

# SiC/SiC 复合材料基体硼改性方法及其力学性能研究

陈 义, 邱海鹏, 陈明伟, 徐 昊, 崔 恒

(中国航空制造技术研究院复材中心, 北京 101300)

**摘 要:** SiC/SiC 复合材料已成为高超音速飞行器和高推重比航空发动机的核心热结构材料之一。设计含硼陶瓷前驱体结构及组分, 利用其作为前驱体浸渍裂解(PIP)工艺的浸渍剂, 并将一定量的自愈合组元引入基体, 是提升 SiC/SiC 复合材料抗氧化性能的技术途径之一。本研究采用硼烷吡啶或硼烷三乙胺作为硼源, 与固态聚碳硅烷(PCS)二甲苯溶液复配, 制备得到硼改性 PCS 溶液。以此作为 PIP 工艺浸渍剂, 分别制备了不同基体硼改性 SiC/PyC(热解碳)/SiC 复合材料, 并研究了硼改性 PCS 衍生陶瓷的理化性质以及基体硼改性前后 SiC/PyC/SiC 复合材料的物理及力学性能。研究表明, 适量的硼烷吡啶及硼烷三乙胺作为硼源加入固态 PCS 溶液中, 可在其衍生陶瓷中有效引入硼异质元素。与未改性 PCS 相比, 硼改性 PCS(BP-1 和 BP-2)的陶瓷产率更高, 衍生陶瓷均呈半结晶  $\beta$ -SiC 结构, 其中硼异质元素引入量分别为 1.7% 和 2.2%(质量分数)。与未改性复合材料相比, 基体改性 SiC/SiC 复合材料密度、显气孔率以及断裂韧性等变化不大, 但弯曲模量从 116 GPa 提升至 132 GPa。另外, 单独采用硼烷吡啶作为硼源所制备的改性复合材料弯曲强度为 658 MPa, 与未改性复合材料弯曲强度(643 MPa)相近且离散系数更低。这些结果为基体硼改性 SiC/SiC 复合材料的制备及高性能 SiC/SiC 复合材料热端部件的研制提供了重要参考。

**关 键 词:** SiC/SiC 复合材料; 硼烷; 固态聚碳硅烷; 基体硼改性; 力学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)05-0504-07

## SiC/SiC Composite: Matrix Boron Modification and Mechanical Properties

CHEN Yi, QIU Haipeng, CHEN Mingwei, XU Hao, CUI Heng

(AVIC Composite Technology Center, AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 101300, China)

**Abstract:** SiC/SiC composites have emerged as essential thermal structure materials for development of hypersonic vehicles and high thrust-to-weight ratio aero-engines. Design and utilization of boron-containing ceramic precursors as impregnation agents for precursor infiltration and pyrolysis (PIP) to introduce self-healing components into matrix represent a key strategy for enhancing the antioxidant properties of SiC/SiC composites. Here, borane pyridine or borane triethylamine were utilized as boron sources and subsequently mixed with a solid polycarbosilane (PCS) xylene solution to prepare different boron-modified PCS solutions. These solutions were used as PIP impregnation agents to fabricate various boron-modified SiC/PyC (pyrolytic carbon)/SiC composites. The physicochemical properties of boron-modified PCS-derived ceramics, along with the physical and mechanical properties of SiC/PyC/SiC composites before and after matrix boron modification, were investigated. Results demonstrated that

收稿日期: 2024-11-01; 收到修改稿日期: 2024-12-19; 网络出版日期: 2024-12-27

作者简介: 陈 义(1992-), 男, 工程师. E-mail: chen yi28@iccas.ac.cn

CHEN Yi (1992-), male, engineer. E-mail: chen yi28@iccas.ac.cn

通信作者: 邱海鹏, 研究员. E-mail: hpqiu07@163.com

QIU Haipeng, professor. E-mail: hpqiu07@163.com

addition of appropriate amounts of borane pyridine and borane triethylamine as boron sources in solid PCS solutions effectively introduced boron as a heterogeneous element into the derived SiC ceramics. Compared to PCS, the boron-modified PCS solutions (BP-1 and BP-2) exhibited increased ceramic yields. The derived ceramics exhibited a semi-crystalline  $\beta$ -SiC structure, with boron element contents of 1.7% and 2.2% (in mass), respectively. In contrast to unmodified composite, the boron-modified SiC/SiC composites exhibited negligible changes in density, apparent porosity, and fracture toughness. However, the flexural modulus increased from 116 GPa to 132 GPa. Furthermore, the flexural strength of the modified composite using borane pyridine alone as boron source was 658 MPa, comparable to the unmodified composite's strength of 643 MPa, but with a reduced dispersion coefficient. All above data demonstrate that borane pyridine can be used as boron source for preparation of boron-modified SiC/SiC composites, providing valuable insights for developing high-performance SiC/SiC composite hot-end components.

