

SiC_f/SiC 复合材料基体改性抗氧化腐蚀研究进展

刘永胜^{1,2}, 任 洁¹, 李昀臻¹, 李精鑫^{1,2}, 曹晔洁^{1,2}

(1. 西北工业大学超高温结构复合材料重点实验室, 西安 710072; 2. 西北工业大学宁波研究院, 浙江 宁波 315399)

摘 要: 连续碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料(简称 SiC_f/SiC 复合材料)由于其优异高温性能已成为高推重比航空发动机首选高温轻质热结构材料, 但其高温抗氧化腐蚀性能较差限制了长寿命使用。本文综述了 SiC_f/SiC 复合材料中引入自愈合组元、网络中间体氧化物以及稀土硅酸盐组元等进行基体改性的研究进展, 系统分析了不同改性组元提升其抗氧化腐蚀性能的改性机理与改性工艺, 对存在问题及未来发展方向进行了展望。

关键词: 碳化硅纤维增强碳化硅复合材料; 基体改性; 抗氧化腐蚀; 腐蚀机理

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)04-1257-17

网络出版时间: 2026-01-30



航空发动机技术的进步, 对降低使用成本、油耗、延长寿命以及提高推重比提出了更高要求。其中, 提升推重比的核心路径在于提高其涡轮进口温度并实现结构减重。当前, 推重比为 10 的发动机涡轮进口温度已高达 1850~1900 K, 而为实现 12-15 的推重比, 其涡轮进口温度需求更将突破 2000 K^[1-2], 但是目前最先进的镍基高温合金单晶配合最先进的热障涂层技术已经难以满足其发展需求。此外, 发动机的服役环境日趋恶劣, 需长期承受高温高压、氧化腐蚀、持续燃气冲刷等多重苛刻的工况, 这对结构材料提出了耐高温、耐磨损、耐疲劳、抗水氧腐蚀、长寿命等更加严苛的性能要求, 然而传统的金属基高温合金已难以满足下一代发动机的需求^[3-4]。综上, 为满足新一代高推力及推重比航空发动机的发展需要, 归根到底是要发展新一代耐高温、轻质、可靠的新材料^[5]。

连续碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料(SiC_f/SiC)一方面保留了陶瓷材料的固有优势, 另一方面, 通过引入 SiC 纤维实现增强增韧, 显著改善了其本征的脆性与抗冲击性能差的缺陷, 从而展现出卓越的耐高温综合性能^[6-10], 已成为高推重比航空发动机首选的耐高温轻质结构材料^[11]。目前,

SiC_f/SiC 复合材料主要应用在发动机涡轮部件、燃烧室火焰筒、喷嘴等结构部件, 可减轻结构质量, 提高使用温度 200 °C 以上; 减小冷却空气用量, 改善燃烧条件、提高燃烧效率^[12-13]。通用电气(GE)联合艾里森(Allison)公司在 JTDE 验证机上验证了 SiC_f/SiC 涡轮后框架前缘插件和级间缘板; 在 XTC76/3 上验证了 SiC_f/SiC 燃烧室火焰筒; 在 XTC77/1 上验证了空心 SiC_f/SiC 高压涡轮静子叶片。GE 公司还联合 Honeywell 公司在 XTC97 上验证了 SiC_f/SiC 高温升燃烧室。2015 年, 配装有 SiC_f/SiC 复合材料高压涡轮外环的 LEAP-1A 发动机在 A320neo 飞机上成功完成了首飞, 标志着陶瓷基复合材料在航空发动机上的商业化应用进入了新的阶段^[14-15]。法国斯奈克玛公司(Snecma)研制的 SiC_f/SiC 复合材料外调节片和密封片已成功应用于 M88-2 发动机及 F100 发动机喷管部件上, 并向民机发动机推广应用。然而, SiC_f/SiC 复合材料的实际工程应用目前仍局限于 700~800 °C 工况下的中低载荷部件, 对于涡轮转子叶片等需同时承受超过 1300 °C 极端高温与高机械载荷的核心动力部件, 该材料尚未实现规模化应用。这一应用瓶颈深刻揭示了材料在高温长期承载及环境耐久性等方面仍

收稿日期: 2025-09-30。 修订日期: 2025-11-02。

基金项目: 陕西省重点研发计划(2025CY-GJHX-15); 国家重点研发计划(2023YFB4606100); 科创甬江 2035 国际科技合作项目(2024H018); 科创甬江 2035 重点研发项目(2025Z071)。

第一作者: 刘永胜(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-09-30. Revised date: 2025-11-02.

First author: LIU Yongsheng (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yongshengliu@nwpu.edu.cn

面临严峻挑战。近年来中国对 SiC_f/SiC 复合材料制备工艺、性能表征以及航空发动机构件设计、研制与考核等方面开展了广泛研究，西北工业大学研制的燃烧室浮壁瓦片已通过试验台短时间考核，中国航空工业集团复合材料研究中心研制的调节片也通过了发动机短期挂片试车考核，构件热态性能良好，已进入应用验证阶段^[16]。但总体来看，中国 SiC_f/SiC 复合材料在产业化和工程应用方面与美国、法国、日本等发达国家仍有较大差距。

SiC_f/SiC 复合材料由于其自身的特性以及制备工艺的特点，基体内部存在孔隙与微裂纹，无法实现完全的致密化。当材料面临复杂的机械载荷与剧烈的环境变化时，基体极易产生裂纹，相互交织连通，为外部氧化介质提供侵入材料内部的快速通道。在实际服役工况下，氧化性与腐蚀性高温燃气将沿裂纹通道迅速侵入材料内部，氧化界面相，继而侵蚀纤维，致使材料性能急剧退化，无法满足应用需求^[17–20]。因此，提高 SiC_f/SiC 复合材料的抗氧化腐蚀性能尤为重要。

目前，在工程应用中，通常在 SiC_f/SiC 复合材料表面涂覆耐高温氧化腐蚀的环境障涂层(EBCs)以隔离氧化腐蚀性物质，但由于 EBCs 本身的缺陷和 EBCs 与 SiC_f/SiC 复合材料之间的热膨胀系数(CTE)不匹配，以及服役过程中的颗粒冲蚀问题，在长时间的热冲刷和热循环过程中可能会发生开裂或脱落，导致 SiC_f/SiC 复合材料内部的氧化腐蚀^[21–22]。

为解决 SiC_f/SiC 复合材料的氧化腐蚀问题，其一是通过控制氧含量改进 SiC 纤维的热稳定性^[23]，其二是界面中引入抗氧化腐蚀组元(如含稀土元素的化合物或稀土硅酸盐)，对 SiC_f/SiC 复合材料进行界面改性，使界面具备优异的抗氧化与腐蚀能力，从而有效保护纤维并提升复合材料整体性能^[24–25]。然而界面改性的工艺复杂，界面均匀程度及致密程度相对较低，难以实现规模化生产，还需要进一步优化制备方法^[26]。除改进纤维和界面本身的抗氧化腐蚀性能外，在复合材料中，基体承担着保护纤维与传递载荷的关键作用，若能通过改性，使其具备抗高温氧化侵蚀及损伤自修复能力，从而阻断氧化介质通过基体缺陷侵入材料内部，是提升复合材料寿命的有效途径^[27]。

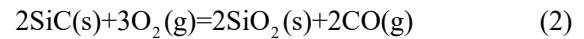
因此，本文围绕 SiC_f/SiC 复合材料基体改性以提高其抗氧化腐蚀性能这一需求，综述 SiC_f/SiC 复合材料在不同环境下基体改性以提高其抗氧化腐蚀性能的研究进展，并对其未来的发展方向进

行展望。

1 SiC_f/SiC 复合材料的氧化腐蚀行为

1.1 空气氧化

有研究表明，在干燥的空气中，SiC 的氧化模式随氧含量变化，存在 2 种氧化模式：低氧分压引发主动氧化并导致材料失重；反之，高氧分压则引发被动氧化并导致材料质量增加^[28]，反应方程式为：



式(1)为主动氧化，SiC 氧化生成 SiO 等挥发性物质导致材料质量下降，式(2)为被动氧化，SiC 基体被氧化形成无定形 SiO₂，材料质量增加。无定形 SiO₂ 会沉淀在 SiC 纤维表面，形成牢固的键合。随着反应的进行，SiC 纤维表面的 SiO₂ 层逐渐增厚，生成脆性的 SiO₂ 氧化层。由于 SiC 氧化形成 SiO₂ 伴随着体积膨胀，SiO₂ 层内部的生长应力逐渐积累。当应力超过临界值时，SiO₂ 层中会形成裂纹以减小应力，裂纹向纤维内部扩展，氧化介质与 SiC 纤维发生反应导致纤维降解^[29]。此外，由于 SiO₂ 层将纤维和基体黏结在一起，在纤维和基体之间形成了强结合，阻碍纤维的滑移和拔出。当黏附在 SiC 纤维上的 SiO₂ 层内存在大量垂直裂纹时，纤维会直接受损^[30]。

SiC_f/SiC 复合材料的氧化过程由 2 个环节共同主导：1) 氧化介质向材料内部的扩散；2) 氧化介质与材料组分的化学反应。这 2 个过程的相对速率极大地影响着复合材料的氧化行为。在较低温度和较短时间内，由于材料内部的扩散通道相对较为畅通，氧化介质能够较快地扩散到材料内部，此时氧化过程主要受界面氧化反应控制。随着温度的升高和时间的延长，氧化介质的扩散阻力逐渐增大，扩散速率逐渐降低，当扩散速率低于界面氧化反应速率时，氧化过程则转变为扩散控制。纤维、界面以及基体的氧化降解导致复合材料的性能大幅度降低。

1.2 水氧腐蚀

在水蒸气环境下，SiC 氧化生成的 SiO₂ 保护层会与水蒸气反应，进而生成气态挥发性物质 Si-O_x-H_y，在气流冲刷下，生成的挥发性物质会被迅速带走，从而加剧 SiC 的整体氧化进程。Opila 等^[31–32]的研究证实，水蒸气会显著加速 SiC 的高温氧化，在温度高于 1200 °C 的条件下，其氧化速率较干氧环境可提高 1 个数量级。Kleykamp 等^[33]结合抛物线动力学对 SiC_f/SiC 复合材料在高温干燥空气和湿氧环境

下的反应速率常数进行了计算,发现在 1520 °C 氧化 24 h, 其在湿氧环境下的反应速率比干燥空气中高出约 50%。

水蒸汽不仅能加快 SiC 的氧化, 还能加快界面相的氧化。在湿氧环境下, BN 界面相对水蒸

气十分敏感, BN 氧化形成的 B₂O₃ 会与水蒸气反应生成挥发性物质(如 H₃BO₃ 和 HBO₂ 等), 导致 BN 界面被快速消耗, 造成复合材料性能大幅度降低^[34]。SiC_f/SiC 复合材料的氧化降解机理如图 1 所示^[35]。

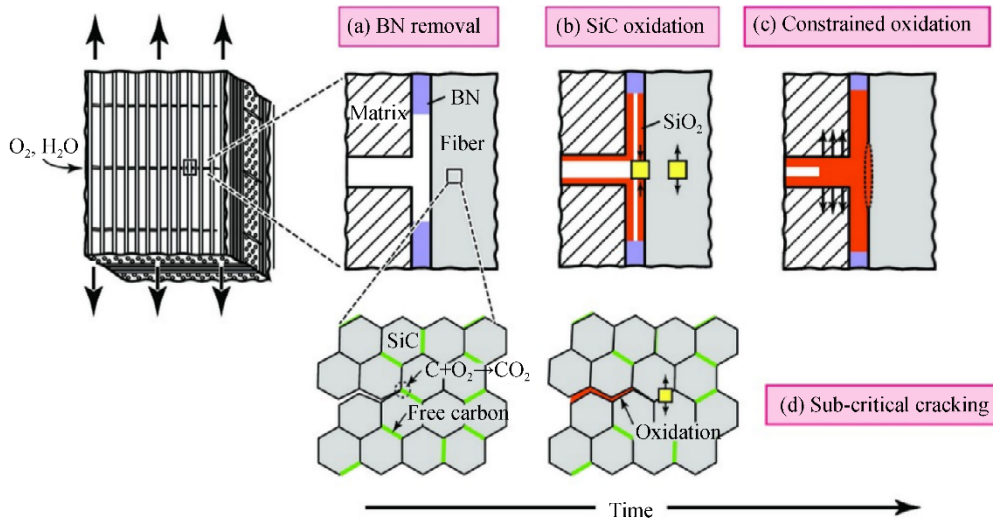
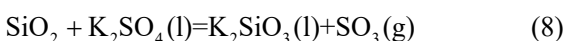
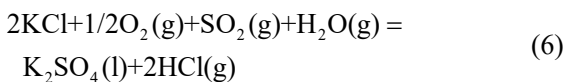
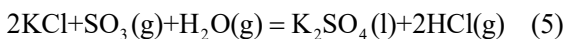
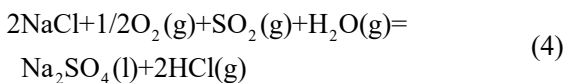
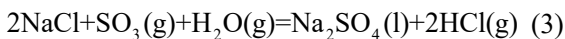


