керамика SiCO с высоким содержанием углерода (>20 % (по массе)), полученная из полисилоксанов, имеет улучшенную устойчивость к кристаллизации и высокую термостойкость, превышающую первоначальные ожидания [24].

### Полисилазаны

Полимеры полисилазана имеют чередующуюся основную цепь связей Si–N, дополненную углеродсодержащими боковыми группами. Это позволяет использовать их в качестве прекурсоров керамики SiCN. Связь Si–N с меньшей энергией, чем энергия связей Si–O и Si–C, может легко преобразовываться в ходе различных химических реакций. Этот вид полимеров характеризуется высокой термической стабильностью [25], стойкостью к окислению, коррозии и может использоваться в качестве барьерных покрытий для теплообменников. Другие области применения связаны с прекурсорами для диэлектриков. Безуглеродный полисилазан, известный как пергидрополисилазан, может служить прекурсором для керамики Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

В настоящее время полисилазаны применяются как силилирующие агенты и прекурсоры для PDC-материалов. Реакция аммонолиза алкилкремнийхлоридов впервые представлена в 1964 г. [26]. Почти 10 лет спустя получены керамические волокна малого диаметра из полимерных карбосилазанов, что открыло область исследований по получению полисилазанов в качестве прекурсоров для керамики [27].

Обычно синтез полисилазанов реализуется с помощью реакций аммонолиза или аминолиза хлорсиланов аммиаком или первичными аминами, однако оба подхода осложняются отделением продукта реакции от побочных веществ, находящихся

в твердом состоянии, например хлорида аммония и хлораминов [28]. Для повышения молекулярной массы полисилазанов и степени сшивания предложено несколько методов. Первый из них представлен в 1984 г. и подразумевает использование основных катализаторов, например гидрида калия (КН), для депротонирования NH-группы полисилазана [29]. Во втором подходе олигомеры сшиваются комплексами различных переходных металлов [30].

В последнее время ведутся исследования по модифицированию олигомеров мочевиной или изоцианатсодержащими соединениями с целью расширения спектра материалов с функциональными свойствами, в частности с улучшенной гидрофобностью и коррозионной стойкостью к кислотам и щелочам. В результате реакции между цикло-[CH<sub>3</sub>Si(H)NH]<sub>n</sub> и мочевиной в различных молярных соотношениях синтезированы полиуреидосилазаны [31]. Проведена реакция циклических олигомеров метилвинилсилазана с изоцианатами, в результате синтезированы полиуреаметилвинилсилазаны, которые могут применяться в качестве антиобледенительных и огнестойких покрытий, гибких диэлектриков, герметиков для экстремальных условий, умных материалов с памятью формы и изменяемыми свойствами [32].

### *Полисилкарбодиимиды*

Еще один класс прекурсоров, способствующих образованию керамики SiCN при термическом разложении, включает полисилкарбодиимиды (X = NCN). Эти полимеры чувствительны к воздействию влаги воздуха, но обладают повышенной термической стабильностью.

Впервые полисилкарбодиимиды получены в 1964 г. [33]. В 1997 г. опубликованы данные о термическом превращении полисилкарбодиимидов в керамику SiCN, для чего использовался карбодиимидолиз хлорсиланов [34]. Для этого процесса применяется инертная атмосфера и пиридин в качестве катализатора, что обеспечивает высокий выход керамики и снижает затраты на исходное сырье. Применение диорганодихлорсиланов в качестве исходного реагента приводит к образованию полидиорганосилкарбодиимидов линейного и циклического строения, органотрихлорсиланы образуют сильноветвленные полиорганосилесквикарбодиимиды [35]. Взаимодействие бис(триметилсил)-карбодиимида с тетрахлорсиланом после пиролиза сильно сшитого продукта приводит к образованию карбонитридов SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub> и Si<sub>2</sub>CN<sub>4</sub>. Увеличение содержания углерода в прекурсорах улучшает термическую стабильность керамики SiCN и повышает температуру кристаллизации [36]. Кроме того, ингибируется кристаллизация Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Следует отметить, что термическая обработка кремнийорганических прекурсоров при правильно подобранных технологических режимах является экономичным методом, позволяющим регулировать микроструктуру и характеристики получаемых на дальнейших стадиях PDC-материалов. Однако свойства конечной керамики, полученной из полимеров, также в значительной степени зависят от последующих процессов, включающих формование, сшивание и пиролиз.

### **Производство керамических материалов из полимеров**

Производственный процесс получения PDC-материалов на основе кремния включает пять основных этапов: синтез предкерамического полимера, формование, отверждение (сшивание), пиролиз и кристаллизацию. Обработка осуществляется при более низких температурах по сравнению с традиционным спеканием (800–1500 и 1900–2200 °С соответственно) [37]. Схема процесса представлена на рис. 3.

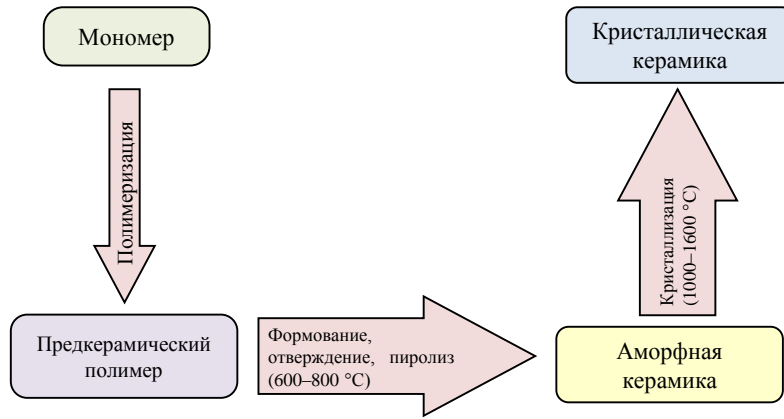


Рис. 3. Схема процесса производства PDC-материалов

### Формование

Для традиционного формования применяются керамические порошки, к которым добавляют определенное количество полимерных связующих. Эти связующие растворяются в органическом или водном растворителе, который испаряется при спекании. Однако данный процесс является сложным вследствие низкого уровня реологических свойств высоконаполненных керамических композиций и необходимости подбора подходящего полимерного связующего. Формование PDC-материалов, в свою очередь, значительно проще, так как предкерамический полимер можно использовать в жидком состоянии. Следовательно, появляется возможность контроля его вязкости в ходе всего технологического процесса [38].