**Key words:** SiC/SiC composite; borane; polycarbosilane; matrix boron modification; mechanical property

目前, SiC/SiC 复合材料已发展成为高超音速飞行器和高推重比航空发动机的核心热结构材料之一。该材料在高温和燃气侵蚀等严苛环境下的性能引起了广泛关注<sup>[1-6]</sup>。20 世纪 90 年代, 法国学者首次提出了多层自愈合基体 SiC/(SiBC)<sub>m</sub> 的概念<sup>[7]</sup>, 通过化学气相沉积(CVD)工艺在 SiC 基体中引入 Si-B-C 三元结构, 可大幅提升材料的抗氧化性能<sup>[8-10]</sup>。然而, 该材料体系的多层多元微结构设计复杂, 结构精确控制难度大, 且对设备要求高<sup>[11]</sup>。PIP 工艺是 SiC/SiC 复合材料的主要制备方法之一, 通过控制浸渍剂的结构和组成, 可以灵活改变基体结构, 从而赋予基体更优异的性能, 具有工艺简单和可设计性强等优点<sup>[12-14]</sup>。利用含硼陶瓷前驱体结构及组成设计, 以其作为 PIP 工艺的浸渍剂, 可以将自愈合组元引入基体, 是提升 SiC/SiC 复合材料抗氧化性能的技术途径之一<sup>[15-19]</sup>。

当前, 国内外学者在含硼陶瓷前驱体的设计及制备方面已开展了大量研究, 其中代表性研究包括聚硅硼氮烷和硼改性 PCS 等<sup>[15, 20-23]</sup>。前者主要是由含硼及含硅单体通过聚合反应制得<sup>[23]</sup>, 但可用作前驱体浸渍剂的聚硅硼氮烷种类较少, 应用受限; 后者则是在现有商品化碳化硅陶瓷前驱体的基础上, 通过改性工艺引入含硼结构而得到, 具备工程化应用优势。液态 PCS 因具有丰富的硅氢键和一定量的不饱和键, 反应较为容易, 近年来相关的硼元素掺杂改性研究有所增加<sup>[24-29]</sup>。而固态 PCS 作为应用最广泛的商品化碳化硅陶瓷前驱体, 以其为基础的硼改性研究工作主要针对含硼碳化硅纤维的制备<sup>[20, 30-31]</sup>, 并不适用于 PIP 工艺浸渍剂。另外, PCS 分子结构中硅氢键含量较低且不含不饱和化学键, 增加了改性难度。

胺硼烷络合物是一种易得且经济的硼源, 其中

硼烷吡啶和硼烷三乙胺在室温下均为液态, 而硼烷吡啶本身可以作为 BCN 陶瓷前驱体<sup>[32-33]</sup>, 并能通过硼氢加成反应自交联, 适用于向聚合物衍生 SiC 陶瓷基体中引入含硼结构。本研究使用硼烷吡啶或硼烷三乙胺作为硼源, 与 PCS 二甲苯溶液复配, 制备得到硼改性 PCS 溶液。随后, 以其作为 PIP 工艺浸渍剂, 以国产近化学计量比 SiC 纤维作为增强相, 制备了不同基体硼改性 SiC/PyC/SiC 复合材料。对比了基体硼改性前后 SiC/PyC/SiC 复合材料的物理和力学性能, 探讨了基体硼改性策略对该复合材料力学性能的影响, 为高性能 SiC/SiC 复合材料热端部件的研制提供参考。

## 1 实验方法

### 1.1 硼改性聚碳硅烷前驱体的制备

研究使用的材料包括固态 PCS(数均分子量  $M_n=1159$ , 重均分子量  $M_w=3153$ )、硼烷吡啶络合物( $\text{BH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , 95%) 和 硼 烷 三 乙 胺 络 合 物( $\text{BH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ , 97%), 均购自安徽泽升科技有限公司; 近化学计量比连续 SiC 纤维(Cansas 3301,  $\phi 12 \mu\text{m}$ ) 购自福建建立亚新材料有限公司。首先, 配制质量分数 50% 的 PCS 二甲苯溶液, 然后向该溶液中加入适量的硼烷吡啶或硼烷三乙胺, 充分搅拌直至混合溶液变得清澈透明。按质量比 1 : 10 : 10, 将硼烷吡啶、PCS 和二甲苯混合得到的前驱体溶液标记为 BP-1; 按质量比 1 : 1 : 10 : 10, 将硼烷吡啶、硼烷三乙胺、PCS 和二甲苯混合得到的前驱体溶液标记为 BP-2。

### 1.2 SiC/SiC 复合材料的制备

选用尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm 的二维平纹 SiC 纤维织物作为预制体。表 1 列出了所制备复合材料的编号及所用浸渍剂的类型。首先, 采用化