图 1 SiC_f/SiC 复合材料氧化降解机理的示意图^[35]

Fig. 1 Schematics of oxidative degradation mechanisms in SiC_f/SiC composites^[35]

1.3 熔盐腐蚀

航空发动机通常服役于高温腐蚀环境, 不仅存在氧气、水蒸气等氧化腐蚀介质, 也存在 KCl 和 NaCl 等盐类杂质, 航空发动机工作时会将其吸入, 并与燃料燃烧产生的硫氧化物(SO₃ 和 SO₂ 等)发生反应, 生成低熔点的 K₂SO₄ 和 Na₂SO₄ 等盐类物质。这些熔盐附着于 SiC_f/SiC 复合材料构件表面, 腐蚀 SiO₂ 保护层, 降低构件的耐腐蚀性能。反应方程式为^[36]:



低熔点熔盐腐蚀 SiO₂ 保护层后, 将进一步对 SiC 基体进行腐蚀。熔融盐是离子导体, 会与 SiC 构成一个电化学腐蚀电池, SiC 作为阳极被氧化, 而熔盐中的杂质离子(如 SO₃²⁻)则作为阴极, 极大地加速了腐蚀速率, 形成腐蚀坑, 严重的点蚀导致材料

强度损失甚至断裂^[37]。

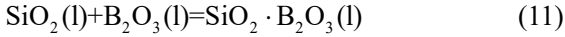
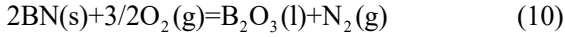
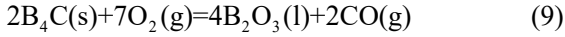
2 改性材料

通过基体改性以提高 SiC_f/SiC 复合材料基体的抗氧化腐蚀性能常用的改性材料主要包括 3 大类: 自愈合组元、网络中间体氧化物以及稀土硅酸盐, 接下来将从其自身特性及抗氧化腐蚀机理等方面展开叙述。

2.1 自愈合组元

为提高 SiC_f/SiC 复合材料基体的抗氧化腐蚀性能, 一种有效的方法是添加自愈合组元, 通常是含硼物质(B₄C^[38]、BN^[39]、SiBC^[40]、SiBCN^[41]等), 自愈合组元被氧化后形成液相的 B₂O₃ 或硼硅酸盐玻璃相[反应方程式如式(9)~式(11)所示], 在高温下具有流动性并具有一定的黏度, 可以填充到裂纹、孔隙中。由于自愈合组元氧化时存在体积膨胀, 这使得微小缺陷可以被愈合, 在此条件下, 当氧化介质在裂纹中扩散时, 会被限制在氧化相中, 能有效阻隔氧化介质向纤维和界面等易氧化关键区域的扩散, 从而提升材料的抗氧化腐蚀能力, 延长其使用寿命^[42-43]。基于自愈合组元在复合材料中的分布方式, 其结构设计主要分为多元弥散自愈合和多元多层自愈合 2 类。多元弥散自愈合可通过浆料浸渍工

艺(SI)获得, 含硼相随机分散到 SiC 基体中, 而多元多层自愈合多采用化学气相渗透工艺(CVI)获得, 多层 SiC 基复合材料为 B—C 或 Si—B—C 系统的二元或三元相的同心层^[44]。

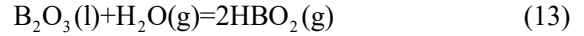


在多组分自愈合陶瓷基复合材料中(Si—B—C 系统), B₄C 在 500 °C 时便能生成液相的 B₂O₃。在低于 1000 °C 的干氧条件下, B₂O₃ 的挥发可忽略不计。然而, B₂O₃ 的挥发会在水蒸气环境下显著增加, 由于受水蒸气压($p(H_2O)$)和气流速率的双重影响, 当温度低于 700 °C 时, 便可观察到 B₄C 的主动氧化^[45–46]。Ruggles–Wrenn 等^[47]研究指出, 自愈合基体设计可显著延长 SiC_f/SiC-B₄C 复合材料的服役寿命。

与 B₄C 相比, SiBC 在氧化过程中能形成硼硅酸盐玻璃相, 相较于 B₂O₃, 其具有更好的热稳定性和更高的黏度。由于氧气通过该氧化层的扩散相对受限, 因此 SiBC 相的氧化速率相对较慢。并且, 在形成的硼硅酸盐氧化层中, 氧化温度越高, 硼硅酸盐中的 SiO₂ 含量越高^[45–46]。Zhang 等^[48]研究发现

SiBC 陶瓷在湿氧环境中能迅速形成硼硅酸盐玻璃, 其抗氧化性能优于单相 B₄C 陶瓷。

然而, 在湿氧环境下, 水蒸气会与 B₂O₃ 生成挥发性硼酸, B 元素的快速挥发使 B₂O₃ 的愈合作用明显下降, 材料的裂纹与孔隙快速增加, 导致复合材料的迅速失效。反应方程式为:



Luan 等^[49]研究了 SiC_(f)/BN_(i)/[SiC-B₄C]_(m)自愈合复合材料在湿氧和干氧环境下的降解机理: 湿氧环境下, 降解机理包括以下步骤: 1) B₄C 层氧化为液态 B₂O₃, 封填基体裂纹; 2) B₂O₃ 促进 SiC 基体氧化生成硼硅酸盐; 3) 硼硅酸盐中 B₂O₃ 挥发, 形成富 Si 硼硅酸盐; 4) B₂O₃ 促进 BN 界面周围 SiC 基体的氧化, 在 BN 界面周围形成多孔层; 5) 基体 SiC 完全消耗时, 多孔层完全转变为致密层。干氧环境下可以描述为: 1) B₄C 和 BN 氧化为 B₂O₃, B₂O₃ 随后迅速挥发, 在基体中留下空隙; 2) BN 界面和基体的保护消失后, SiC 纤维立即发生主动氧化。降解机理如图 2 所示。

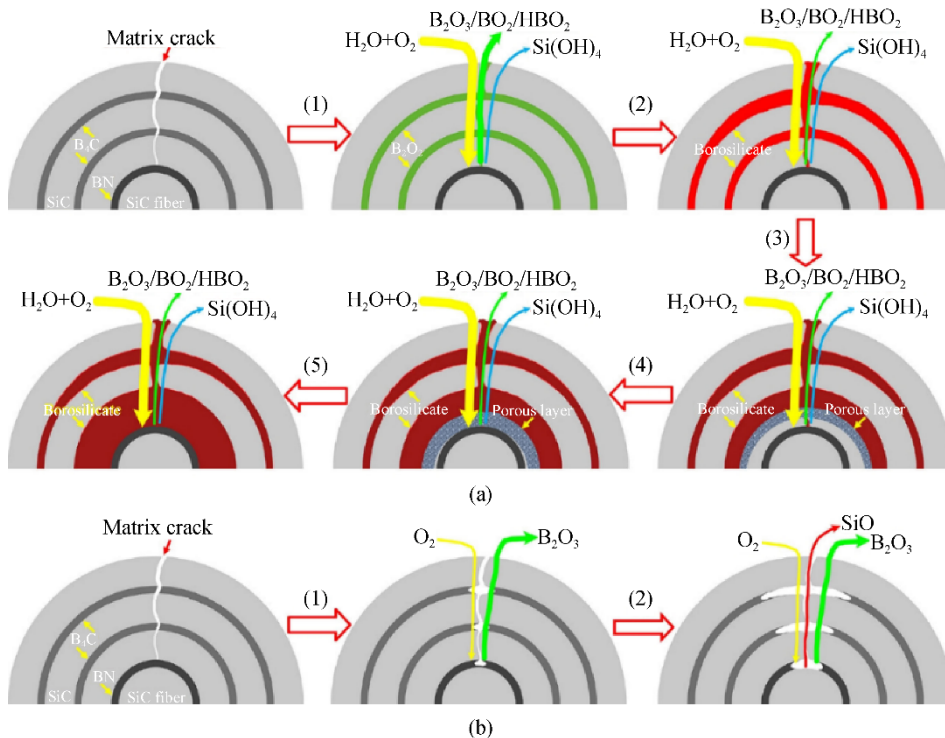


图 2 SiC_(f)/BN_(i)/[SiC-B₄C]_(m)在湿氧(a)和干氧(b)环境下的降解机理^[49]

Fig. 2 Degradation mechanism of SiC_(f)/BN_(i)/[SiC-B₄C]_(m) in wet-oxygen (a) and dry oxygen (b) environments^[49]

在 SiC_f/SiC 复合材料中引入自愈合组元, 一方面, 通过氧化腐蚀过程中生成具有一定流动性的玻

璃相填充基体中的裂纹和孔洞; 另一方面, 氧化带来的体积膨胀使微小缺陷被愈合, 共同阻碍了氧化

腐蚀介质的深入,提高复合材料的抗氧化腐蚀性。然而,尽管自愈合基体在一定温度下能有效修复裂纹,但其应用仍存在局限。在空气环境中, B₂O₃ 玻璃相于 600 °C 时开始氧化^[50],当温度超过 900 °C,其熔体黏度会急剧下降并发生挥发,导致保护作用衰退;在湿氧环境中, B₂O₃ 在 600 °C 即与水蒸气发生反应生成挥发性物质,不仅会消耗 B₂O₃,更会加速含硼物质的整体氧化,致使自愈合能力严重衰减^[51-52]。

2.2 网络中间体氧化物

自愈合玻璃相主要由硅硼酸盐玻璃构成,其基本结构单元是硅氧四面体[SiO₄],通过顶点连接形成三维网络结构,是二元、三元及多元硅酸盐玻璃的结构基础^[53]。水蒸气侵蚀时,水分子电离产生的游离羟基会攻击硼硅酸盐玻璃中的桥氧键,破坏其网络结构,稳定性变差致使裂纹愈合能力下降,因此提高自愈合玻璃相的稳定性至关重要。

无规则网络学说将氧化物划分为 3 类:网络生成体、网络外体和网络中间体,其中,网络生成体氧化物可作为结构骨架,单独形成玻璃,如 B₂O₃、GeO₂、SiO₂、P₂O₅ 等。尽管 B₂O₃ 和 SiO₂ 同属网络生成体氧化物,但前者是层状结构,后者是框架结构。单纯含有 B₂O₃ 和 SiO₂ 的熔体,由于结构差异,不能形成均匀一致的熔体,二者在高温下很难相互限制彼此的挥发^[54-56]。

网络外体氧化物不能单独生成玻璃,通常存在于网络之外。其 M—O 键(M 代表网络外体离子)的离子性强,氧离子易于游离,是“游离氧”的重要来源。其作用具有双重性:适量的添加能通过降低 B₂O₃ 熔体的活度从而抑制其挥发^[57-58],但另一方面,其所提供的游离氧会严重破坏 SiO₂ 的网络结构,导致其熔体的黏度、熔点降低,当游离氧的含量足够多时,将严重损害玻璃网络的结构稳定性,最终引发析晶^[59-61]。

网络中间体氧化物性质介于前两者之间,通常不能单独生成玻璃,其独特之处在于,可吸收硼硅酸盐玻璃熔体中的“游离氧”,使自身配位由[MO₆]转变为[MO₄],这一转变使其能直接修补被水蒸气侵蚀破坏的硅酸盐网络,从而显著提升自愈合玻璃相在高温水蒸气条件下的稳定性,增强材料抗水蒸气腐蚀的能力。常见的网络中间体氧化物有 Al₂O₃、HfO₂、TiO₂、ZnO₂ 等^[54-56]。

Wang 等^[62]研究了 Ti₃SiC₂ 改性 SiC_f/BN/SiBCN 复合材料的抗氧化性能,在氧化过程中,Ti 元素主

动向外扩散并与 O 结合形成 TiO₂,而 Si 留在原位并与由外而内扩散的 O 原子被动结合形成 SiO₂,TiO₂ 和 SiO₂ 组成的双相氧化层阻碍了氧气进一步向材料内部扩散,保护复合材料。在 1400 °C 空气中氧化 25 h 后,材料的弯曲强度为(147.53±0.94) MPa,强度保持率为 67.95%,较未改性的 SiC_f/BN/SiBCN 复合材料相比显著提高。Miao 等^[63]研究发现 SiBCNzr 陶瓷在 1500 °C 氧化过程中,SiO₂ 会与 ZrO₂ 反应形成 ZrSiO₄,阻止 SiO₂ 的蒸发,从而改善 SiBCNzr 的氧化性能。