Твердые прекурсоры можно растворить в органических растворителях или использовать в виде расплава. Существуют различные классические технологии, в том числе одноосное, изостатическое и теплое прессование, и более современные подходы, включающие экструзию, литье под давлением, напыление, спин-покрытие, химическое осаждение из пара и аддитивное производство [39, 40]. Последние разработки позволяют создавать компоненты, которые нельзя получить с помощью традиционных технологий получения керамики. Наиболее распространенные технологии формования предкерамических полимеров представлены на рис. 4.



Рис. 4. Основные технологии формования предкерамических полимеров

### *Отверждение*

После формования критически важно, чтобы детали сохраняли форму в процессе окончательной керамизации. Следующий этап включает сшивание, также называемое отверждением, которое обычно происходит под действием температуры.

Процесс сшивания включает ряд реакций, которые изменяют состав и свойства исходного полимера. Обычно предкерамические полимеры сшиваются при температуре  $<200$  °С. Функциональные группы, такие как Si–H и Si–ОН, взаимодействуют в результате реакций конденсации или присоединения, формируя трехмерную полимерную сеть и превращая прекурсоры в неплавкую и нерастворимую предкерамику. Температуру сшивания можно дополнительно уменьшить, применяя катализаторы отверждения. При понижении температуры сшивания уменьшается интенсивность испарения олигомеров, а также предотвращается образование пузырьков и пористости. Однако даже при отсутствии катализаторов пузырьки можно исключить, используя избыточное давление с помощью силиконового масла или газа.

Изменяя такие параметры процесса, как температура, скорость нагрева и состав атмосферы, можно получить керамические материалы с различными свойствами из одного и того же полимерного прекурсора. Поэтому отверждение должно быть тщательно контролируемым. Традиционно использовали окислительное отверждение, однако получаемая таким образом керамика была значительно загрязнена кислородом (~15 % (по массе)), что снижало высокотемпературную стабильность.

Гамма-лучевое или электронно-лучевое отверждение, обычно проводимое в вакууме, позволяет получать керамику с минимальным содержанием кислорода. Однако маленькая глубина проникновения излучения позволяет использовать этот метод только для отверждения тонкодисперсных компонентов, таких как волокна [41]. Фоточувствительные функциональные группы могут быть привиты к основе предкерамических полимеров для реализации ультрафиолетового отверждения в основном для изготовления микрокомпонентов или волокон [42]. Кроме того, предложено отверждение при низких температурах (обычно  $<200$  °С) с использованием реактивных газов, таких как аммиак, тионилхлорид, диоксид и оксид азота, галогенированные и ненасыщенные углеводороды или реактивная плазма на основе аммиака, метана, азота, водорода, воды, кислорода, силана и других газов [43]. Для некоторых прекурсоров, таких как силиконовые смолы с группами Si–ОН, возможно отверждение путем погружения формируемого компонента в сильнощелочной раствор.

При добавлении значительного количества наполнителей в предкерамический полимер может не потребоваться сшивание, так как твердые добавки зачастую обеспечивают необходимую поддержку полимерной матрицы для сохранения формы детали при нагревании. Однако использование наполнителей существенно влияет на реологические свойства конечной композиции [44].

### *Пиролиз*

Этап непосредственного превращения полимера в керамику называется пиролизом, или керамизацией. Это процесс термической обработки, который осуществляется при температурах  $>300$  °С (обычно 900–1000 °С), в результате которого сшитый предкерамический полимер превращается в аморфную керамику. Превращение происходит в результате перегруппировок, конденсации и радикальных реакций, которые приводят к образованию новых связей и удалению органических групп с образованием таких веществ, как метан, бензол, метиламин, аммиак и водород.

Эта часть процесса является наиболее чувствительной, поскольку фазовый состав, структура и свойства получаемой аморфной керамики в значительной степени

зависят от условий пиролиза. Наиболее важными из них являются скорость нагрева, температура реакции, продолжительность выдержки и тип атмосферы. В качестве атмосферы можно использовать инертные или реакционные газы, в результате получают различные выходы керамики с отличающимся химическим и фазовым составом. Наиболее распространенными газами, применяемыми для этих целей, являются аргон и азот, так как с их помощью постепенно удаляют газы, выделяющиеся из прекурсоров в ходе пиролиза. В то же время кислород и вакуум применяются для формирования силикатной керамики и способствуют кристаллизации через реакции карботермического восстановления. Скорость нагрева влияет на скорость образования и выделения газов. В зависимости от уровня внутренних напряжений в изделии наличие газов будет приводить к образованию трещин и пор в ходе пиролиза. Низкое значение скорости нагрева, например  $\leq(2-32) \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , должно оставаться постоянным, по крайней мере, в температурном диапазоне, где происходит превращение полимера в керамику, так как при высокой скорости могут возникнуть локальные перегревы, ведущие к неравномерному пиролизу по объему изделия, возникновению микротрещин и других дефектов в керамическом материале.

Наиболее распространен печной пиролиз, при котором пропускаемый газ непрерывно удаляет из системы газообразные продукты, образующиеся при разложении. Для керамизации также подходят следующие технологические процессы: горячее прессование, искровое плазменное спекание, химическое осаждение из паровой фазы, плазменное напыление, быстрый термический отжиг, лазерный пиролиз и микроволновое осаждение (рис. 5).