学气相渗透(CVI)工艺处理 SiC 纤维预制体,以丙烷作为碳源,沉积 PyC 界面层。随后,在真空条件下,分别用不同的前驱体浸渍溶液浸渍预制体,浸渍后的 SiC 预制体在 1200 °C/N<sub>2</sub> 气氛中裂解 60 min,经过 12 次循环浸渍-裂解,最终制备得到 SiC/SiC 复合材料(图 1)。最后,将所制备的复合材料加工成测试样品,并在样品表面通过 CVD 工艺制备 SiC 涂层。

1.3 前驱体及其衍生陶瓷的表征

本研究在高温管式炉中对前驱体进行裂解并表征其陶瓷产率,升温速率 5 °C/min。首先在 110 °C 保温 2 h,然后在 1200 °C/N<sub>2</sub> 气氛中裂解 60 min。对于所得衍生陶瓷,使用 X 射线衍射(XRD)技术表征其物相结构,通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定其硅和硼元素含量,使用 LECO CS744 碳硫分析仪测定其碳元素含量,使用 LECO ONH836 氧氮氢分析仪测定其氧和氮元素含量。

1.4 SiC/SiC 复合材料的表征

SiC/SiC 复合材料的断口形貌使用扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 450 FEG)进行表征,样品测试前进行喷金处理。弯曲强度和弯曲模量分别按照

《GB/T 6569 精细陶瓷抗弯强度试验方法》和《GB/T 10700 精细陶瓷弯曲弹性模量试验方法》进行测试,断裂韧性按照《GB/T 23806 精细陶瓷断裂韧性试验方法 单边预裂纹梁法(SEPB)》进行测试。测试设备为 MTS C45.105 型微机控制电子万能试验机,加载速率为 0.5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 硼改性聚碳硅烷及其衍生陶瓷的理化性质

陶瓷产率是前驱体作为 PIP 工艺浸渍剂的重要参数,直接影响基体的致密化效率。表 2 显示了不同前驱体溶液在管式炉中裂解得到的陶瓷产率(不包括二甲苯)。从表中可以看出,单独使用 PCS 的陶瓷产率为 68%,而单独使用硼烷吡啶的陶瓷产率为 49%(表 2, 编号 1 和 4)。当 10%硼烷吡啶与 PCS 溶液复配时,整体陶瓷产率提高到 79%(表 2, 编号 2)。这说明在裂解过程中,PCS 及硼烷吡啶交联网络的形成具有相互促进的作用。前者的 Si-H 键在加热条件下可与后者的-CH=CH-键发生硅氢加成反应,两者的交联网络可相互嵌入(图 2),这有利于提高含硼自愈单元引入的均匀性。另一方面,当 10%硼烷吡啶与二甲苯溶液复配时,其陶瓷产率从 49%下降到 18%(表 2, 编号 4 和 5),这主要是由于二甲苯的加入降低了硼烷吡啶的浓度,不利于硼烷-吡啶三维交联网络的形成。而 PCS 和硼烷吡啶体系整体陶瓷产率的提升,得益于硼氢化反应中硼烷吡啶自交联的温度为 110 °C<sup>[32-34]</sup>,该温度远低于 PCS 开始失重的温度<sup>[13]</sup>,因此减少了 PCS 低聚物在裂解过程中的逸出。

另一方面,当引入的硼烷吡啶超过 10%时,PCS/硼烷吡啶混合物开始出现分层。这主要是引入硼烷吡啶增加了溶液的极性,导致 PCS 的溶解度降低。为了进一步增大硼引入量,本研究采用硼烷三乙胺作为第二硼源,所制备的 BP-2 前驱体的陶瓷产率可以达到 81%(表 2, 编号 3)。硼烷三乙胺单独热处理时仅会蒸发,不会形成可热解转化为陶瓷的聚合物<sup>[34]</sup>。因此,BP-2 体系的高陶瓷产率说明部分硼烷三乙胺未直接挥发,而是通过硼氢化反应参与了硼烷-吡啶交联网络的形成(图 2)。

本研究分析比较了硼烷吡啶、BP-1、BP-2 以及 PCS 在 1200 °C 衍生陶瓷的 XRD 谱图(图 3)。结果显示,硼烷吡啶衍生陶瓷的 XRD 谱图中共有两个宽峰,分别位于 2θ=24.4°和 43.1°附近,这主要对应于 BCN 化合物的特征峰<sup>[35]</sup>。而 BP-1、BP-2 和 PCS

表 1 SiC/SiC 复合材料编号及其浸渍剂类型  
Table 1 SiC/SiC composite numbers and their impregnating agent types

| Entry | Impregnating agent type | Composite label |
|-------|-------------------------|-----------------|
| 1     | PCS 50% xylene solution | C0              |
| 2     | BP-1 solution           | C1              |
| 3     | BP-2 solution           | C2              |