研究表明,Al₂O₃ 凭借特殊的结构与价键特性,可在水蒸气侵蚀时吸收玻璃熔体中的“游离氧”,使其自身结构由[AlO₆]转变为[AlO₄],从而修复被破坏的硅酸盐网络,同时,Al₂O₃ 能与 B₂O₃ 形成更稳定的硼铝酸盐,在氧化物生成相中产生 B—O—Al 相和 Si—O—Al 相,这两相可显著提高 B₂O₃ 和 SiO₂ 的稳定性(尤其对 B₂O₃ 效果明显),可以有效地减少 B₂O₃ 的挥发。因此,在硼硅酸盐玻璃中引入 Al₂O₃ 有助于提高其高温稳定性^[64-65]。

Shan 等^[66]制备了 Al₂O₃ 改性 SiC_f/SiC-B₄C 复合材料,并研究了复合材料在 1100~1200 °C 湿氧环境下的氧化腐蚀行为,结果表明添加 Al₂O₃ 导致氧化过程中质量变化显著降低,其氧化后的表面形貌演变如图 3 所示。Al₂O₃ 的存在限制了 SiO₂ 的结晶,提高了复合材料氧化后表面自愈合玻璃相在高温水蒸气条件下的稳定性,有助于形成光滑致密的氧化层。而未改性的复合材料表面,由于水蒸气分子对[SiO₄]骨架结构中 Si—O—Si 破坏,使得玻璃相的稳定性降低,在降温的过程中,玻璃的表面黏度急剧升高,气泡被限制在氧化层表面,并在表面析出方石英晶体。由于玻璃相与方石英的热膨胀系数差异很大,冷却后表面不仅产生裂纹,还存在残余热应力。在后续氧化中,高熔点的方石英无法填充裂纹,氧化介质沿裂纹侵入材料内部,造成持续损伤。残余应力也会加剧水分子对玻璃相的侵蚀。随着氧化时间延长和循环次数增加,裂纹不断扩展,最终导致表面破碎。

此外,Al₂O₃ 改性 SiC_f/SiC-B₄C 复合材料在 1300 °C 湿氧环境下和水-氧-NaCl 环境下腐蚀 100 h 后的强度保持率分别为 81.40%和 75.60%,与原始复合材料相比提高(73.40%和 58.80%)。Al₂O₃ 能够吸收由 Na₂O 或 H₂O 提供的游离氧,促使自身配位由[AlO₆]八面体向[AlO₄]四面体转变。这一过程修复并强化了玻璃相网络结构,增加硼硅酸盐玻璃相的

粘度, 进而有效抑制了 SiO₂ 的结晶和 B₂O₃ 的挥发, 有利于提高复合材料的抗氧化腐蚀性能和强度保持

率。此外, Al 还可以扩散到 BN 界面, 提高其抗氧化性^[67]。

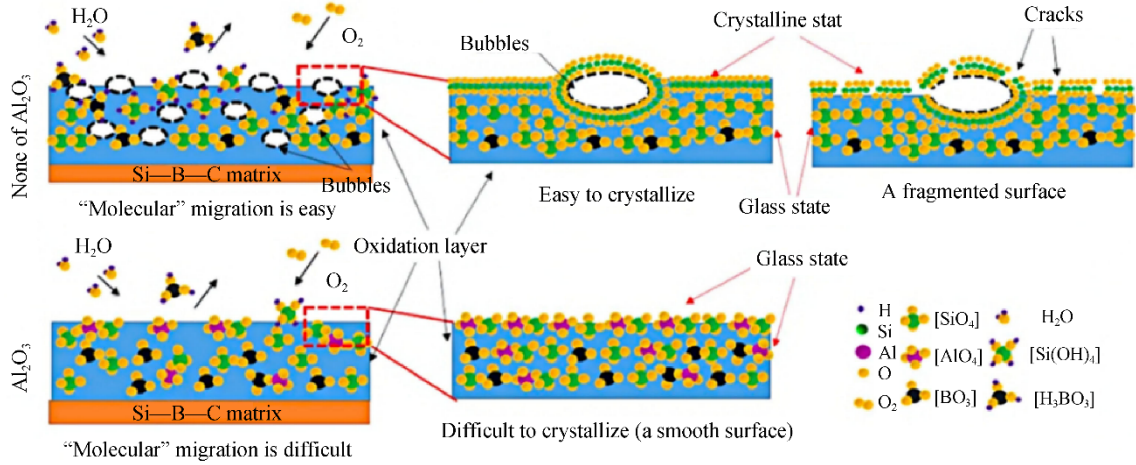


图3 复合材料氧化后表面形貌演变示意图^[66]

Fig. 3 Schematic diagram of surface morphology evolution of composites after oxidation^[66]

采用网络中间体氧化物对 SiC_f/SiC 复合材料进行基体改性, 通过吸收硼硅酸盐玻璃熔体中的“游离氧”, 以此重建因水蒸气侵蚀而受损的硅酸盐网络, 维护其完整性, 保障自愈合玻璃相在高温水蒸气环境下的稳定性, 以提高复合材料的抗氧化腐蚀性能是一种较为有效的手段。然而, 单一改性组元对自愈合玻璃相的有效温度范围有限, 如 Al 基适用于 1000~1300 °C, Zr 基和 Hf 基则适用于 1300 °C 以上^[56], 因此, 当前的研究重点在于如何实现 SiC_f/SiC 的宽温域防护。将多种改性组元协同引入基体, 有望使 SiC_f/SiC 复合材料在更宽广的温度区间内实现高效自愈合。

2.3 稀土硅酸盐

稀土氧化物如 Y₂O₃、Sc₂O₃ 等在高温下稳定性高、挥发性弱, 可与 SiC 形成玻璃相, 而且稀土氧

化物因其大的体积而产生显著的迁移阻力, 不仅自身难以迁移, 也阻碍了其他离子的扩散, 这种特性可有效抑制晶界迁移与晶粒生长, 促进材料致密化, 从而在烧结阶段构筑起一道初始屏障^[68]。值得注意的是, 在后续的高温氧化环境中, 此类氧化物(如 Y₂O₃)仍可借助晶界等短路路径进行定向迁移。如张俊敏等^[69]发现 Y₂O₃ 的引入可有效提升 SiC 陶瓷的抗水氧腐蚀性能, 在氧化腐蚀过程中, 陶瓷内部的 Y₂O₃ 会向 SiC 陶瓷表面迁移, 并与 SiO₂ 反应形成 β-Y₂Si₂O₇, 逐渐聚集形成连续的 Y₂Si₂O₇ 层。因此, 在氧化层与 SiC 陶瓷交界处形成了一个富 Y₂Si₂O₇/富 Y₂O₃ 层。在陶瓷表面形成的多层含 Y 氧化层, 构筑了一道有效的水氧阻挡屏障, 显著阻隔了水氧介质向内部的渗透, 如图 4 所示。

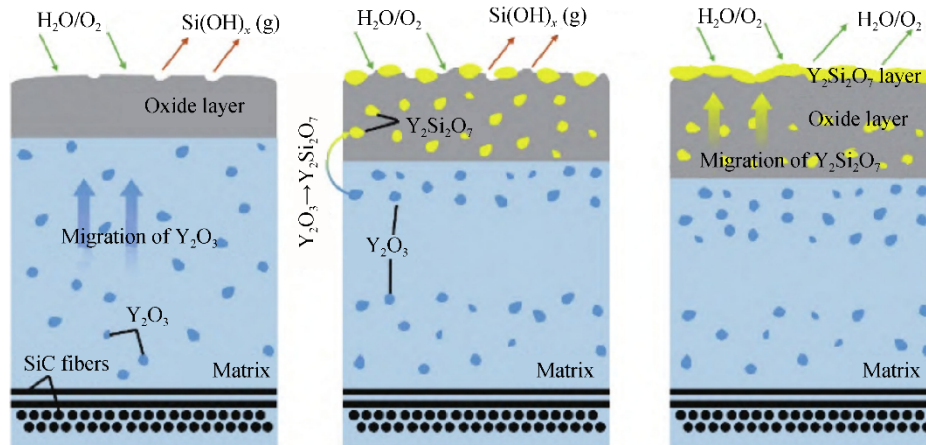


图4 SiC-Y₂O₃ 陶瓷耐水氧侵蚀机理示意图^[69]

Fig. 4 Schematic diagram of the mechanism of wet-oxygen resistance of SiC-Y₂O₃ ceramics^[69]

稀土硅酸盐具有高熔点^[70]、低透氧性^[71]、良好的高温稳定性^[72]以及优异的抗水氧腐蚀性能^[73],其中硅酸钇(Y₂Si₂O₇)的热膨胀系数与碳化硅的热膨胀系数相匹配(SiC:~4.5×10⁻⁶ K⁻¹, Y₂Si₂O₇:~4×10⁻⁶ K⁻¹),并且其在湿氧环境中的质量损失率为 0.002 mg/(cm²·h),比莫来石低 1 个数量级(0.038 mg/(cm²·h))^[74],是提高 SiC_f/SiC 复合材料抗水氧腐蚀性能理想的基体改性材料。

Duan 等^[75]采用熔盐法原位生长出 Y₃Si₂C₂ 三元陶瓷作为 SiC_f/SiC 复合材料的基体,制备出 SiC_f/SiC-Y₃Si₂C₂ 复合材料。在 1400 °C 湿氧环境下, Y₃Si₂C₂ 氧化生成 Y₂Si₂O₇, 具有优异的抗氧化腐蚀性能,同时,氧化引发的体积膨胀会主动填充材料内部的孔隙与裂纹,抑制了复合材料的进一步氧化。氧化腐蚀 10 h 后, SiC_f/SiC-Y₃Si₂C₂ 复合材料表现出显著优于未改性材料的抗腐蚀性能,其强度保持率高达 89.30%,而未改性材料仅为 25.80%,使得 SiC_f/SiC-

Y₃Si₂C₂ 复合材料的抗氧化腐蚀性能显著提高。

He 等^[76]制备了 SiC_f/SiC-YS 复合材料,研究了其在 1000~1200 °C 空气环境和 1200 °C 湿氧环境下的氧化腐蚀行为。结果表明,复合材料中氧气和水蒸气有 2 条扩散路径:一条路径通过 SiC 涂层裂纹从外部到内部,另一条路径通过内部开孔从内部到外部。氧化过程中,基体中的 Y₂SiO₅ 与氧化生成的 SiO₂ 反应生成 Y₂Si₂O₇, 伴随体积膨胀,有助于愈合 Y₂Si₂O₇ 基体中的孔隙和微裂纹。1200 °C 以下, Y₂Si₂O₇ 和 SiO₂ 的自愈合效应导致 SiC_f/SiC-YS 复合材料的残余强度随氧化温度升高而增加,如图 5 所示。与单一空气氧化相比,水氧腐蚀加剧了 SiC_f/SiC-YS 复合材料的侵蚀,水蒸气在 SiC_f/SiC-YS 复合材料氧化降解中起着重要作用。然而, SiC_f/SiC-YS 复合材料的强度保持率仍高达 108.60%,表明 Y₂Si₂O₇ 基体可以在 1200 °C 以下提高 SiC_f/SiC 复合材料的抗氧化腐蚀性能。