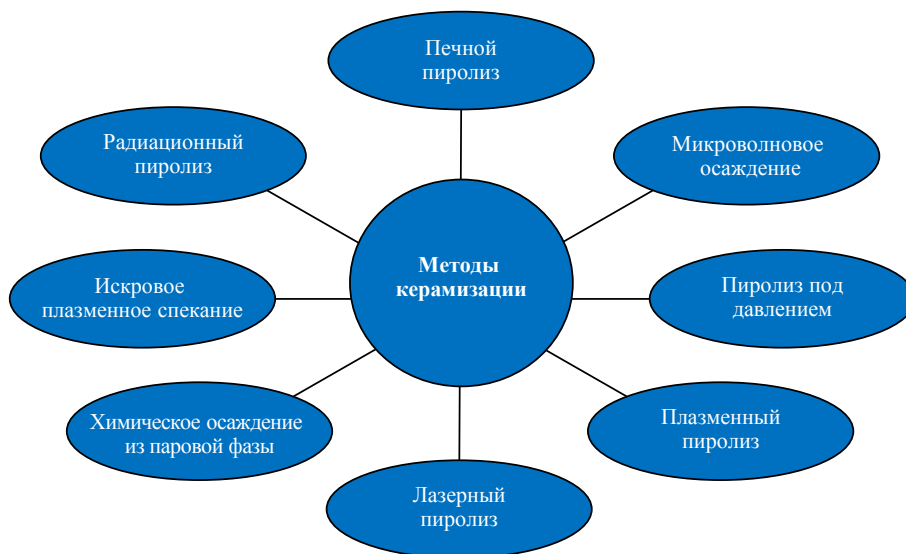


Рис. 5. Наиболее распространенные методы керамизации предкерамических полимеров

Керамика, полученная из кремнийорганических полимеров, часто подвержена образованию трещин, пор и сильной усадке. Обычно на стадии пиролиза происходит потеря массы в пределах 10–30 %. Кроме того, наблюдается изменение объема из-за уплотнения полимера: плотность варьируется от  $\sim 1 \text{ г}/\text{см}^3$  для прекурсора до  $>2 \text{ г}/\text{см}^3$  для готовой керамики (например,  $2,2-2,6 \text{ г}/\text{см}^3$  для  $\text{SiO}_2$ ,  $3,0-3,2 \text{ г}/\text{см}^3$  для  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiC}$ ), поэтому плотность увеличивается вместе с потерей массы [36]. На рис. 6 представлено изменение плотности в зависимости от температуры на различных стадиях конверсии полисилазана в керамику  $\text{SiCN}$ , при этом пиролиз осуществлялся в защитной атмосфере.

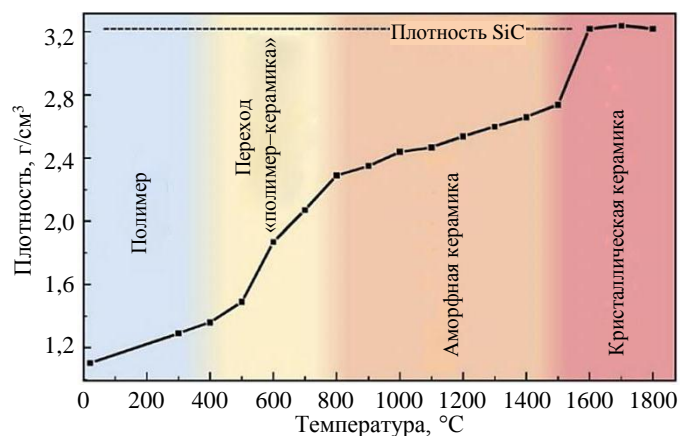


Рис. 6. Зависимость плотности от температуры для процесса производства керамики SiCN из полисилазана в защитной атмосфере [6]

В результате керамизации объем материала уменьшается, что связано с усадкой и образованием пористости. Первый эффект наиболее заметен и может достигать значений до 40 %, в то время как второй связан с выделением газообразных продуктов на ранних этапах процесса. При температурах  $>400$  °C формируется сеть каналов с открытыми порами, которая может уменьшаться при дальнейшем нагреве до 800–1000 °C. Образовавшиеся открытые поры могут исчезнуть в результате термической обработки и усадки, однако часть пор всегда остается. Это явление называется остаточной пористостью.

Данные эффекты имеют негативные последствия, так как усадка вызывает появление дополнительных напряжений в керамике, что может привести к трещинам, которые в свою очередь снижают механические характеристики, а также точность размеров и структурную целостность, иногда вызывая разрушение всего изделия на стадии пиролиза. Решение проблемы заключается в добавлении активных или пассивных наполнителей и тщательном выборе режима термической обработки для минимизации усадки.

### Кристаллизация

Этап кристаллизации является завершающим в процессе превращения полимера в керамику. На данном этапе аморфная керамика преобразуется в кристаллическую. Этот процесс происходит при температурах  $>1000$  °C, оптимальный температурный диапазон составляет 1200–1800 °C [6]. Большинство керамических материалов, особенно керамика с кислородом, могут кристаллизоваться при температурах 1000–1200 °C, в то время как другие материалы не кристаллизуются при температурах до 1700 °C. Переход от аморфного состояния к кристаллическому характеризуется перестройкой структуры, вызванной разрывом химических связей при повышении температуры [45]. Это приводит к разделению керамической и углеродной фаз и образованию многофазной керамической системы. Сформировавшиеся кристаллические ядра постепенно увеличиваются с повышением температуры и в ходе выдержки, а весь процесс сопровождается реакциями разложения с образованием небольшого количества газообразных продуктов.

Параметр, используемый для оценки эффективности преобразования предкерамического полимера в керамический материал, называется выход керамики  $\alpha_c$ . Он определяется как отношение остаточной массы после полного превращения к исходной массе полимера [6]. Типичные значения находятся в диапазоне 70–90 % (по массе), хотя при использовании реактивных атмосфер получены и более высокие значения. На рис. 7 подробно показана потеря массы при повышении температуры на различных стадиях процесса для поликарбосилана в инертной атмосфере. Как и ожидалось, наибольшие потери массы происходят на стадии пиролиза.