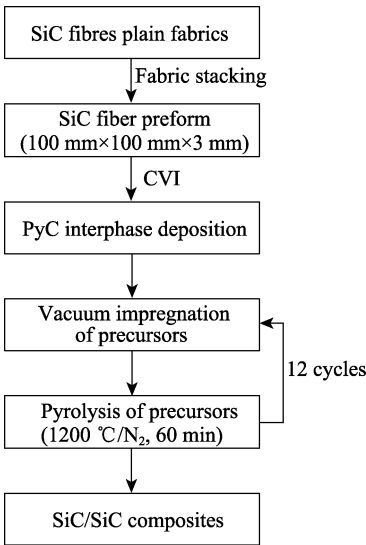


图 1 SiC/SiC 复合材料制备流程图  
Fig. 1 Flow chart of SiC/SiC composite preparation

表 2 陶瓷前驱体类型及其管式炉裂解转化陶瓷产率

| Table 2 Types of ceramic precursor and their tube furnace ceramic yields |                                     |                 |
|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| Entry                                                                    | Precursor type                      | Ceramic yield/% |
| 1                                                                        | PCS 50% xylene solution             | 68              |
| 2                                                                        | BP-1 solution                       | 79              |
| 3                                                                        | BP-2 solution                       | 81              |
| 4                                                                        | Borane pyridine                     | 49              |
| 5                                                                        | Borane pyridine 10% xylene solution | 18              |

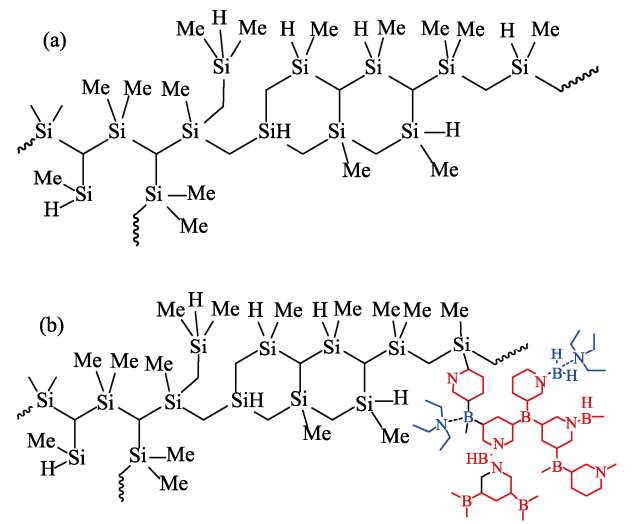


图 2 典型 PCS 分子结构(a)及其与硼烷吡啶、硼烷三乙胺可能的交联网络示意图(b)  
Fig. 2 Typical PCS molecular structure (a) and its possible crosslinked network with borane pyridine and borane triethylamine (b)

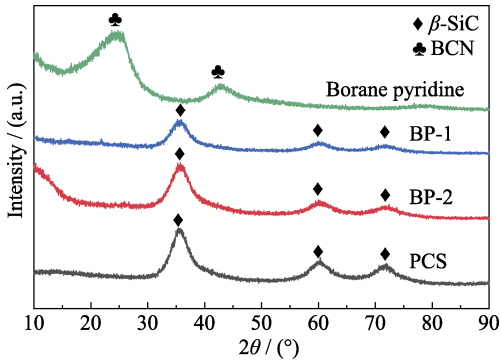


图 3 硼烷吡啶、PCS、BP-1 和 BP-2 衍生陶瓷的 XRD 谱图  
Fig. 3 XRD patterns of borane pyridine, PCS, BP-1 and BP-2 derived ceramics

的 XRD 谱图相似, 均在  $2\theta=36.0^\circ$  (111)、 $60.0^\circ$  (220) 和  $72.0^\circ$  (311) 处出现明显特征峰, 表明这三种衍生陶瓷主要为  $\beta$ -SiC 结构<sup>[36]</sup>。其中, BP-1、BP-2 衍生陶瓷未出现明显的 BCN 化合物峰, 这主要是因为 BCN 陶瓷的引入量相对较少。此外, 这些样品的 XRD 谱峰均较宽, 说明三种衍生陶瓷均呈半结晶

状态。如表 3 所示, 通过分析 BP-1、BP-2 以及 PCS 裂解产物中的元素含量发现, 硼烷吡啶和硼烷三乙胺等作为硼源引入, 可以有效增加衍生 SiC 陶瓷中的硼异质元素含量。其中, BP-1 和 BP-2 前驱体衍生陶瓷中的硼元素质量分数分别为 1.7% 和 2.2%(表 3, 号 2 和 3)。这说明与单独使用硼烷吡啶相比, 引入硼烷三乙胺可进一步提高衍生 SiC 陶瓷中硼元素的含量。