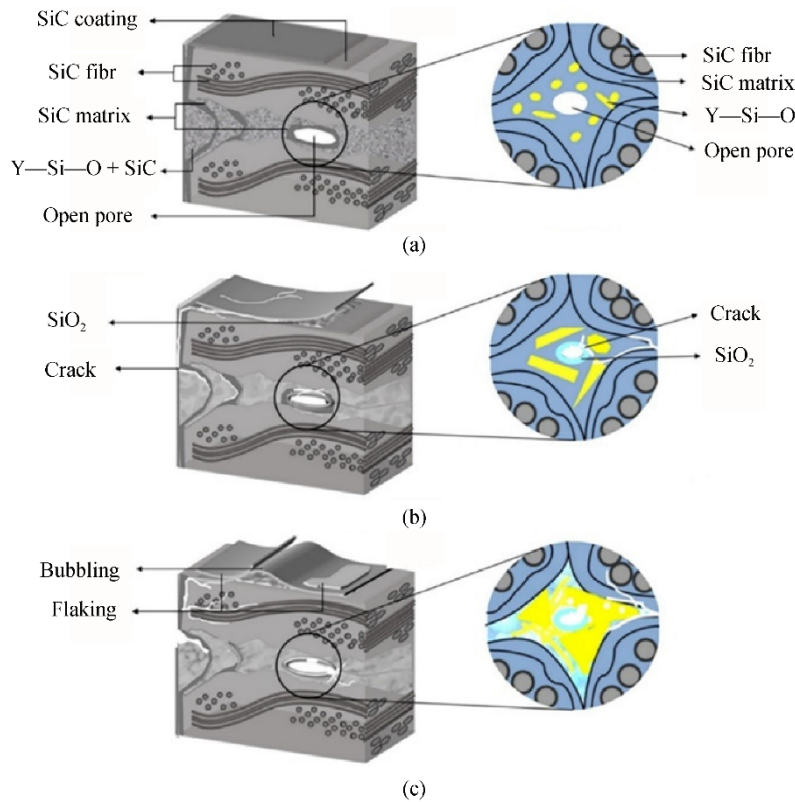


图 5 Y₂Si₂O₇ 基体随氧化温度升高的氧化转变示意图^[76]: (a)未氧化; (b)低氧化温度; (c)高氧化温度

Fig. 5 Schematic diagram of yttrium silicate matrix transformation with the increase of oxidation temperature^[76]: (a) non-oxidized; (b) low-oxidation temperature; (c) high-oxidation temperature

此外, He 等^[77]将聚硅氧烷(PSO)与甲苯均匀混合,以 2%(质量分数)的 LiCO₃ 作为烧结助剂,并加入 Y₂O₃ 粉末,配制固相含量为 20%(质量分数)的陶瓷浆料,经过浸渍、干燥后,将样品置于 CVI 炉中,结合反应化学气相渗透工艺(RCVI)制备 SiC_f/SiC-

YS 复合材料,并研究了材料的氧化腐蚀性能。结果表明,1200 °C 下, Y₂SiO₅ 转化成 Y₂Si₂O₇, 提高了 Y₂Si₂O₇ 基体的致密度,从而抑制了 SiC_f/SiC-YS 复合材料因氧气和水蒸气引起的降解。然而,1400 °C 以上, Y₂Si₂O₇ 会发生水解反应转化为 Y₂SiO₅,

Y₂Si₂O₇ 基体结构被破坏, 导致复合材料的抗水氧腐蚀性能降低。

稀土硅酸盐本身具有优异的抗氧化腐蚀性能, 在氧化腐蚀过程中稀土元素向基体近表面迁移形成抗氧化层, 抑制了氧化腐蚀介质向基体内部的渗透, 另外, 抑制了硼硅酸盐玻璃与水蒸气之间的反应, 减少气态物质的产生, 在一定程度上减缓了基体的氧化腐蚀。在 SiC_f/SiC 复合材料中引入稀土硅酸盐组元是提高其抗水氧腐蚀性能的一种有效途径。然而, 改性材料引入基体后, 在氧化腐蚀过程中会发生物相转变, 例如, Y₂O₃ 向 β-Y₂Si₂O₇ 转变过程中伴随着明显的体积变化会导致基体中产生微裂纹; 1400 °C 以上, Y₂Si₂O₇ 会发生水解反应导致结构被破坏, 致使复合材料的抗氧化腐蚀性能降低。此外, 稀土元素在基体中的分布对稀土元素氧化行为的影响, 稀土元素与基体材料的相互作用以及其高温抗水氧腐蚀机理有待进一步探索。

3 改性工艺

SiC_f/SiC 复合材料常用的制备工艺主要涵盖 CVI 工艺、先驱体浸渍裂解(PIP)、SI 工艺、反应熔渗(RMI)以及由这些方法组合的复合工艺等, 接下来将从工艺制备过程及其优缺点等展开叙述。

3.1 CVI 工艺

CVI 工艺的基本过程为: 将纤维预制体置于

CVI 炉中, 气态先驱体经定向扩散或流动进入预制体内部, 在特定温度下于孔隙内发生化学反应, 生成陶瓷颗粒并沉积在孔隙壁上, 孔隙壁不断增厚直至孔隙被填满, 获得致密的复合材料。

CVI 工艺制备不同陶瓷种类、反应体系及其温度范围如 1 所示^[78]。CVI 工艺可以通过精准调控温度、沉积时间、气态先驱体的流速、流量、以及种类等沉积参数来实现基体微观尺度上的结构设计。

表 1 CVI 工艺适用于制备的陶瓷体系及其反应温度范围^[78]
Table 1 Systems, reactions and temperature ranges of different ceramics using CVI process^[78]

Matrix	Typical used reaction	Temperature/°C
C	CH ₄ →C+H ₂	800–900
SiC	CH ₃ SiCl ₃ +H ₂ →SiC+HCl	1000–1400
ZrC(HfC)	ZrCl ₄ (HfCl ₄)+CH ₄ +H ₂ →ZrC(HfC)+HCl	900–1000
Si ₃ N ₄	SiCl ₄ +NH ₃ +H ₂ →Si ₃ N ₄ +HCl	1000–1400
BN	BX ₃ +NH ₃ +H ₂ →BN+HX	1000–1400
TiB ₂	TiCl ₄ +BCl ₃ +H ₂ →TiB ₂ +HCl	800–1000
ZrO ₂	ZrCl ₄ +CO ₂ +H ₂ →ZrO ₂ +CO+HCl	900–1200
Al ₂ O ₃	AlCl ₃ +CO ₂ +H ₂ →Al ₂ O ₃ +CO+HCl	900–1100

Quemard 等^[79]采用 CVI 工艺制备了 SiC–B₄C–SiBC 多层陶瓷基体, 在 600 °C 和 1 MPa 的高压环境下, 所有含硼相基体快速氧化生成大量的 B₂O₃ 可以快速填充裂纹, 从而保护 SiC 纤维以及 PyC 界面免受氧化, 提高复合材料的抗氧化性能, 其在 600 °C 和 1 MPa 环境下的氧化示意图如图 6 所示。

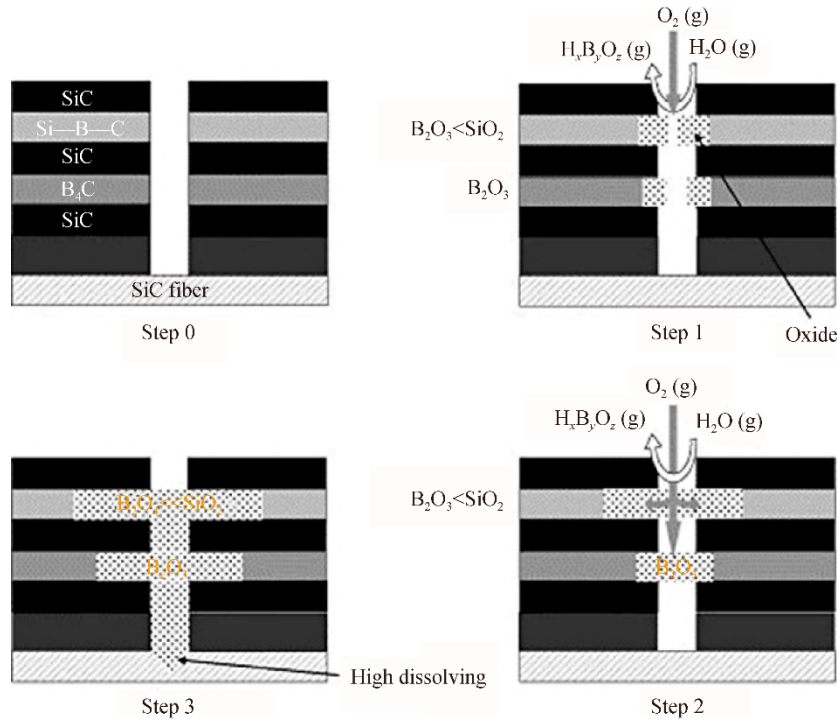


图 6 SiC–B₄C–SiBC 多层陶瓷基体在 600 °C、1 MPa 下的氧化示意图^[79]

Fig. 6 Schematic diagram of oxidation of SiC–B₄C–SiBC multilayer ceramic matrix at 600 °C and 1 MPa^[79]

为提升 SiC 基体的抗氧化腐蚀性能, Viricelle 等^[80]采用 CVI 工艺设计并制备了 SiBC-B₄C-SiC 的多层陶瓷基体, 并研究了复合材料在 600~1200 °C 干氧和湿氧环境下的抗氧化腐蚀性能。结果表明, 由于硼化合物的存在, 多层结构的陶瓷基体在 650~1000 °C 低温范围内存在自愈合行为, 基体中 B₄C、SiBC 和 SiBC 氧化生成的 B₂O₃、硼硅酸盐玻璃相以及 SiC 氧化生成的 SiO₂ 可以填充部分的裂纹和孔隙, 进而提高 SiC 基体的抗氧化腐蚀性能。

CVI 法具有以下优势^[81]: 1) 制备温度较低 (900~1100 °C), 避免了制备过程中高温对纤维造成热损伤; 2) 通过调整气态前驱体的种类、流量、沉积顺序与时间等参数, 可灵活设计并制备多种组分与微观结构的陶瓷基体; 3) 气态前驱体可以均匀地渗透到三维预制体的每一个角落, 不受纤维增强体外形的影响, 可制备出形状复杂、结构精细的复合材料构件。

然而, 在沉积过程中, 气态前驱体会优先在入口处和纤维束表面发生沉积, 容易过早地堵塞表面孔隙(即“闭孔效应”), 阻碍气态前驱体向内部扩散。此外, 缓慢的沉积速率使得致密化周期长、成本高, 且 CVI 设备本身结构复杂, 价格较高, 也进一步限制了其应用^[82]。因此, 开发新型快速的 CVI 工艺, 如强制流动热梯度 CVI 工艺等, 缩短致密化周期, 或与 RMI、PIP 等制备工艺结合, 提高制备效率, 是扩大 CVI 工艺应用的有效方法。

3.2 PIP 工艺

PIP 工艺是以纤维预制件为骨架, 通过真空或真空-加压环境使其浸渍于聚合物前驱体中, 随后交联固化, 然后在一定气氛中高温热处理进行裂解, 使有机前驱体转化为无机陶瓷基体。由于裂解过程中会产生体积收缩, 造成大量孔隙, 因此需要重复浸渍-交联固化-裂解过程, 实现材料致密化, 从而得到陶瓷基复合材料。PIP 工艺可通过调节有机前驱体种类以及浸渍裂解周期来调节基体的种类与复合材料的密度, 实现基体的结构设计。

Li 等^[83]采用 PIP 工艺在 SiC 纤维预制体中浸渍聚硼硅氮烷, 分别在 170 °C 和 1100 °C 下固化裂解, 重复浸渍裂解 12 次后制备了 SiC_f/BN/SiBCN 陶瓷基复合材料。材料在 1350 °C 氧化腐蚀过程中具有良好的裂纹填充性能, 复合材料中的微裂纹被生成的氧化物填充, SiC 纤维表面的氧化层呈双层结构, 外层氧化层致密无孔, 由石英玻璃析出的方石英组成, 内层氧化层中形成晶粒较小的变形方石英, 内

层氧化层的厚度大于外层氧化层, 氧化腐蚀 30 h 后材料的抗弯强度和模量保持率高于 70% 和 80%, 断裂行为基本上仍为“韧性”断裂, 并具有显著的能量耗散。

Xu 等^[84]在 PIP 工艺的基础上进行优化, 开发了一种新的方法, 称为 CVI 结合聚合物渗透和在线热解工艺(CVI+PIOP), PIOP 工艺包括 CVI 工艺加热阶段前驱体的裂解和保温阶段 SiC 基体的沉积, SiC 基体中的大孔隙和裂纹可以通过聚合物渗透来填充, 在 PIOP 工艺期间来自前驱体裂解产生的孔隙和裂纹可以通过 CVI 来密封。因此, CVI+PIOP 工艺可以实现 SiC_f/SiC 基体的致密化和自修复改性。采用 CVI+PIOP 工艺制备了 SiC_f/SiC-SiHfBCN 复合材料, 其微观形貌如图 7 所示, SiC 和 SiHfBCN 被成功地引入到半致密的 SiC_f/SiC 复合材料中, 基体呈现出网状结构, 表现出自愈合的优点。材料在 1200~1400 °C 的氧化腐蚀过程中生成的 HfO₂ 可以为硼硅酸盐玻璃提供稳定的刚性框架, 表面生成了低氧扩散率的 HfSiO₄, 有利于提高氧化层的稳定性以及复合材料的抗氧化腐蚀性能。