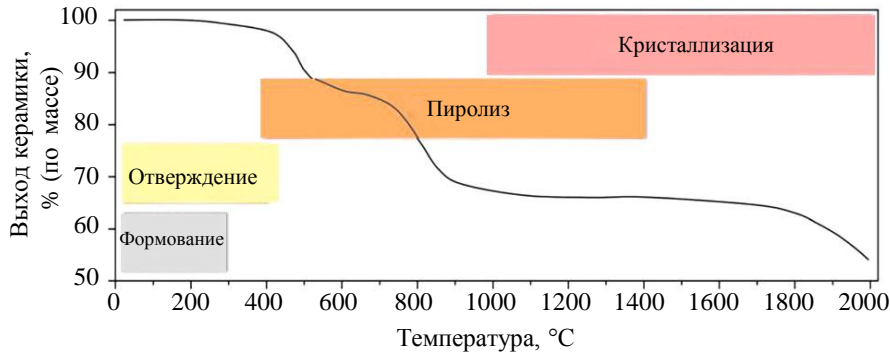


Рис. 7. Зависимость изменения массы от температуры в процессе обработки поликарбосилана в инертной атмосфере [6]

**Параметры обработки предкерамических полимеров, влияющие на изготовление PDC-материалов**

Существует несколько экспериментальных параметров, которые можно изменять для достижения различных результатов на этапе пиролиза, что создает как трудности, так и возможности. На рис. 8 указаны ключевые факторы, влияющие на основные характеристики PDC-материалов, такие как состав, микроструктура, плотность, выход продукта, форма, шероховатость поверхности и количество дефектов, что в свою очередь влияет на их свойства и область применения.



Рис. 8. Основные параметры, влияющие на обработку предкерамических полимеров

Свойства прекурсора имеют особое значение для процесса его обработки, поэтому метод формования должен быть адаптирован к уникальным характеристикам предкерамического материала. Например, силаны и карбосиланы чувствительны к содержанию влаги в атмосфере и могут взаимодействовать с кислородом, поэтому с ними необходимо обращаться осторожно, хотя в некоторых случаях возможно использование горячего прессования. Степень сшивания предкерамических полимеров существенно влияет на их пластическую формуемость, что может затруднять процесс течения при обработке и привести к образованию остаточной пористости [46]. Форма частиц наполнителей может уменьшить изотропию усадки при керамизации, что приводит

к деформации компонентов. Размер частиц наполнителя влияет на его реактивность по отношению к окружающей матрице, что вызывает дополнительные проблемы, например, в случае металлических порошков, поскольку в центре частицы наполнителя может остаться непрореагировавший материал [47].

Тип атмосферы влияет на состав получаемой керамики, даже если в ней нет активных наполнителей. При обработке тонких пленок содержание кислорода в инертном газе имеет особое значение, поскольку он в некоторых случаях приводит к нежелательному удалению углеродсодержащих соединений в материале. Давление газа оказывает значительное влияние на такие процессы, как карботермическое восстановление. Вакуум способствует этим реакциям и, как следствие, кристаллизации. Однако повышенное давление, например, при механическом горячем прессовании или горячем изостатическом прессовании препятствует карботермическому восстановлению при высоких температурах, что приводит к образованию карбида кремния в результате реакции с кремнеземом или нитридом кремния и, как следствие, подавляет кристаллизацию [48]. Существуют экспериментальные данные, указывающие на то, что применение высокого давления азота (до 20 МПа) способствует включению части азота в конечную керамику, что в свою очередь изменяет ее свойства, в частности электропроводность.

Скорость нагрева оказывает влияние не только на выход, но и на состав керамики. Быстрая передача энергии при лазерном нагреве позволяет обрабатывать тонкие слои на воздухе, что предотвращает загрязнение кислородом. Такие параметры, как скорость нагрева, температура и продолжительность выдержки, влияют на состав и микроструктуру керамики, так как воздействуют на степень кристаллизации и реакции, происходящие в материале. Высокая скорость нагрева также может вызвать образование трещин из-за выделения газа, поэтому для деталей определенного размера она должна быть достаточно низкой, например  $\leq 2$  °C/мин, особенно в области температуры превращения полимера в керамику.

В некоторых случаях нет необходимости полностью завершать переход полимера в керамику, если требуется высокая микро- и мезопористость или если требуется обработка сетчатой структуры для изготовления сложных деталей без окончательной механической обработки. Кроме того, при обработке при таких промежуточных температурах может развиваться люминесценция. Предкерамические полимеры, которые не прошли керамизацию, можно использовать для создания компонентов с улучшенными характеристиками [49], такими как повышенная термостойкость и устойчивость к растворителям, в отличие от обычных полимеров, что особенно актуально для микрореакторов или покрытий против граффити.

### Заключения

Представлен комплексный обзор предкерамических полимеров, используемых для синтеза PDC-материалов. Рассмотрены основные классы кремнийорганических прекурсоров, включая полисиланы, поликарбосиланы, полисилоксаны, полисилазаны и полисилкарбодиимиды, их химическая структура, методы синтеза и влияние на свойства конечной керамики. Особое внимание уделено ключевым этапам производства PDC-материалов (формованию, отверждению, пиролизу и кристаллизации), а также факторам, влияющим на эти процессы.

Проведенный анализ демонстрирует значительные преимущества PDC-технологии перед традиционными методами получения керамики, такие как возможность точного контроля состава и микроструктуры на молекулярном уровне, а также создание сложных форм, недостижимых при использовании классических технологий. Однако остаются актуальными проблемы, связанные с усадкой, образованием пор и трещин при пиролизе, что требует дальнейшей оптимизации процессов термообработки и разработки новых методов модификации прекурсоров.

Перспективы исследований в этой области связаны с расширением применения PDC-материалов в высокотехнологичных отраслях, таких как аэрокосмическая промышленность (для производства сопловых лопаток и камер сгорания, а также теплозащитных покрытий авиационных и ракетных двигателей), энергетика и аддитивное производство. В настоящее время в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ создан научно-технический задел в области получения непрерывных высокотемпературных волокон, нитей и текстильных материалов для эксплуатации при температурах <1200 °С. Данная статья описывает материалы, имеющие потенциальную возможность стать одним из видов сырья для производства аналогичных высокотемпературных изделий в рамках института. Дальнейшее изучение взаимосвязи между структурой предкерамических полимеров и свойствами конечной керамики позволит создавать материалы с заданными характеристиками, включая повышенную термическую стабильность, химическую стойкость и функциональные свойства.