2.2 基体硼改性 SiC/SiC 复合材料的制备

本研究分别以硼改性 PCS 溶液 BP-1、BP-2 和 PCS 二甲苯溶液作为 PIP 工艺的浸渍剂, 以国产近化学计量比 SiC 纤维作为增强相, 分别制备了 SiC/SiC 复合材料。图 4 为制备过程的增重曲线, 与使用 PCS 二甲苯溶液相比, 采用硼改性 PCS 溶液 BP-1、BP-2 作为浸渍剂时, 基体增重率略有提高, 这主要得益于 BP-1、BP-2 前驱体比 PCS 具有更高的陶瓷产率(表 2)。

表 4 列出了基体改性前后 SiC/SiC 复合材料 C0、C1 和 C2 的表观密度、显气孔率。改性后复合材料 C1 和 C2 的表观密度分别为 2.35、2.38 g/cm<sup>3</sup>(表 4, 编号 2 和 3), 而未改性复合材料 C0 的表观密度为 2.37 g/cm<sup>3</sup>(表 4, 编号 1), 三者相近, 表明所采用的基体硼改性策略对密度影响不大。此外, 各样品的显气孔率相差不大, C0、C1 和 C2 分别为 7.80%、8.40% 和 6.27%(表 4, 编号 1~3)。如图 5 所示, 复合材料

表 3 陶瓷前驱体类型及其衍生陶瓷元素含量(质量分数)  
Table 3 Types of ceramic precursor and element contents (in mass) of derived ceramic

| Entry | Precursor type | O/% | C/%  | Si/% | B/% | N/% |
|-------|----------------|-----|------|------|-----|-----|
| 1     | PCS            | 1.1 | 39.9 | 59.0 | 0   | 0   |
| 2     | BP-1           | 1.5 | 42.1 | 53.3 | 1.7 | 1.4 |
| 3     | BP-2           | 1.2 | 32.8 | 61.0 | 2.2 | 2.8 |

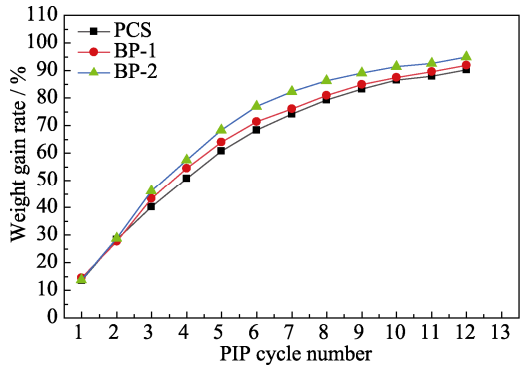


图 4 PCS、BP-1 和 BP-2 制备 SiC/SiC 复合材料过程中的增重率  
Fig. 4 Weight gain rates during the preparation of SiC/SiC composites using PCS, BP-1 and BP-2

表 4 SiC/SiC 复合材料的表观密度及显气孔率  
Table 4 Apparent density and porosity of SiC/SiC composites

| Entry | SiC/SiC composite | Density/(g·cm <sup>-3</sup> ) | Porosity/% |
|-------|-------------------|-------------------------------|------------|
| 1     | C0                | 2.37±0.01                     | 7.80±0.72  |
| 2     | C1                | 2.35±0.02                     | 8.40±1.02  |
| 3     | C2                | 2.38±0.03                     | 6.27±0.88  |

C0~C2 的纤维直径均在 11~12 μm 范围内, PyC 界面层厚度在 0.26~0.32 μm 范围内, 这反映了本研究 SiC/SiC 复合材料制备工艺参数的一致性。

2.3 基体硼改性 SiC/SiC 复合材料的力学性能

本研究分析对比了基体改性前后 SiC/SiC 复合材料的室温弯曲强度、弯曲模量以及断裂韧性等力学性能。图 6 展示了 C0~C2 复材的弯曲应力-应变曲线, 当外部弯曲载荷达到最大时, 三类复合材料的应力-位移曲线均呈阶梯型逐次下降, 显示出伪塑性特征。与 C0 和 C1 复材相比, C2 复材的弯曲应力-应变曲线离散性较大, 各样品的弯曲强度和断裂应变差异明显。未改性 C0 复材的平均弯曲强度为 643 MPa, 改性后 C1 复材的平均弯曲强度为 658 MPa, 者相近, 但后者离散性更小(图 7(a))。该结果表明, BP-1 作为基体浸渍剂用于制备基体改性 SiC/SiC 复合材料, 表现出良好的工艺适应性。而 C2 复材的平

均弯曲强度为 525 MPa, 明显低于 C0 和 C1, 且其离散系数达到 19.3%(图 7(a))。该结果可能是由于 BP-2 前驱体引入的硼烷三乙胺沸点低, 无法在加热条件下自交联形成聚合物, 易在裂解过程中挥发和分解<sup>[34]</sup>。这些物相变化导致其分布不均, 降低了含硼结构的均匀性, 进而影响材料的力学稳定性。这一结果表明, BP-2 前驱体体系的 PIP 工艺适应性不及 PCS 及 BP-1 前驱体体系。