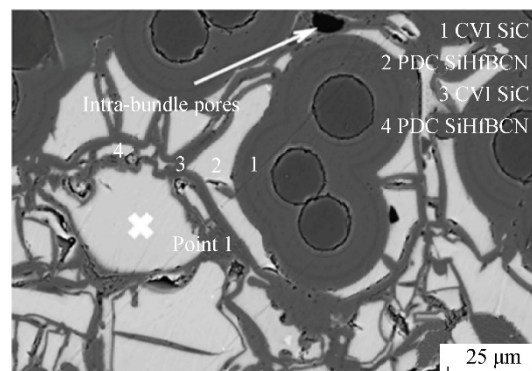


图 7 SiC_f/SiC-SiHfBCN 复合材料的微观形貌^[84]
Fig. 7 Micromorphology of SiC_f/SiC-SiHfBCN composites^[84]

PIP 工艺具有以下优势^[85-86]: 1) 陶瓷转化过程中无需烧结助剂, 基体成分均匀纯度高; 2) 近净成形能力强, 可制备形状复杂、结构精细的复合材料构件; 3) 制备温度较低, 对纤维造成的热损伤程度小, SiC 纤维可以保持其强度与结构完整性, 复合材料力学性能较高。但是, 由于有机前驱体裂解收缩率大, 在裂解时产生大量气孔与收缩, 导致复合材料的致密程度较低。因此, 必须通过多次浸渍-裂解循环实现致密化, 使得该工艺的制备周期较长, 成本较高^[87]。因此, 开发高陶瓷产率、低收缩率的新型前驱体, 以及优化工艺(如压力辅助 PIP 工艺

等),提高浸渍效率以减少浸渍裂解循环次数是改善 PIP 工艺的有效手段。

3.3 RMI 工艺

RMI 工艺是在高温条件下,反应熔体渗入到多孔预制体中,与预制体中的基体发生反应生成陶瓷基体制备致密的复合材料的方法。RMI 工艺的过程主要分为 4 个步骤:1)在纤维表面制备界面相,以防止熔渗过程对纤维造成的热损伤;2)在预制体内引入碳源,形成一定量的多孔碳基体;3)在高温真空环境中使熔融硅或硅基合金渗入预制体;4)通过熔融硅与碳的反应原位生成连续致密的 SiC 基体。RMI 工艺可以通过调节多孔碳基体的结构以及硅基合金的种类来控制生成基体的微观结构。

Sun 等^[88]在 SiC_f/SiC 复合材料预制体中引入 B₄C 作为碳源,然后在 1600 °C 真空环境下将液态熔融硅渗入预制体内,制备了 SiC_f/SiC–SiBC 复合材料,复合材料在 800、1000 °C 和 1200 °C 空气氧化 100 h 后的强度保持率分别为 109.60%、103.20% 和 102.90%,表现出优异的抗氧化性能。Tsunoura 等^[89]采用 RMI 工艺在 1390 °C 真空环境下将 Si–8.5%(摩尔分数)Hf 合金引入 SiC_f/SiC 复合材料中,对复合材料进行基体改性,实现了复合材料的低温熔渗,并对材料的氧化行为进行研究。复合材料在 800~1200 °C 空气环境下的氧化行为遵循抛物线规律,氧化初期生成 HfO₂ 和 SiO₂,随后二者反应生成 HfSiO₄,由于 HfSiO₄ 的体积小于反应物的体积,材料表面形成多孔结构,这些孔隙可以被 SiO₂ 和 HfSiO₄ 的黏性流填充,进而形成致密的氧化物层,其氧化后的截面形貌如图 8 所示。

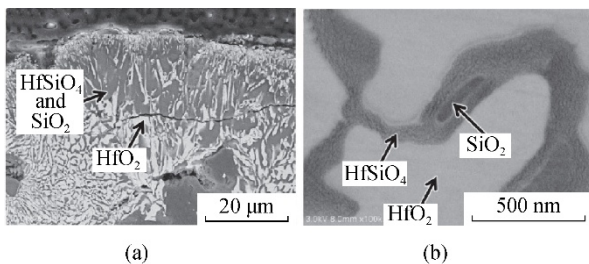


图 8 复合材料在 1200 °C 下氧化 100 h 的微观形貌^[89]
Fig. 8 Micromorphology of the composites oxidized for 100 h at 1200 °C^[89]

Aoki 等^[90]采用 RMI 工艺在 1375 °C 真空条件下熔渗 Si–16%(摩尔分数)Ti 合金,均匀地形成 TiSi–Si₂ 基体,制备出 SiC_f/SiC–TiSi₂ 复合材料。SiC 纤维的热损伤小,Si–16%Ti 合金与纤维周围采用 CVI 工艺沉积的 SiC 基体之间的反应受到抑制,复合材料

的拉伸强度为 290 MPa。经 1200 °C 空气氧化 100 h 后,其表面生成了阻氧性良好的 Si–Ti–O 化合物层,氧化深度被限制在 30 μm 以内,表现出优异的高温抗氧化性能。

RMI 工艺具有以下优势^[91–92]:1)液态熔体能高效填充空隙,实现材料的高致密化;2)工艺流程简单,周期短,成本效益显著;3)具备优异的近净成形能力,可制造复杂形状构件。然而,RMI 工艺由于其熔渗温度较高,在熔融过程中熔体易侵蚀纤维和界面,造成热损伤,削弱纤维的增强增韧效果,在断裂过程中,纤维拔出长度相对较短,并且容易发生脆性断裂^[93–94]。此外,制备的复合材料中易残留一定量的金属,对复合材料的性能造成影响。为避免液态 Si 渗透过程中 SiC 纤维的热损伤,提出了 3 种解决方案:1) 解决方案是增加预沉积 SiC 的厚度以保护纤维;2) 选择热稳定性较好的 SiC 纤维,如第三代 SiC 纤维(TySA 纤维、HNLS 纤维);3) 采用硅基共晶合金替代纯硅进行熔渗,实现低温熔渗,从而减少高温熔体对纤维的侵蚀。

3.4 混合工艺

对不同改性工艺的优缺点进行总结,如表 2 所示。为弥补单一工艺的局限,目前多采用复合工艺以实现优势互补。例如,首先采用 CVI 工艺在纤维外沉积高质量界面和一定厚度陶瓷基体以保护纤维,避免后续制备过程对纤维造成损伤,再结合 RMI 工艺实现快速、充分的致密化;或者采用 CVI 工艺先制备一定厚度的陶瓷基体,构建基体骨架,再采用 PIP 工艺进行填充,实现致密化,可以减少浸渍裂解循环的次数并提升力学性能。

表 2 CVI、PIP 及 RMI 制备工艺的优缺点
Table 2 Advantages and limitations of CVI, PIP and RMI fabrication processes

Fabrication	Advantages	Limitations
CVI	Low-temperature preparation Strong matrix designability Excellent 3D penetration	Closed-pore effect Slow deposition rate, long cycle Complex and expensive equipment
PIP	High matrix purity Strong near-net shaping capability Low-temperature preparation	Low density Long preparation cycle
RMI	High densification efficiency Short process cycle Strong near-net shaping capability	Thermal damage to fibers Residual metallic phases

Li 等^[95]采用 CVI 结合 RMI 工艺将 Si–Y 合金

引入 SiC_f/SiC 复合材料中,制备出 SiC_f/SiC-SiYC 复合材料,1300 °C 水氧腐蚀 20 h 后,复合材料表面形成了由 SiO₂ 和 β-Y₂Si₂O₇ 组成的玻璃层以及由 Y₂O₃、SiC、X₂-Y₂SiO₅ 组成的扩散层,有效地保护了复合材料内部免受氧化介质的腐蚀,复合材料的抗弯强度保持率为 114.20%,抗氧化腐蚀性能显著提高。高雨晴^[96]和 Zhang 等^[97]采用 CVI 结合 RMI 工艺将 B 元素和 Y 元素引入 SiC_f/SiC 复合材料中,对复合材料进行基体改性,制备出 SiC_f/SiC-SiYBC

复合材料,并对材料进行 1300~1500 °C 的氧化腐蚀性能测试。复合材料氧化腐蚀后的微观形貌如图 9 所示,在氧化腐蚀过程中,原位生成了自修复的硼硅酸盐玻璃和具有优异耐腐蚀性能的 Y₂Si₂O₇ 相,氧化产物在高温下具有流动性,可以填充内部孔隙和微裂纹,从而提高 SiC_f/SiC-SiYBC 复合材料的强度,氧化 20 h 后,最高强度保持率为 132%,比 SiC_f/SiC 复合材料高 35%,显著提高了 SiC_f/SiC 复合材料的抗氧化腐蚀性能。

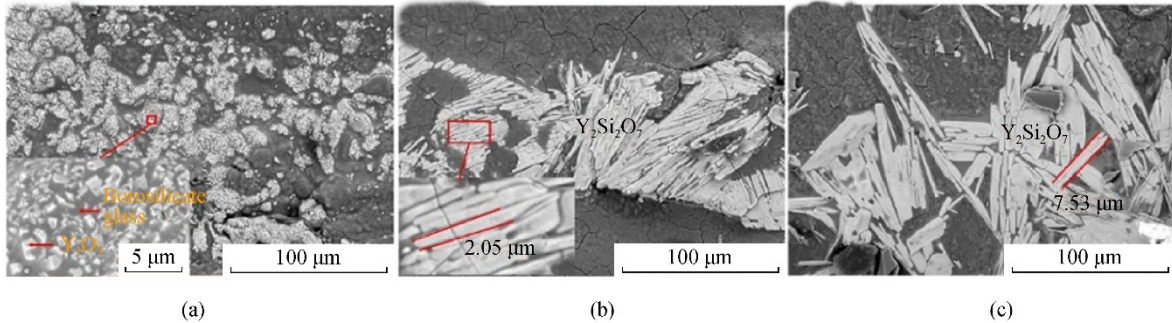


图 9 SiC_f/SiC-SiYBC 复合材料在不同温度氧化 20 h 后的截面形貌照片: (a)1300 °C (b)1400 °C (c)1500 °C^[97]
 Fig. 9 Morphology of SiC_f/SiC-SiYBC after oxidation at different temperatures for 20 h: (a) 1300 °C (b) 1400 °C (c) 1500 °C^[97]

Xiao 等^[98]采用 CVI 结合 RMI 工艺制备了 Si-B-Mo-Y 改性的 SiC_f/SiC 复合材料 (SBMY-SiC_f/SiC),研究了复合材料在 1200~1400 °C 的氧化腐蚀行为,并与未改性的 SiC_f/SiC 复合材料作对比。结果表明,SBMY-SiC_f/SiC 复合材料在低熔融与渗透温度下表现出优异的熔融渗透效果,MoSi₂ 熔体可在短时间内填充纤维束间隙,形成致密基体,材料的孔隙率仅约 1%。SBMY-SiC_f/SiC 复合材料在氧化腐蚀过程中,氧化形成的硼硅酸盐玻璃氧化膜覆盖样品表面,其良好的流动性填充了大部分裂缝和因 PyC 界面氧化形成的环形气孔;而 Y₂Si₂O₇ 抑制了硼硅酸盐玻璃与水蒸气之间的反应,减少了气泡形成的趋势,相对致密的氧化膜完全覆盖复合材料,提高复合材料的抗氧化腐蚀性能,如图 10 所示。在 1200、1300 和 1400 °C 的腐蚀速率分别仅为未改性的 SiC_f/SiC 复合材料的 1/9、1/10 和 1/3,显

示出优异的抗氧化腐蚀性能。

Wang 等^[99]采用溶液浸渍热解法将 Y(NO₃)₃·6H₂O/乙醇溶液浸渍到纤维预制体中,在预制体中引入 Y₂O₃,随后采用 CVI 工艺制备 SiC 基体,在沉积过程中,Y₂O₃ 转化为层状分布的 z-Y₂Si₂O₇,得到 SiC_f/SiC-Y₂Si₂O₇ 复合材料。在 1400 °C 水氧腐蚀过程中,内部的 z-Y₂Si₂O₇ 晶型转变为 γ 型,并弥散分布于氧化表面,在高温湿氧环境中 Y₂Si₂O₇ 保持稳定,且氧化腐蚀生成的 Si(OH)₄ 挥发会促进 Y₂Si₂O₇ 在硅酸盐熔体表层的再分布,Y₂Si₂O₇ 的分散程度增加,在材料表面形成致密的 γ-Y₂Si₂O₇ 抗氧化层,有效阻止材料内部被进一步氧化腐蚀,如图 11 所示。1400 °C 氧化腐蚀 80 h 后,SiC_f/SiC-Y₂Si₂O₇ 复合材料的强度保留率为 71.93%,远优于未改性材料(50.11%),抗氧化腐蚀性能显著提升。