#### Список источников

1. Pandey S.P., Singh V. The Importance of Engineering Materials in Present World // *International Journal of Science and Research*. 2015. Vol. 6. Is. 3. P. 433–441.
2. Yajima S., Hayashi J., Omori M. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength // *Chemistry Letters*. 1975. Vol. 4. No. 9. P. 931–934. DOI: 10.1246/cl.1975.931.
3. Кузнецов Б.Ю., Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Осин И.В. Синтез модельных высокотемпературных керамических матриц методом искрового плазменного спекания и изучение их свойств для получения композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 4 (53). С. 37–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-37-44.
4. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2005. № 2. С. 3–5.
5. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // *Российский химический журнал*. 2010. Т. 54. № 1. С. 20–24.
6. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. No. 7. P. 1805–1837. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x.
7. Kleebe H.-J., Blum Y.D. SiOC ceramic with high excess free carbon // *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. Vol. 28. No. 5. P. 1037–1042. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.024.
8. Miller R.D., Michl J. Polysilane high polymers // *Chemical Reviews*. 1989. Vol. 89. No. 6. P. 1359–1410. DOI: 10.1021/cr00096a006.
9. Kipping F.S., Sands J.E. XCIII. – Organic derivatives of silicon. Part XXV. Saturated and unsaturated silicohydrocarbons, Si<sub>4</sub>Ph<sub>8</sub> // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 1921. Vol. 119. P. 830–847.
10. Kipping F.S. CCCVIII. – Organic derivatives of silicon. Part XXX. Complex silicohydrocarbons [SiPh<sub>2</sub>]<sub>n</sub> // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 1924. Vol. 125. P. 2291–2297.
11. Aitken C., Harrod J.F., Samuel E. Polymerization of primary silanes to linear polysilanes catalyzed by titanocene derivatives // *Journal of Organometallic Chemistry*. 1985. Vol. 279. No. 1–2. P. C11–C13. DOI: 10.1016/0022-328X(85)87029-7.
12. Ерин К.Д., Сорокин О.Ю., Монин С.А., Горбовец М.А. Методы оценки и повышения трещиностойкости карбидокремниевых композиционных материалов // *Труды ВИАМ*. 2024. № 11 (141). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.05.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-44-70.
13. Shiina K., Kumada M. Notes – Thermal Rearrangement of Hexamethyldisilane to Trimethyl(dimethylsilylmethyl)silane // *The Journal of Organic Chemistry*. 1958. Vol. 23. No. 1. P. 129–139. DOI: 10.1021/jo01095a635.
14. Schilling C.L., Wesson J.P., Williams T.C. Polycarbosilane precursors for silicon carbide // *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. 1983. Vol. 70. No. 1. P. 121–128. DOI: 10.1002/polc.5070700110.

15. Corriu R.J.P., Guerin C., Henner B. et al. Organosilicon polymers: synthesis of poly[(silanyl)diethynylene]s with conducting properties // *Chemistry of Materials*. 1990. Vol. 2. No. 4. P. 351–352. DOI: 10.1021/cm00010a008.
16. Zhang X., Zhou Q., Weber W.P. et al. Anionic ring-opening polymerization of sila- and germacyclopent-3-enes // *Macromolecules*. 1988. Vol. 21. No. 6. P. 1563–1566. DOI: 10.1021/ma00184a004.
17. Zeldin M., Wynne K.J., Allcock H.R. Inorganic and Organometallic Polymers: Macromolecules Containing Silicon, Phosphorus, and Other Inorganic Elements // American Chemical Society. 1988. Vol. 360. P. 536. DOI: 10.1021/bk-1988-0360.
18. Seyferth D., Prud'homme C., Wiseman G.H. Cyclic polysiloxanes from the hydrolysis of dichlorosilane // *Inorganic Chemistry*. 1983. Vol. 22. No. 15. P. 2163–2167. DOI: 10.1021/ic00157a014.
19. Polysilane-siloxane oligomers and copolymers and methods of making the same: pat. US4626583A; appl. 11.07.85; publ. 21.01.87.
20. Chojnowski J., Kurjata J., Rubinsztajn S. Poly(oxy-multisilane)s by ring-opening polymerization. Fully methylated silicon analogues of oxirane and THF polymers // *Macromolecular Rapid Communications*. 1988. Vol. 9. No. 7. P. 469–475. DOI: 10.1002/marc.1988.030090704.
21. Zhang H., Pantano C.G. Synthesis and Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 1990. Vol. 73. No. 4. P. 958–963. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb05143.x.
22. Sorarù G.D., D'Andrea G., Campostrini R. et al. Structural Characterization and High-Temperature Behavior of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol-Gel Precursors Containing Si–H Bonds // *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78. No. 2. P. 379–387. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08811.x.
23. Gervais C., Babonneau F., Dallabonna N. et al. Sol-Gel-Derived Silicon-Boron Oxycarbide Glasses Containing Mixed Silicon Oxycarbide ( $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ ) and Boron Oxycarbide ( $\text{BC}_y\text{O}_{3-y}$ ) Units // *Journal of the American Ceramic Society*. 2001. Vol. 84. No. 10. P. 2160–2164. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00981.x.
24. Mir F.A., Khan N.Z., Parvez S. Recent advances and development in joining ceramics to metals // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 46. P. 6570–6575. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.04.047.
25. Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: свойства и области применения (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2023. № 2 (120). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.05.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-113-131.
26. Nicholas J.R. Processing of continuous fiber reinforced ceramic composites for ultra high temperature applications using organosilicon polymer precursors. Missouri University of Science and Technology, 2013. 59 p.
27. Seyferth D., Wiseman G.H., Prud'homme C. A Liquid Silazane Precursor to Silicon Nitride // *Journal of the American Ceramic Society*. 1983. Vol. 66. No. 1. P. C13–C14. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb09979.x.
28. Hörz M., Zern A., Berger F. et al. Novel polysilazanes as precursors for silicon nitride/silicon carbide composites without «free» carbon // *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. Vol. 25. No. 2–3. P. 99–110. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.020.
29. Seyferth D., Wiseman G.H. High-Yield Synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Polyorganosilazane // *Journal of the American Ceramic Society*. 1984. Vol. 67. No. 7. P. C132–C133. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1984.tb19620.x.
30. Blum Y., Laine R.M. Catalytic methods for the synthesis of oligosilazanes // *Organometallics*. 1986. Vol. 5. No. 10. P. 2081–2086. DOI: 10.1021/om00141a026.
31. Seyferth D., Strohmman C., Dando N.R., Perrotta A.J. Poly(ureidosilazanes): Preceramic Polymeric Precursors for Silicon Carbonitride and Silicon Nitride. Synthesis, Characterization, and Pyrolytic Conversion to  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  Ceramics // *Chemistry of Materials*. 1995. Vol. 7. No. 11. P. 2058–2066. DOI: 10.1021/om00141a026.
32. Schwark J.M., Sullivan M.J. Isocyanate-Modified Polysilazanes: Conversion to Ceramic Materials // *MRS Proceedings*. 1992. Vol. 271. P. 807. DOI: 10.1557/PROC-271-807.
33. Pump J., Rochow E.G. Silylcarbodiimide. IV. Sila-polycarbodiimide // *Zeitschrift anorg allg. chemie*. 1964. Vol. 330. No. 1–2. P. 101–106. DOI: 10.1002/zaac.19643300114.