未改性复材 C0 的平均弯曲模量为 116 GPa, 而基体硼改性复材 C1 和 C2 的平均弯曲模量均为 132 GPa。这表明研究采用的基体硼改性策略对于 SiC/PyC/SiC 复合材料弯曲模量具有提升作用, 引入硼异质元素促进了衍生 SiC 陶瓷的烧结, 提高了其弯曲模量<sup>[21, 24-25, 30]</sup>。此外, 对基体改性前后 SiC/SiC 复合材料的断裂韧性进行了分析, 结果显示 C0、C1 及 C2 复合材料的断裂韧性分别为 27.6、27.2 和 28.3 MPa·m<sup>0.5</sup>, 三者相近, 说明研究使用的基体硼改性策略对于 SiC/PyC/SiC 复合材料的增韧效果有限。C0、C1 及 C2 复合材料的断口形貌如图 8 所示, 均显示明显的纤维拔出现象, 但是 C2 复材断口存在较多的短纤维拔出区域, 表明 C2 复材的性能均匀性和稳定性低于 C0 和 C1 复材。因此, 仅采用硼烷吡啶作为硼源的 BP-1 改性 PCS 溶液更适用于制备基体硼改性 SiC/SiC 复合材料。

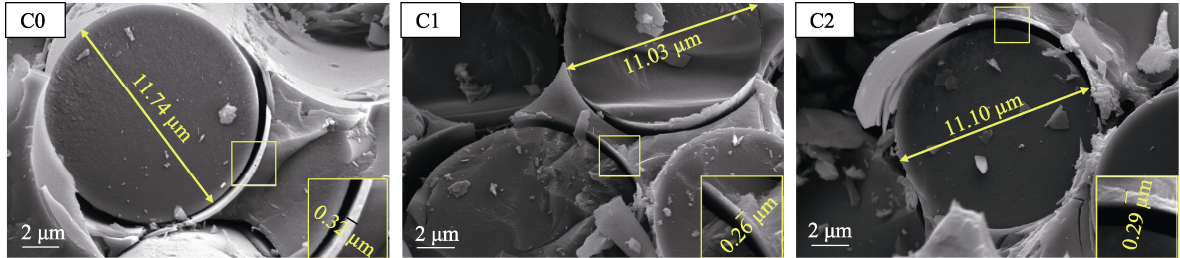


图 5 SiC/SiC 复合材料 C0~C2 断口纤维直径及 PyC 界面层厚度  
Fig. 5 Fiber diameter and PyC interphase thickness of SiC/SiC composites C0~C2

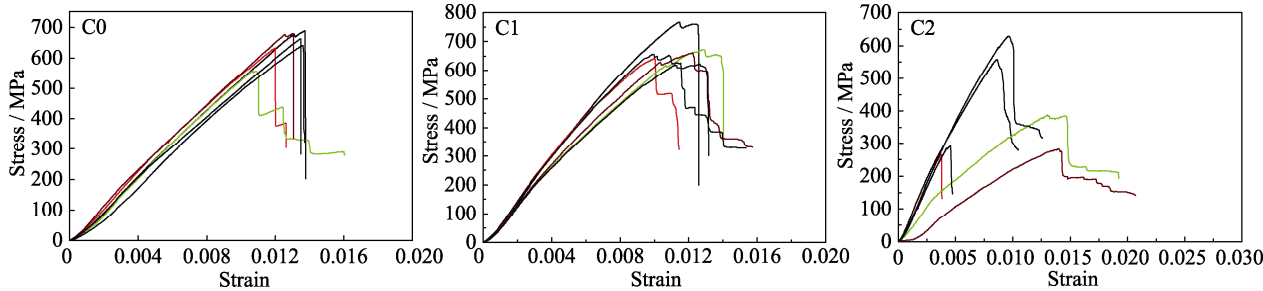


图 6 SiC/SiC 复合材料 C0~C2 室温弯曲应力-应变曲线  
Fig. 6 Flexural stress-strain curves of SiC/SiC composites C0~C2 at room temperature

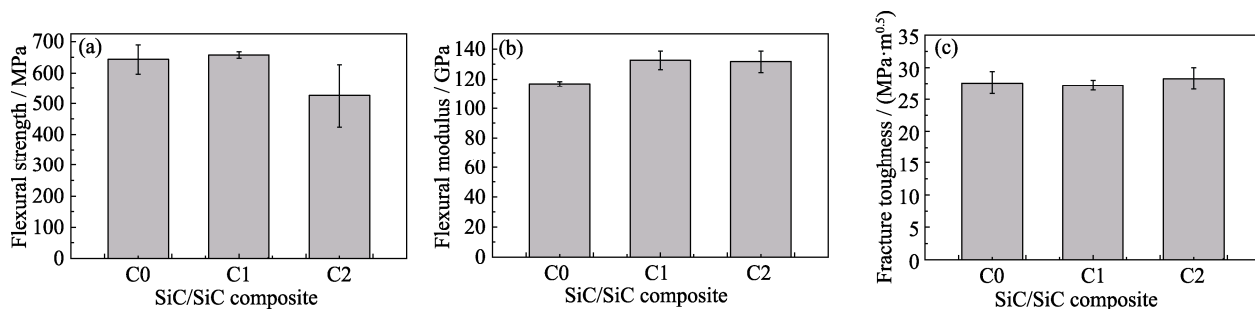


图7 SiC/SiC 复合材料 C0~C2 的室温弯曲强度(a)、弯曲模量(b)及断裂韧性(c)