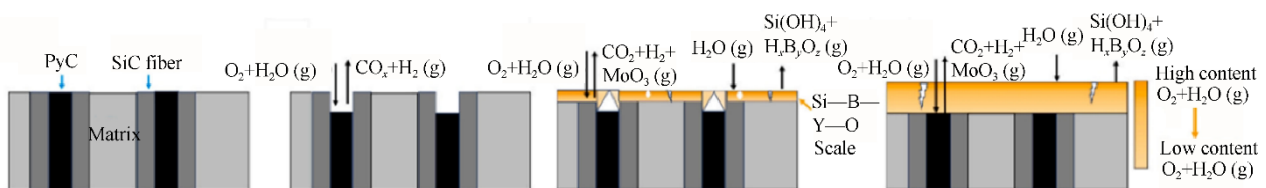


图 10 SBMY-SiC_f/SiC 复合材料在水氧环境下的氧化示意图^[98]
 Fig. 10 Schematic diagram of oxidation of SBMY-SiC_f/SiC composites in wet-oxygen environment^[98]

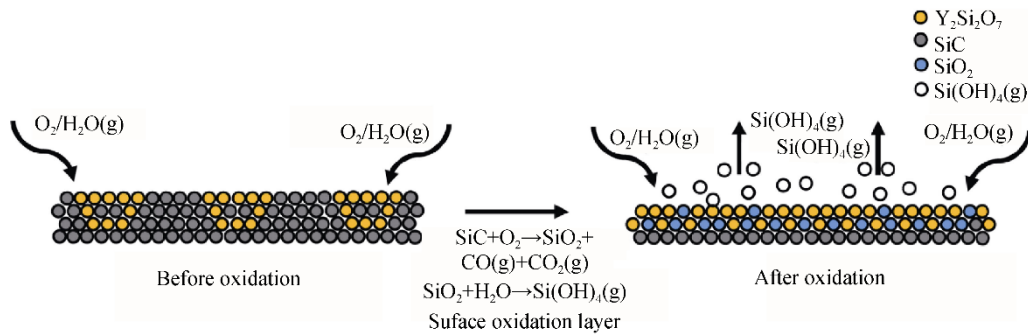


图 11 SiCf/SiC-Y₂Si₂O₇ 复合材料在水氧环境下的氧化示意图^[99]

Fig. 11 Schematic diagram of oxidation of SiCf/SiC-Y₂Si₂O₇ in wet-oxygen environment^[99]

此外，浆料浸渍法(SI)也是一种常用的改性工艺，将改性组元前驱体或粉体与适当的分散剂、溶剂等混合均匀配制成浆料，浸渍 SiCf/SiC 复合材料预制体以引入改性组元，最后通过高温热处理等工序形成陶瓷基体。研究者们通常将 SI 与其他工艺相结合，以实现协同改性。

Guo 等^[100]采用 SI 结合 PIP 工艺制备了 SiCf/SiC-HfB₂ 复合材料，HfB₂ 颗粒分布在复合材料的基体和纤维束之间，复合材料在氧化腐蚀过程中，形成了由 HfO₂、HfSiO₄ 和 Si-Hf-O 玻璃组成的致密复合氧化膜，提供了有效的保护，具有高黏度和显著的阻碍氧气扩散的能力，保护内部材料。在弯曲断裂过程中，裂纹扩展，当遇到界面相和纤维时发生偏转，导致扩展能量的耗散，且纤维桥接和拔出现象进一步增加了复合材料的韧性。在 1300 °C 氧

化腐蚀 100 h 后复合材料的强度保持率为 120%，强度提高，如图 12 所示。

Ma 等^[101]采用 CVI 结合 SI 工艺制备了 Ca-Y-Al-Si-O 玻璃改性 SiCf/SiC 复合材料(CY-SS)，对复合材料进行 900 °C 和 1300 °C 干氧(100%O₂)和湿氧(50%H₂O+50%O₂)环境下的氧化腐蚀性能测试。复合材料在 900 °C 和 1300 °C 的干氧和湿氧环境下氧化 100 h 后的强度保持率分别为 96.7%、95.0%和 94.0%、90.0%，CYAS 玻璃和 SiCf/SiC 复合材料表现出优异的热匹配性和高温润湿性。基体改性过程提高了复合材料的密度，减少了缺陷，在氧化腐蚀过程中 CYAS 微晶玻璃氧化生成大量耐腐蚀相，如 Y₂Si₂O₇ 和莫来石，复合材料内部的纤维和基体基本上不受影响，提高了复合材料高温下的抗氧化腐蚀性能。

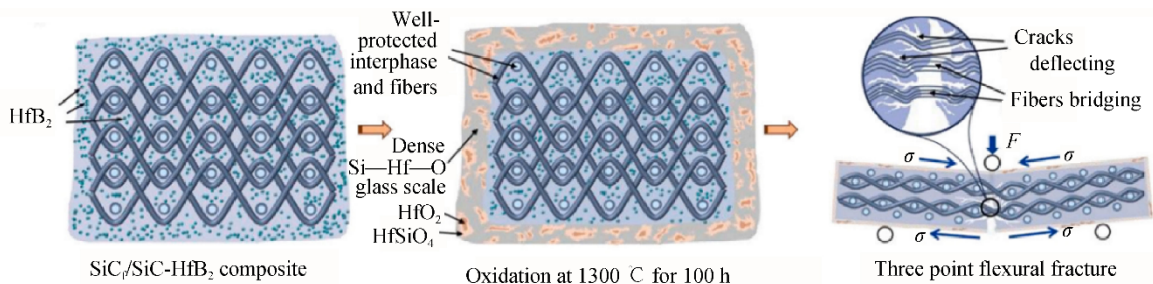


图 12 SiCf/SiC-HfB₂ 复合材料在 1300 °C 的氧化示意图^[100]

Fig. 12 Schematic diagram of oxidation of SiCf/SiC-HfB₂ composites at 1300 °C^[100]

穆爽等^[102]采用 SI 结合化学气相沉积工艺(CVD)制备了 Yb₂Si₂O₇ 改性 SiCf/SiC 复合材料，引入的 Yb₂Si₂O₇ 在基体中部分呈层状分布，通过引发层间脱黏有效增韧，改善了材料的断裂行为。1200 °C 和 1400 °C 静态空气中氧化 50 h 后，材料的强度保持率仍高达 88%和 77%，表现出典型的非脆性断裂特征。断口处界面氧含量小于 SiCf/SiC 复合

材料，表明引入的 Yb₂Si₂O₇ 抑制了氧气向界面内的扩散，提高了 SiCf/SiC 复合材料的抗氧化性能。

综上所述，在基体中引入改性材料主要有 2 种方式：1) 直接引入抗氧化腐蚀材料，并且在使用过程中不改变其物相，例如直接在基体中引入稀土硅酸盐；2) 将改性材料的前驱体或含改性元素的物质引入基体中，在氧化腐蚀过程中通过化学反应得到

目标改性材料, 通常通过这种方式在基体中引入自愈合组元和抗氧化腐蚀相。此外, 改性材料的合成工艺多采用 CVI+PIP、CVI+RMI、SI+RMI 等混合工艺, 将改性材料引入基体中并实现复合材料的致密化。

4 结论与展望

SiC_f/SiC 复合材料的高温抗氧化腐蚀性能差是限制该复合材料长寿命使用的瓶颈, 面向航空发动机热端部件在复杂环境下长时间的使用需求, 通过基体改性, 赋予 SiC_f/SiC 复合材料抗高温氧化腐蚀与损伤自愈合的能力, 从而阻断氧化介质通过基体的缺陷侵入材料内部, 是延长其服役寿命的有效策略。目前在 SiC_f/SiC 复合材料基体中引入的抗氧化腐蚀组元, 主要包括自愈合组元、网络中间体氧化物以及稀土硅酸盐, 通过在氧化腐蚀过程中生成自愈合组分来填充材料的孔隙和裂纹, 在材料表面形成致密的氧化层来抵抗氧化介质的进一步侵蚀, 提高复合材料的性能。但仍存在以下关键问题:

1) 复合材料抗氧化腐蚀机理的研究仍不够深入, 缺少氧化动力学、氧化腐蚀速率以及氧化腐蚀深度等数据, 对不同环境下材料的损伤演化机理等基础研究仍较为薄弱。构建不同基体改性 SiC_f/SiC 复合材料完整可靠的性能数据库, 阐明氧化腐蚀损伤机理, 为复合材料的实际应用提供设计参数和理论支撑。

2) 单一改性物质对提高复合材料抗氧化腐蚀性能的有效作用温度范围有限, 如 B 基通常作用范围在 1000 °C 以下, Al 基通常作用范围为 1000~1300 °C, 如何提高 SiC_f/SiC 复合材料在宽温区的抗氧化腐蚀性能是复合材料得以大规模应用的关键。将多种改性物质同时引入复合材料的基体中, 多元素协同改性, 探索多种改性策略的协同效应, 有望实现 SiC_f/SiC 复合材料在宽温域的抗氧化腐蚀性能, 实现长寿命周期保护。

3) 发展新的制备工艺, 如纳米熔渗与瞬时共晶(NITE)等, 或采用混合工艺, 在 SiC_f/SiC 复合材料基体改性的同时实现材料的致密化, 提高材料的性能也值得深入研究。

参考文献:

[1] 焦华宾, 莫松. 航空涡轮发动机现状及未来发展综述[J]. 航空制造技术, 2015, 58(12): 62–65.
JIAO Huabin, MO Song. Aeronaut Manuf Technol, 2015, 58(12): 62–65.
[2] 马蕊文, 苗辉. 涡轮温度场仿真技术发展研究[J]. 航空动力,

2021(1): 48–51.
MA Yiwu, MIAO Hui. Aerosp Power, 2021(1): 48–51.
[3] 付青峰, 杨细莲, 刘克明. 航空发动机高温材料的研究现状及展望[J]. 热处理技术与装备, 2018, 39(3): 69–73.
FU Qingfeng, YANG Xilian, LIU Keming. Heat Treat Technol Equip, 2018, 39(3): 69–73.
[4] 陶顺衍, 杨加胜, 邵芳, 等. 航机 CMC 热端部件用热喷涂涂层的机遇与挑战[J]. 无机材料学报, 2024, 39(10): 1077–1083.
TAO Shunyan, YANG Jiasheng, SHAO Fang, et al. J Inorg Mater, 2024, 39(10): 1077–1083.
[5] 刘大响. 一代新材料, 一代新型发动机: 航空发动机的发展趋势及其对材料的需求[J]. 材料工程, 2017, 45(10): 1–5.
LIU Daxiang. J Mater Eng, 2017, 45(10): 1–5.
[6] YIN X W, CHENG L F, ZHANG L T, et al. Fibre-reinforced multifunctional SiC matrix composite materials[J]. Int Mater Rev, 2017, 62(3): 117–172.
[7] CHEN X W, CHENG G F, ZHANG J M, et al. Residual stress variation in SiC_f/SiC composite during heat treatment and its effects on mechanical behavior[J]. J Adv Ceram, 2020, 9(5): 567–575.
[8] NASLAIN R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: An overview[J]. Compos Sci Technol, 2004, 64(2): 155–170.
[9] LUO H, LUO R Y, WANG L Y, et al. Effects of fabrication processes on the properties of SiC/SiC composites[J]. Ceram Int, 2021, 47(16): 22669–22676.
[10] WANG P R, LIU F Q, WANG H, et al. A review of third generation SiC fibers and SiC_f/SiC composites[J]. J Mater Sci Technol, 2019, 35(12): 2743–2750.
[11] 刘巧沐, 黄顺洲, 何爱杰. 碳化硅陶瓷基复合材料在航空发动机上的应用需求及挑战[J]. 材料工程, 2019, 47(2): 1–10.
LIU Qiaomu, HUANG Shunzhou, HE Aijie. J Mater Eng, 2019, 47(2): 1–10.
[12] TAGUCHI T, IGAWA N, YAMADA R, et al. Effect of thick SiC interphase layers on microstructure, mechanical and thermal properties of reaction-bonded SiC/SiC composites[J]. J Phys Chem Solids, 2005, 66(2–4): 576–580.
[13] DAYI E N, AL NASIRI N. Diffusion study of rare-earth oxides into silica layer for environmental barrier coating applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(14): 4216–4222.
[14] 邹豪, 王宇, 刘刚, 等. 碳化硅纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料的发展现状及其在航空发动机上的应用[J]. 航空制造技术, 2017, 60(15): 76–84.
ZOU Hao, WANG Yu, LIU Gang, et al. Aeronaut Manuf Technol, 2017, 60(15): 76–84.
[15] KARADIMAS G, SALONITIS K. Ceramic matrix composites for aero engine applications: A review[J]. Appl Sci, 2023, 13(5): 3017.
[16] 周新贵. PIP 工艺制备陶瓷基复合材料的研究现状[J]. 航空制造技术, 2014, 57(6): 30–34.
ZHOU Xingui. Aeronaut Manuf Technol, 2014, 57(6): 30–34.
[17] GUO F Y, CHEN X W, CHENG G F, et al. Microstructural and mechanical evolution of SiC_f/SiC composites in wet oxygen atmosphere above 1000 °C[J]. Ceram Int, 2022, 48(6): 8473–8480.
[18] YE Z L, LUO R Y, WANG L Y, et al. Evolution of high temperature oxidation properties of SiC_f/SiCN composites with BN interphase[J]. Ceram Int, 2024, 50(22): 44972–44982.
[19] ZOK F W, MAXWELL P T, KAWANISHI K, et al. Degradation of a SiC-SiC composite in water vapor environments[J]. J Am Ceram Soc,