34. Dressler W., Riedel R. Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 1997. Vol. 15. No. 1–3. P. 13–47. DOI: 10.1016/S0263-4368(96)00046-7.
35. Nahar-Borchert S., Kroke E., Riedel R. et al. Synthesis and characterization of alkylene-bridged silsesquicarbodiimide hybrid xerogels // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2003. Vol. 686. No. 1–2. P. 127–133. DOI: 10.1016/S0022-328X(03)00440-6.
36. Mera G., Riedel R., Poli F., Müller K. Carbon-rich SiCN ceramics derived from phenyl-containing poly(silylcarbodiimides) // *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. Vol. 29. No. 13. P. 2873–2883. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.026.
37. Greil P. Polymer derived engineering ceramics // *Advanced engineering materials*. 2000. Vol. 2. No. 6. P. 339–348. DOI: 10.1002/1527-2648(200006)2.
38. Konegger T., Agarwal A.K., Pandey A. et al. Ceramics for Sustainable Energy Technologies with a Focus on Polymer-Derived Ceramics // *Novel Combustion Concepts for Sustainable Energy Development*. Springer, 2014. P. 501–533. DOI: 10.1007/978-81-322-2211-8\_22.
39. Haug R., Weinmann M., Bill J., Aldinger F. Plastic forming of preceramic polymers // *Journal of the European Ceramic Society*. 1999. Vol. 19. No. 1. P. 1–6. DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00167-8.
40. Турченко М.В., Лебедева Ю.Е., Колмогоров А.Ю., Гуров Д.А., Чайникова А.С. Возможность применения технологии послойного наплавления (FDM) для получения керамических изделий // *Труды ВИАМ*. 2024. № 8 (138). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.05.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-64-76.
41. Idesaki A., Narisawa M., Okamura K. et al. Application of electron beam curing for silicon carbide fiber synthesis from blend polymer of polycarbosilane and polyvinylsilane // *Radiation Physics and Chemistry*. 2001. Vol. 60. No. 4–5. P. 483–487. DOI: 10.1016/S0969-806X(00)00394-7.
42. Liew L.-A., Liu Y., Luo R. et al. Fabrication of SiCN MEMS by photopolymerization of preceramic polymer // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2002. Vol. 95. No. 2–3. P. 120–134. DOI: 10.1016/S0924-4247(01)00723-3.
43. Infusible preceramic polymers via plasma treatment: pat. US4743662A; appl. 03.11.86; publ. 10.05.88.
44. Balan C., Riedel R. Rheological investigations of a polymeric precursor for ceramic materials: experiments and theoretical modeling // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2006. Vol. 8. No. 2. P. 561.
45. Konetschny C., Galusek D., Reschke S. et al. Dense silicon carbonitride ceramics by pyrolysis of cross-linked and warm pressed polysilazane powders // *Journal of the European Ceramic Society*. 1999. Vol. 19. No. 16. P. 2789–2796. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00070-9.
46. Житнюк С.В., Медведев П.Н., Сорокин О.Ю., Качаев А.А. Формирование кристаллографической текстуры в поликристаллической керамике как способ повышения свойств (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 5 (111). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.05.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-74-86.
47. Yu S.H., Riman R.E., Danforth S.C., Leung R.Y. Pyrolysis of Titanium-Metal-Filled Poly(siloxane) Preceramic Polymers: Effect of Atmosphere on Pyrolysis Product Chemistry // *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78. No. 7. P. 1818–1824. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08894.x.
48. Esfahanian M., Oberacker R., Fett T., Hoffmann M.J. Development of Dense Filler-Free Polymer-Derived SiOC Ceramics by Field-Assisted Sintering // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91. No. 11. P. 3803–3805. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02730.x.
49. Бутузов А.В., Семина А.В. Предкерамические полимеры для производства керамических изделий путем фотополимеризации в ванне. Часть 1. Способы получения и свойства // *Труды ВИАМ*. 2025. № 3 (145). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.05.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-3-70-88.

#### References

1. Pandey S.P., Singh V. The Importance of Engineering Materials in Present World. *International Journal of Science and Research*, 2015, vol. 6, is. 3, pp. 433–441.
2. Yajima S., Hayashi J., Omori M. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength. *Chemistry Letters*, 1975, vol. 4, no. 9, pp. 931–934. DOI: 10.1246/cl.1975.931.