Fig. 7 (a) Flexural strength, (b) flexural modulus and (c) fracture toughness of SiC/SiC composites C0–C2 at room temperature

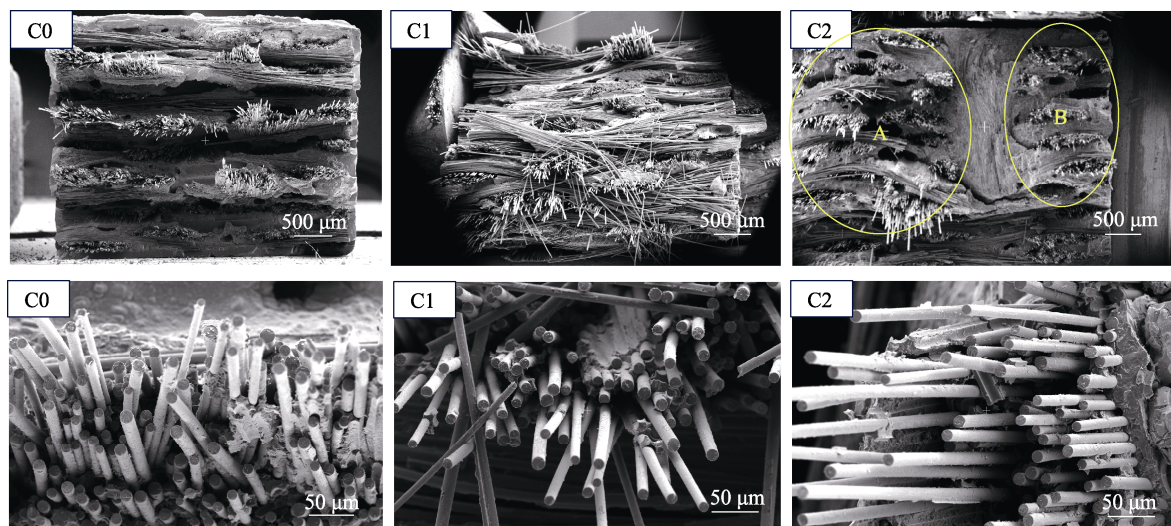


图8 SiC/SiC 复合材料 C0~C2 的断口形貌

Fig. 8 Fracture morphologies of SiC/SiC composites C0–C2

### 3 结论

本研究采用硼烷吡啶及硼烷三乙胺作为硼源,与固态 PCS 溶液进行复配,分别制备了 BP-1 和 BP-2 两种硼改性 PCS 溶液,并以其作为 PIP 工艺浸渍剂,制备了不同基体硼改性 SiC/PyC/SiC 复合材料,研究了硼改性 PBS 衍生陶瓷的理化性质,以及基体硼改性前后 SiC/PyC/SiC 复合材料的物理及力学性能。

(1) 适量硼烷吡啶及硼烷三乙胺作为硼源加入固态 PCS 溶液中,可在衍生陶瓷中有效引入硼异质元素,陶瓷产率相比固态 PCS 均有明显提升,其衍生陶瓷仍主要呈半结晶  $\beta$ -SiC 结构。

(2) 相比未改性 SiC/PyC/SiC 复合材料 C0,基体硼改性 SiC/PyC/SiC 复合材料 C1 和 C2 的弯曲模量明显增加,均达到 132 GPa,这是由于引入的硼异质元素促进了固态 PCS 衍生 SiC 陶瓷的烧结,提升了衍生陶瓷基体的弯曲模量。另外,基体改性前后复合材料均具有良好的韧性。

(3) 与基体改性复材 C2 相比,单独使用硼烷吡啶

作为硼源的基体改性复材 C1 的弯曲强度更高,且离散系数更低,与未改性复材 C0 的弯曲强度相近。单独采用硼烷吡啶作为硼源的改策策略,可为基体硼改性 SiC/SiC 复合材料的制备工艺提供一定参考,而引入含硼自愈单元对材料高温抗氧化性能的影响仍在进一步研究中。