- 2020, 103(3): 1927–1941.
- [20] JACOBSON N, FARMER S, MOORE A, et al. High-temperature oxidation of boron nitride: I, monolithic boron nitride[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(2): 393–398.
- [21] 周邦阳, 崔永静, 王长亮, 等. 稀土硅酸盐环境障涂层研究进展[J]. *材料工程*, 2023, 51(12): 12–23.
ZHOU Bangyang, CUI Yongjing, WANG Changliang, et al. *J Mater Eng*, 2023, 51(12): 12–23.
- [22] HAY R S, CHATER R J. Oxidation kinetics strength of Hi-NicalonTM-S SiC fiber after oxidation in dry and wet air[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(9): 4110–4130.
- [23] GOU Y Z, JIAN K, WANG H, et al. Fabrication of nearly stoichiometric polycrystalline SiC fibers with excellent high-temperature stability up to 1900 °C[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(5): 2050–2059.
- [24] 杨会永, 徐彬, 陈典, 等. SiC/SiC 复合材料抗氧化界面相的研究现状及展望[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1446–1456.
YANG Huiyong, XU Bin, CHEN Dian, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1446–1456.
- [25] SONG N, ZHANG H B, LIU H, et al. Effects of SiC whiskers on the mechanical properties and microstructure of SiC ceramics by reactive sintering[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(9): 6786–6790.
- [26] 王衍飞, 刘荣军, 张金, 等. SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料制备技术研究进展[J]. 2025(4): 52–74.
WANG Yanfei, LIU Rongjun, ZHANG Jin, et al. *材料工程*, 2025(4): 52–74.
- [27] AOUDI S M, GU J J, BERMAN D. Self-healing ceramic coatings that operate in extreme environments: A review[J]. *J Vac Sci Technol A*, 2020, 38(5): 050802.
- [28] CHARPENTIER L, BALAT-PICHELIN M, AUDUBERT F. High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen: Part 1: Sintered α -SiC[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30(12): 2653–2660.
- [29] WU H Y, GUO F Y, YIN H D, et al. Effects of wet oxidation on residual stress variation of SiC_f/SiC composites[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(8): 11702–11708.
- [30] JIN E Z, MA D H, YUAN Z S, et al. Influence of oxidation damages on mechanical properties of SiC/SiC composite using domestic Hi-Nicalon type SiC fibers[J]. *Scanning*, 2020, 2020(1): 8840963.
- [31] OPILA E J. Oxidation kinetics of chemically vapor-deposited silicon carbide in wet oxygen[J]. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77(3): 730–736.
- [32] OPILA E J. Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water-vapor pressure[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(3): 625–636.
- [33] KLEYKAMP H, SCHAUER V, SKOKAN A. Oxidation behaviour of SiC fibre reinforced SiC[J]. *J Nucl Mater*, 1995, 227(1–2): 130–137.
- [34] CHENG X, ZHANG Q, YE F, et al. Recent progress on wet-oxygen corrosion resistance of SiC_f/SiC composites[J]. *J Mater Res Technol*, 2024, 33: 4360–4388.
- [35] XU W B, ZOK F W, MCMEEKING R M. Model of oxidation-induced fiber fracture in SiC/SiC composites[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(11): 3676–3683.
- [36] MARUOKA D, HARADA K, MURAKAMI T, et al. Influence of Na₂SO₄ molten salts on the self-healing behavior of Ni/Al₂O₃ composites[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2023, 11(4): 472–479.
- [37] ZHANG J F, ZHAO L, YANG J L, et al. Synergistic damage behavior of He ion irradiation and molten salt corrosion in SiC at 750 °C[J]. *J Adv Ceram*, 2024, 13(11): 1786–1794.
- [38] 陈家鑫, 曾启航, 王峰, 等. B₄C 增强 SiC 基复合陶瓷力学性能和抗氧化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(3): 730–737.
CHEN Jiaxin, ZENG Qihang, WANG Feng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(3): 730–737.
- [39] YANG Z H, JIA D C, ZHOU Y, et al. Oxidation resistance of hot-pressed SiC–BN composites[J]. *Ceram Int*, 2008, 34(2): 317–321.
- [40] ZUO X Z, ZHANG L T, LIU Y S, et al. Oxidation behaviour of two-dimensional C/SiC modified with self-healing Si–B–C coating in static air[J]. *Corros Sci*, 2012, 65: 87–93.
- [41] LUAN X G, XU X M, ZOU Y, et al. Wet oxidation behavior of SiC/(SiC–SiBCN)_x composites prepared by CVI combined with PIOP process[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(10): 6239–6255.
- [42] CASTANIÉ S, MÉAR F O, PODOR R, et al. 2D- and 3D observation and mechanism of self-healing in glass–boron composites[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(3): 849–855.
- [43] FERRARIS M, MONTORSI M, SALVO M. Glass coating for SiC_f/SiC composites for high-temperature application[J]. *Acta Mater*, 2000, 48(18–19): 4721–4724.
- [44] 张立同, 成来飞. 自愈合陶瓷基复合材料制备与应用基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 57–63.
- [45] REBILLAT F, MAETIN X, GARITTE E, et al. Overview on the Self-Sealing Process in the SiC F/[Si,C,B]M Composites under Wet Atmosphere at High Temperature[M]. Hoboken: Wiley, 2010: 151–166.
- [46] REBILLAT F. Advances in self-healing ceramic matrix composites[M]//Advances in Ceramic Matrix Composites. Amsterdam: Elsevier, 2014: 565–605.
- [47] RUGGLES-WRENN M B, DELAPASSE J, CHAMBERLAIN A L, et al. Fatigue behavior of a Hi-Nicalon™/SiC–B₄C composite at 1200 °C in air and in steam[J]. *Mater Sci Eng A*, 2012, 534: 119–128.
- [48] ZHANG Q, ZUO X Z, LIU Y S, et al. Oxidation behaviors and mechanisms of CVD Si–B–C ceramic in wet oxygen from 700 °C to 1400 °C[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(15): 3709–3715.
- [49] LUAN X G, ZOU Y, HAI X H, et al. Degradation mechanisms of a self-healing SiC_(f)/BN_(f)/[SiC–B₄C]_(m) composite at high temperature under different oxidizing atmospheres[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(11): 3804–3813.
- [50] VIRICELLE J P, GOURSAT P, BAHLOUL-HOURLIER D. Oxidation behaviour of a boron carbide based material in dry and wet oxygen[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2000, 63(2): 507–515.
- [51] NARAPARAJU R, MANIYA K, MURCHIE A, et al. Effect of moisture on the oxidation behavior of ZrB₂[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(2): 1058–1066.
- [52] QUEMARD L, REBILLAT F, GUETTE A, et al. Degradation mechanisms of a SiC fiber reinforced self-sealing matrix composite in simulated combustor environments[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(1): 377–388.
- [53] BOURHIS E L. Glass: mechanics and technology[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006: 56–59.
- [54] 周艳艳, 张希艳. 玻璃化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 26–27.
- [55] 赵彦岭, 殷海荣. 玻璃工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 10–24.
- [56] 单庆亮, 胡建宝, 李浩林, 等. 航空发动机用自愈合碳化硅陶瓷基复合材料研究进展[J]. *航空制造技术*, 2023, 66(19): 48–58.
SHAN Qingliang, HU Jianbao, LI Haolin, et al. *Aeronaut Manuf Technol*, 2023, 66(19): 48–58.
- [57] LIAN M, WANG T, WEI C, et al. Effect of B₂O₃ and basic oxides on network structure and chemical stability of borosilicate glass[J]. *Ceramics*, 2024, 7(2): 516–529.