3. Kuznetsov B.Yu., Sorokin O.Yu., Vaganova M.L., Osin I.V. Synthesis of model high-temperature ceramic matrices by the method of spark plasma sintering and the study of their properties for the production of composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 37–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-37-44.
4. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2005, no. 2, pp. 3–5.
5. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S. Promising high-temperature ceramic composite materials. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. 54, no. 1, pp. 20–24.
6. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, vol. 93, no. 7, pp. 1805–1837. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x.
7. Kleebe H.-J., Blum Y.D. SiOC ceramic with high excess free carbon. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, vol. 28, no. 5, pp. 1037–1042. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.024.
8. Miller R.D., Michl J. Polysilane high polymers. *Chemical Reviews*, 1989, vol. 89, no. 6, pp. 1359–1410. DOI: 10.1021/cr00096a006.
9. Kipping F.S., Sands J.E. XCIII. – Organic derivatives of silicon. Part XXV. Saturated and unsaturated silicohydrocarbons, Si<sub>4</sub>Ph<sub>8</sub>. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1921, vol. 119, pp. 830–847.
10. Kipping F.S. CCCVIII. – Organic derivatives of silicon. Part XXX. Complex silicohydrocarbons [SiPh<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1924, vol. 125, pp. 2291–2297.
11. Aitken C., Harrod J.F., Samuel E. Polymerization of primary silanes to linear polysilanes catalyzed by titanocene derivatives. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1985, vol. 279, no. 1–2, pp. C11–C13. DOI: 10.1016/0022-328X(85)87029-7.
12. Erin K.D., Sorokin O.Yu., Monin S.A., Gor-bovets M.A. Methods for measuring and improving the crack resistance of silicon carbide composite materials. *Trudy VIAM*, 2024, no. 11 (141), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 11, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-44-70.
13. Shiina K., Kumada M. Notes – Thermal Rearrangement of Hexamethyldisilane to Trimethyl(dimethylsilylmethyl)silane. *The Journal of Organic Chemistry*, 1958, vol. 23, no. 1, pp. 129–139. DOI: 10.1021/jo01095a635.
14. Schilling C.L., Wesson J.P., Williams T.C. Polycarbosilane precursors for silicon carbide. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 1983, vol. 70, no. 1, pp. 121–128. DOI: 10.1002/polc.5070700110.
15. Corriu R.J.P., Guerin C., Henner B. et al. Organosilicon polymers: synthesis of poly[(silanylene)diethynylene]s with conducting properties. *Chemistry of Materials*, 1990, vol. 2, no. 4, pp. 351–352. DOI: 10.1021/cm00010a008.
16. Zhang X., Zhou Q., Weber W.P. et al. Anionic ring-opening polymerization of sila- and germacyclopent-3-enes. *Macromolecules*, 1988, vol. 21, no. 6, pp. 1563–1566. DOI: 10.1021/ma00184a004.
17. Zeldin M., Wynne K.J., Allcock H.R. Inorganic and Organometallic Polymers: Macromolecules Containing Silicon, Phosphorus, and Other Inorganic Elements. *American Chemical Society*, 1988, vol. 360, p. 536. DOI: 10.1021/bk-1988-0360.
18. Seyferth D., Prud'homme C., Wiseman G.H. Cyclic polysiloxanes from the hydrolysis of dichlorosilane. *Inorganic Chemistry*, 1983, vol. 22, no. 15, pp. 2163–2167. DOI: 10.1021/ic00157a014.
19. *Polysilane-siloxane oligomers and copolymers and methods of making the same*: pat. US4626583A; appl. 11.07.85; publ. 21.01.87.
20. Chojnowski J., Kurjata J., Rubinsztajn S. Poly(oxy-multisilane)s by ring-opening polymerization. Fully methylated silicon analogues of oxirane and THF polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 1988, vol. 9, no. 7, pp. 469–475. DOI: 10.1002/marc.1988.030090704.
21. Zhang H., Pantano C.G. Synthesis and Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, vol. 73, no. 4, pp. 958–963. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb05143.x.

22. Sorarù G.D., D'Andrea G., Campostrini R. et al. Structural Characterization and High-Temperature Behavior of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol-Gel Precursors Containing Si–H Bonds. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, vol. 78, no. 2, pp. 379–387. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08811.x.
23. Gervais C., Babonneau F., Dallabonna N. et al. Sol-Gel-Derived Silicon-Boron Oxycarbide Glasses Containing Mixed Silicon Oxycarbide ( $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ ) and Boron Oxycarbide ( $\text{BC}_y\text{O}_{3-y}$ ) Units. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, vol. 84, no. 10, pp. 2160–2164. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00981.x.
24. Mir F.A., Khan N.Z., Parvez S. Recent advances and development in joining ceramics to metals. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 46, pp. 6570–6575. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.04.047.
25. Shestakov A.M. Ceramics based on organo-silicon polymers-precursors: properties and applications (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 11, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-113-131.
26. Nicholas J.R. *Processing of continuous fiber reinforced ceramic composites for ultra high temperature applications using organosilicon polymer precursors*. Missouri University of Science and Technology, 2013, 59 p.
27. Seyferth D., Wiseman G.H., Prud'homme C. A Liquid Silazane Precursor to Silicon Nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 1983, vol. 66, no. 1, pp. C13–C14. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb09979.x.
28. Hörz M., Zern A., Berger F. et al. Novel polysilazanes as precursors for silicon nitride/silicon carbide composites without «free» carbon. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, vol. 25, no. 2–3, pp. 99–110. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.020.
29. Seyferth D., Wiseman G.H. High-Yield Synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Polyorganosilazane. *Journal of the American Ceramic Society*, 1984, vol. 67, no. 7, pp. C132–C133. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1984.tb19620.x.
30. Blum Y., Laine R.M. Catalytic methods for the synthesis of oligosilazanes. *Organometallics*, 1986, vol. 5, no. 10, pp. 2081–2086. DOI: 10.1021/om00141a026.
31. Seyferth D., Strohmman C., Dando N.R., Perrotta A.J. Poly(ureidosilazanes): Pre-ceramic Polymeric Precursors for Silicon Carbonitride and Silicon Nitride. Synthesis, Characterization, and Pyrolytic Conversion to  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  Ceramics. *Chemistry of Materials*, 1995, vol. 7, no. 11, pp. 2058–2066. DOI: 10.1021/om00141a026.
32. Schwark J.M., Sullivan M.J. Isocyanate-Modified Polysilazanes: Conversion to Ceramic Materials. *MRS Proceedings*, 1992, vol. 271, p. 807. DOI: 10.1557/PROC-271-807.
33. Pump J., Rochow E.G. Silylcarbodiimide. IV. Sila-polycarbodiimide. *Zeitschrift anorg allge chemie*, 1964, vol. 330, no. 1–2, pp. 101–106. DOI: 10.1002/zaac.19643300114.
34. Dressler W., Riedel R. Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1997, vol. 15, no. 1–3, pp. 13–47. DOI: 10.1016/S0263-4368(96)00046-7.
35. Nahar-Borchert S., Kroke E., Riedel R. et al. Synthesis and characterization of alkylene-bridged silsesquicarbodiimide hybrid xerogels. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003, vol. 686, no. 1–2, pp. 127–133. DOI: 10.1016/S0022-328X(03)00440-6.
36. Mera G., Riedel R., Poli F., Müller K. Carbon-rich SiCN ceramics derived from phenyl-containing poly(silylcarbodiimides). *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, vol. 29, no. 13, pp. 2873–2883. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.026.
37. Greil P. Polymer derived engineering ceramics. *Advanced engineering materials*, 2000, vol. 2, no. 6, pp. 339–348. DOI: 10.1002/1527-2648(200006)2.
38. Konegger T., Agarwal A.K., Pandey A. et al. Ceramics for Sustainable Energy Technologies with a Focus on Polymer-Derived Ceramics. *Novel Combustion Concepts for Sustainable Energy Development*. Springer, 2014, pp. 501–533. DOI: 10.1007/978-81-322-2211-8\_22.
39. Haug R., Weinmann M., Bill J., Aldinger F. Plastic forming of preceramic polymers. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, vol. 19, no. 1, pp. 1–6. DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00167-8.
40. Turchenko M.V., Lebedeva Yu.E., Kolmogorov A.Yu., Gurov D.A., Chainikova A.S. Possibility of using layer-by-layer deposition technology (FDM) to produce ceramic products. *Trudy VIAM*, 2024, no. 8 (138), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 11, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-64-76.

41. Idesaki A., Narisawa M., Okamura K. et al. Application of electron beam curing for silicon carbide fiber synthesis from blend polymer of polycarbosilane and polyvinylsilane. *Radiation Physics and Chemistry*, 2001, vol. 60, no. 4–5, pp. 483–487. DOI: 10.1016/S0969-806X(00)00394-7.
42. Liew L.-A., Liu Y., Luo R. et al. Fabrication of SiCN MEMS by photopolymerization of pre-ceramic polymer. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2002, vol. 95, no. 2–3, pp. 120–134. DOI: 10.1016/S0924-4247(01)00723-3.
43. *Infusible preceramic polymers via plasma treatment*: pat. US4743662A; appl. 03.11.86; publ. 10.05.88.
44. Balan C., Riedel R. Rheological investigations of a polymeric precursor for ceramic materials: experiments and theoretical modeling. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2006, vol. 8, no. 2, pp. 561.
45. Konetschny C., Galusek D., Reschke S. et al. Dense silicon carbonitride ceramics by pyrolysis of cross-linked and warm pressed polysilazane powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, vol. 19, no. 16, pp. 2789–2796. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00070-9.
46. Zhitnyuk S.V., Medvedev P.N., Sorokin O.Yu., Kachaev A.A. Formation of crystallographic texture in polycrystalline ceramics as a way to enhance properties (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 5 (111), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 11, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-74-86.
47. Yu S.H., Riman R.E., Danforth S.C., Leung R.Y. Pyrolysis of Titanium-Metal-Filled Poly(siloxane) Preceramic Polymers: Effect of Atmosphere on Pyrolysis Product Chemistry. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, vol. 78, no. 7, pp. 1818–1824. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08894.x.
48. Esfahanian M., Oberacker R., Fett T., Hoffmann M.J. Development of Dense Filler-Free Polymer-Derived SiOC Ceramics by Field-Assisted Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, no. 11, pp. 3803–3805. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02730.x.
49. Butuzov A.V., Semina A.V. Preceramic polymers for the production of ceramic products by vat photopolymerization. Part 1. Methods of production and properties. *Trudy VIAM*, 2025, no. 3 (145), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 11, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-3-70-88.

**Информация об авторах**

**Парашенко Никита Макарович**, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru); студент, РХТУ им. Д.И. Менделеева, [pochta@muctr.ru](mailto:pochta@muctr.ru)  
**Тупиков Антон Сергеевич**, доцент, к.х.н., РХТУ им. Д.И. Менделеева, [pochta@muctr.ru](mailto:pochta@muctr.ru)

**Лыженков Захар Александрович**, студент, РХТУ им. Д.И. Менделеева, [pochta@muctr.ru](mailto:pochta@muctr.ru)

**Головко Дмитрий Сергеевич**, студент, РХТУ им. Д.И. Менделеева, [pochta@muctr.ru](mailto:pochta@muctr.ru)

**Information about the authors**

**Nikita M. Parashchenko**, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru); Student, D.I. Mendeleev Russian State Technical University, [pochta@muctr.ru](mailto:pochta@muctr.ru)  
**Anton S. Tupikov**, Associate Professor, Candidate of Sciences (Chem.), D.I. Mendeleev Russian State Technical University, [pochta@muctr.ru](mailto:pochta@muctr.ru)

**Zahar A. Lyzhenkov**, Student, D.I. Mendeleev Russian State Technical University, [pochta@muctr.ru](mailto:pochta@muctr.ru)

**Dmitriy S. Golovko**, Student, D.I. Mendeleev Russian State Technical University, [pochta@muctr.ru](mailto:pochta@muctr.ru)

Статья поступила в редакцию 02.06.2025; получена после доработки 18.06.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 30.06.2025.  
 The article was submitted 02.06.2025; received in revised form 18.06.2025; approved and accepted for publication after reviewing 30.06.2025.