- [58] 张成弢, 冀春霖. MgO-B₂O₃ 二元系熔渣中组元的活度[J]. 金属学报, 1989, 25(4): 100–103.
ZHANG Chengtao, JI Chunlin. Acta Metall Sin, 1989, 25(4): 100–103.
- [59] 赵定国, 郭培民, 赵沛. CaO-SiO₂-B₂O₃ 熔渣的热力学计算模型[J]. 钢铁研究学报, 2010, 22(9): 18–21.
ZHAO Dingguo, GUO Peimin, ZHAO Pei. J Iron Steel Res, 2010, 22(9): 18–21.
- [60] STOLYAROVA V L, LOPATIN S I, SHUGUROV S M, et al. Thermodynamic properties of the system MgO-B₂O₃ melts[J]. Russ J Gen Chem, 2010, 80(4): 689–694.
- [61] 张成弢, 冀春霖. SiO₂-B₂O₃ 二元系熔渣中组元的活度[J]. 东北工学院学报, 1990, 11(1): 8–12.
ZHANG Chengtao, JI Chunlin. J Northeast Univ Nat Sci, 1990, 11(1): 8–12.
- [62] WANG Q F, PENG Y Q, JIANG W Q, et al. Effect of high temperature oxidation on mechanical and electromagnetic interference shielding effectiveness of Ti₃SiC₂ modified SiC_f/BN/SiBCN composites[J]. Ceram Int, 2024, 50(11): 20167–20175.
- [63] MIAO Y, YANG Z H, LIANG B, et al. Oxidation behavior of SiBCN-Zr composites at 1500 °C prepared by reactive spark plasma sintering[J]. Corros Sci, 2018, 132: 293–299.
- [64] SUN T, XIAO H N, GUO W M, et al. Effect of Al₂O₃ content on BaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass sealant for solid oxide fuel cell[J]. Ceram Int, 2010, 36(2): 821–826.
- [65] BRUNS S, UESBECK T, WEIL D, et al. Influence of Al₂O₃ addition on structure and mechanical properties of borosilicate glasses[J]. Front Mater, 2020, 7: 189.
- [66] SHAN Q L, WANG Q L, XUE Y D, et al. The surface cracking resistance of Al₂O₃-modified SiC_f/SiC-B₄C composites after cyclic oxidation in wet environment[J]. Adv Eng Mater, 2019, 21(9): 1900458.
- [67] SHAN Q L, LI R, YOU X, et al. Effects of molten NaCl on oxidation behavior of Al₂O₃-modified SiC_f/SiC-B₄C composites under wet environment at 1300 °C[J]. Ceram Int, 2025, 51(9): 11404–11420.
- [68] 付鹏, 徐志军, 初瑞清, 等. 稀土氧化物在陶瓷材料中应用的研究现状及发展前景[J]. 陶瓷, 2008(12): 7–10.
FU Peng, XU Zhijun, CHU Ruiqing, et al. Ceramics, 2008(12): 7–10.
- [69] 张俊敏, 陈小武, 杨金山, 等. Y₂O₃ 改性 SiC 陶瓷高温水氧行为研究[J]. 中国材料进展, 2023, 42(6): 456–463.
ZHANG Junmin, CHEN Xiaowu, YANG Jinshan, et al. Mater China, 2023, 42(6): 456–463.
- [70] ZHANG Q Z, XIA X D, CHEN P J, et al. Current research art of rare earth compound modified SiC-CMCs for enhanced wet-oxygen corrosion resistance[J]. Ceram Int, 2022, 48(17): 24131–24143.
- [71] BAKAN E, KINDELMANN M, KUNZ W, et al. High-velocity water vapor corrosion of Yb-silicate: Sprayed vs. sintered body[J]. Scr Mater, 2020, 178: 468–471.
- [72] CHEN H F, ZHANG C, LIU Y C, et al. Recent progress in thermal/environmental barrier coatings and their corrosion resistance[J]. Rare Met, 2020, 39(5): 498–512.
- [73] AL NASIRI N, PATRA N, JAYASEELAN D D, et al. Water vapour corrosion of rare earth monosilicates for environmental barrier coating application[J]. Ceram Int, 2017, 43(10): 7393–7400.
- [74] KLEMM H. Silicon nitride for high-temperature applications[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(6): 1501–1522.
- [75] DUAN J J, CHEN M L, WANG J J, et al. Microstructure and wet-oxygen corrosion behaviors of in-suit grown Y₃Si₂C₂ modified SiC_f/SiC composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2025, 45(2): 116882.
- [76] HE F, CAO Y J, LIU Y S, et al. Oxidation behaviors of yttrium silicate modified SiC_f/SiC composites in air and water-oxygen environments[J]. J Am Ceram Soc, 2025, 108(1): e20141.
- [77] HE F, LIU Y S, LI J X, et al. The impact of water and oxygen contents on the corrosion performance of yttrium silicate modified SiC_f/SiC composites under high temperature conditions[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(4): 2065–2077.
- [78] 成来飞, 张立同, 梅辉, 等. 化学气相渗透工艺制备陶瓷基复合材料[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2014, 20(1): 15–32.
CHENG Laifei, ZHANG Litong, MEI Hui, et al. J Shanghai Univ Nat Sci Ed, 2014, 20(1): 15–32.
- [79] QUEMARD L, REBILLAT F, GUETTE A, et al. Self-healing mechanisms of a SiC fiber reinforced multi-layered ceramic matrix composite in high pressure steam environments[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(4): 2085–2094.
- [80] VIRICELLE J P, GOURSAT P, BAHLOUL-HOURLIER D. Oxidation behaviour of a multi-layered ceramic-matrix composite (SiC)_f/C/(SiBC)_m[J]. Compos Sci Technol, 2001, 61(4): 607–614.
- [81] 徐永东, 张立同, 成来飞, 等. CVI 法制备连续纤维增韧陶瓷基复合材料[J]. 硅酸盐学报, 1995, 23(3): 319–326.
XU Yongdong, ZHANG Litong, CHENG Laifei, et al. J Chin Ceram Soc, 1995, 23(3): 319–326.
- [82] MÜHLRATZER A. Production, properties and applications of ceramic matrix composites[J]. Cfi Ceram Forum Int, 1999, 76: 30–35.
- [83] LI Z M, GAO Z H, ZHANG X, et al. Oxidation behavior and subsequent mechanical properties of SiC/BN/SiBCN composite after exposure to steam at high temperature[J]. Corros Sci, 2025, 243: 112584.
- [84] XU X M, LUAN X G, ZHANG J H, et al. Single-source-precursor derived SiHfBCN enhancing oxidation resistance of SiC/SiC composites in wet oxygen[J]. Corros Sci, 2022, 208: 110602.
- [85] YANG H T, XU S W, ZHANG D X, et al. *In-situ* tensile damage and fracture behavior of PIP SiC/SiC minicomposites at room temperature[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(14): 6869–6882.
- [86] LIU R J, WANG F, ZHANG J P, et al. Effects of CVI SiC amount and deposition rates on properties of SiC_f/SiC composites fabricated by hybrid chemical vapor infiltration (CVI) and precursor infiltration and pyrolysis (PIP) routes[J]. Ceram Int, 2021, 47(19): 26971–26977.
- [87] COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(7): 1805–1837.
- [88] SUN X N, YIN X W, FAN X M, et al. Oxidation resistance of SiC/SiC composites containing SiBC matrix fabricated by liquid silicon infiltration[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(2): 479–485.
- [89] TSUNOURA T, OKUBO Y, YOSHIDA K, et al. Oxidation behavior of monolithic HfSi₂ and SiC fiber-reinforced composites fabricated by melt infiltration using Si–8.5 at%Hf alloy at 800–1200 °C in dry air[J]. J Ceram Soc Japan, 2018, 126(1): 27–33.
- [90] AOKI T, OGASAWARA T. Tyranno ZMI fiber/TiSi₂-Si matrix composites for high-temperature structural applications[J]. Compos Part A Appl Sci Manuf, 2015, 76: 102–109.
- [91] SUYAMA S, ITOH Y, KOHYAMA A, et al. Effect of residual silicon phase on reaction-sintered silicon carbide [C]/International Symposium on SiC/SiC Composite Materials Research and Development and Its Application to Advanced Energy Systems, Kyoto, Japan, 2002: 181–188.
- [92] ZHANG J M, CHEN X W, LIAO C J, et al. Optimizing microstructure and properties of SiC_f/SiC composites prepared by reactive melt infiltration[J]. J Inorg Mater, 2021, 36(10): 1103.

- [93] WEN T H, WEN Q B, LU L, et al. Effects of polymer-derived ZrC interlayer on mechanical properties and ablation performance of C/C-ZrC-ZrC-SiC composites prepared by RMI[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(10): 5623–5638.
- [94] 刘虎, 杨金华, 陈子木, 等. 熔融渗硅工艺制备的 SiC/SiC 复合材料微观结构与性能[J]. *宇航材料工艺*, 2020, 50(6): 48–54.
LIU Hu, YANG Jinhua, CHEN Zimu, et al. *Aerosp Mater Technol*, 2020, 50(6): 48–54.
- [95] LI J X, LIU Y S, HE F, et al. Preparation and properties of SiC/SiC-SiYC with excellent water-oxygen corrosion resistance[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(14): 6606–6611.
- [96] 高雨晴. 反应熔渗法制备抗水腐蚀 Si-Y-C 陶瓷基复合材料的工艺研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2021.
GAO Yuqing. Study on preparation of water-corrosion-resistant Si-Y-C ceramic matrix composite by reaction melt infiltration[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2021.
- [97] ZHANG B H, LIU Y S, GAO Y Q, et al. Water and oxygen corrosion resistance of SiC_f/SiC-SiYBC composites prepared by reactive melt infiltration at 1300°C–1500°C[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2024, 21(2): 1094–1103.
- [98] XIAO K D, ZENG Y, XIONG X, et al. Significantly improved water-oxygen corrosion resistance of SiC/SiC composite modified by Si-B-Mo-Y using reactive melt infiltration[J]. *Corros Sci*, 2024, 237: 112332.
- [99] WANG P, WANG Q L, ZHANG X Y, et al. Oxidation behavior of SiC_f/SiC composites modified by layered-Y₂Si₂O₇ in wet oxygen environment[J]. *J Inorg Mater*, 2019, 34(8): 904.
- [100] GUO R R, LI L, LI Z J, et al. Improved oxidation and ablation resistance of SiC_f/SiC-HfB₂ composites: Role of oxygen-blocking scale and protection mechanism[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(22): 46377–46390.
- [101] MA Y J, MENG X Y, YANG S B, et al. Significant improvement of resistance to dry/water oxygen corrosion at medium and high temperatures of SiC/SiC composites upon matrix modification by Ca-Y-Al-Si-O microcrystalline glass[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(11): 4645–4655.
- [102] 穆爽, 马沁, 张禹, 等. Yb₂Si₂O₇ 改性 SiC/SiC 复合材料的氧化行为研究[J]. *无机材料学报*, 2025, 40(3): 323–328.
MU Shuang, MA Qin, ZHANG Yu, et al. *J Inorg Mater*, 2025, 40(3): 323–328.

作者贡献声明:

- 刘永胜: 提出论文方向, 设计论文框架, 撰写论文;
任洁: 搜集、分类与整理国内外相关文献, 撰写论文;
李昀臻: 协助搜集整理国内外相关文献, 修订论文;
李精鑫: 参与文献筛选, 协助完成论文格式校对, 修订论文;
曹晔洁: 参与论文格式规范调整, 协助修订论文。

Research Progress on Matrix Modification of SiC_f/SiC Composites for Oxidation and Corrosion Resistance

LIU Yongsheng^{1,2}, REN Jie¹, LI Yunzhen¹, LI Jingxin^{1,2}, CAO Yejie^{1,2}

(1. Science and Technology on Thermostructural Composites Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Ningbo Institute of Northwestern Polytechnical University, Ningbo 315399, Zhejiang, China)

Extended Abstract

Continuous silicon carbide fiber reinforced silicon carbide ceramic matrix composites (referred to as SiC_f/SiC composites) become the preferred high-temperature and lightweight thermal structure materials for high thrust-to-weight ratio aero engines due to their excellent high-temperature properties. However, their poor high-temperature oxidation and corrosion properties limit their long-life use. It is effective to improve the oxidation and corrosion properties of SiC_f/SiC composite matrix through matrix modification, and the commonly used modified materials mainly include self-healing components, network intermediate oxides and rare-earth silicates.

The self-healing components form the liquid phase of B₂O₃ or borosilicate glass phase in the process of oxidative corrosion that has a certain fluidity and viscosity at a high temperature, which can fill the cracks and holes in the matrix. The volume expansion caused by oxidation makes the small defects heal when the oxidizing medium diffuses in the cracks as the oxidation phase, which can effectively block the diffusion of the oxidizing medium to the key areas that are easy to oxidize such as fibers and interfaces, thus enhancing the oxidation resistance of the material and extending its service life. The network intermediate oxide can absorb the "free oxygen" in the borosilicate glass melt and change its coordination from [MO₆] to [MO₄], reconstructing the silicate network damaged by water vapor erosion and maintain its integrity, and significantly improving the stability of the self-healing glass phase under high temperature water vapor conditions and the oxidation and corrosion properties of composites. Rare-earth silicate itself has excellent antioxidant corrosion properties, and the rare-earth elements migrate to the near surface of the matrix to form an antioxidant layer during the oxidative corrosion process, which inhibits the penetration of oxidative corrosion medium into the matrix and the reaction between borosilicate glass and water vapor, reduces the generation of gaseous substances, and slows down the oxidative corrosion of the matrix to a certain extent.

There are two main ways to introduce modified materials into the matrix, *i.e.*, one refers to the direct introduction of antioxidant corrosive materials without changing their phases during use, such as directly introducing rare-earth silicates into the matrix, and another refers to the introduction of the precursor of the modified material or substances containing modified elements into the matrix, and the target modified material is obtained through chemical reactions during the oxidative corrosion process, usually in this way the introduction of self-healing components and oxidation corrosion phases into the matrix. In addition, the synthesis process of modified materials mostly adopts CVI, PIP, RMI, SI, *etc.*, and their advantages and disadvantages of different modification processes are

different. For instance, the preparation temperature of CVI process is low, but the densification cycle is long and the cost is high. The RMI process is simple, the cycle is short, and the composite material with a high density is prepared, but the melting temperature is high, which is easy to heat damage to the fiber and interface. Besides a single process, composite processes are mostly used to achieve complementary advantages, introducing modified materials into the matrix and realizing the densification of composite materials.

Summary and Prospects It is effective to introduce self-healing components, network intermediate oxides and rare-earth silicates into the SiC_f/SiC composite matrix to fill the pores and cracks of the material *via* generating self-healing components during the oxidative corrosion process, and forming a dense oxide layer on the surface of the material to resist further erosion by the oxidizing medium, thus improving the water and oxygen corrosion resistance of the composites. However, there are still some challenges. Firstly, the research on the oxidation corrosion mechanism of composite materials is still in-depth, and there is a lack of data on oxidation kinetics, oxidative corrosion rate and oxidative corrosion depth, and the basic research on the damage evolution mechanism of materials in different environments is still relatively weak. It is thus necessary to construct a complete and reliable performance database of SiC_f/SiC composites modified with different substrates, clarify the oxidative corrosion damage mechanism, and provide design parameters and theoretical support for the practical application of composites. Secondly, the effective temperature range of a single modified substance to improve the oxidative corrosion performance of composites is limited. The temperature range of B group is below 1000 °C, and the temperature range of Al group is 1000–1300 °C. The synergistic effect of multiple modification strategies is explored *via* introducing multiple modified substances into the matrix of composites at the same time. It is expected to achieve the oxidation and corrosion properties of SiC_f/SiC composites in a wide temperature range and achieve a long-life cycle protection. Finally, it is also worth to develop new preparation processes, such as nano-infiltration and transient eutectic (NITE), or use hybrid processes to achieve material densification and improve the performance of SiC_f/SiC composite substrates while modifying them.

Keywords silicon carbide fiber reinforced silicon carbide composites; matrix modification; oxidation and corrosion resistance; corrosion mechanism