### 参考文献:

- [1] 成来飞. 陶瓷基复合材料强韧化与应用基础. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [2] 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. 航空制造技术, 2017(15): 76.
- [3] 张立同. 纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料: 模拟、表征与设计. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [4] NASLAIN R R. SiC-matrix composites: nonbrittle ceramics for thermo-structural application. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2005, 2(2): 75.
- [5] DARZENS S, FARIZY G, VICENS J, *et al.* High temperature ceramic matrix composites. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2001: 211–217.
- [6] KOTANI M, KOHYAMA A, OKAMURA K, *et al.* Fabrication of high performance SiC/SiC composite by polymer impregnation

- and pyrolysis method//USTUNDAG E, FISCHMAN G. 23rd Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 1999: 309–316.
- [7] GOUJARD S R, VANDENBULCKE L, REY J, *et al.* Process for the manufacture of a refractory composite material protected against corrosion: US5246736A. 1993-09-21.
- [8] LAMOUREUX F, BERTRAND S, PAILLER R, *et al.* A multilayer ceramic matrix for oxidation resistant carbon fibers-reinforced CMCs. *Key Engineering Materials*, 1999, **164/165**: 365.
- [9] LAMOUREUX F, BERTRAND S, PAILLER R, *et al.* Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites. *Composites Science and Technology*, 1999, **59(7)**: 1073.
- [10] RUGGLES-WRENN M B, POPE M T, ZENS T W. Creep behavior in interlaminar shear of a Hi-NicalonTM/SiC-B<sub>4</sub>C composite at 1200 °C in air and in steam. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, **610**: 279.
- [11] 张立同, 成来飞, 徐永东, 等. 自愈合碳化硅陶瓷基复合材料研究及应用进展. *航空材料学报*, 2006, **26(3)**: 226.
- [12] CHEN M, QIU H, ZHANG Q, *et al.* Influence of precursor concentration on the densification efficiency and properties of SiC/SiC composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, **19(6)**: 3238.
- [13] CHEN Y, CHEN M, XIE W, *et al.* Influence of polycarbosilane composition on the properties of SiC/SiC composite fabricated by precursor infiltration and pyrolysis process. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2024, **21(5)**: 3237.
- [14] HU J, LIU C, YE F, *et al.* A review on high-performance SiC<sub>f</sub>/SiC composites prepared by PIP process. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, **33**: 7216.
- [15] SONG C, YE F, CHENG L, *et al.* Long-term ceramic matrix composite for aeroengine. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11(9)**: 1343.
- [16] 张立同, 成来飞. 自愈合陶瓷基复合材料制备与应用基础. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [17] LUAN X, XU X, ZOU Y, *et al.* Wet oxidation behavior of SiC/(SiC-SiBCN)<sub>x</sub> composites prepared by CVI combined with PIOP process. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(10)**: 6239.
- [18] CHEN M, QIU H, XIE W, *et al.* Influence of precursor composition on oxidation behavior of SiBCN multiphase ceramic and oxidation resistance of SiC/SiBCN composites. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2022, **58(2)**: 575.
- [19] LUAN X, XU X, WANG L, *et al.* Self-healing enhancing tensile creep of 2D-satin weave SiC/(SiC-SiBCN)<sub>x</sub> composites in wet oxygen environment. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(10)**: 3509.
- [20] CAO F, LI X D, RYU J H, *et al.* Modification of polycarbosilane by polyborazine as a precursor for oxygen-free SiC fibers. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, **13(8)**: 1914.
- [21] PUERTA A R, REMSEN E E, BRADLEY M G, *et al.* Synthesis and ceramic conversion reactions of 9-BBN-modified allylhydridopolycarbosilane: a new single-source precursor to boron-modified silicon carbide. *Chemistry of Materials*, 2003, **15(2)**: 478.
- [22] YU Z, HUANG M, FANG Y, *et al.* Modification of a liquid polycarbosilane with 9-BBN as a high-ceramic-yield precursor for SiC. *Reactive and Functional Polymers*, 2010, **70(6)**: 334.
- [23] VIARD A, FONBLANC D, LOPEZ-FERBER D, *et al.* Polymer derived Si-B-C-N ceramics: 30 years of research. *Advanced Engineering Materials*, 2018, **20(10)**: 1800360.
- [24] ANAND R, MADHAVI V, LU K. Effect of boron on phase, nanostructure, and thermal stability of polycarbosilane-derived SiC ceramics. *Ceramics International*, 2024, **50(24)**: 53701.
- [25] BALESTRAT M, DIZ ACOSTA E, HANZEL O, *et al.* Additive-free low temperature sintering of amorphous SiBC powders derived from boron-modified polycarbosilanes: toward the design of SiC with tunable mechanical, electrical and thermal properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(7)**: 2604.
- [26] 陶孟, 胡继东, 俸翔, 等. 一种硼改性聚碳硅烷树脂及其制备方法: CN109438712B. 2021-06-11.
- [27] 莫高明, 宋育杰, 陈海俊, 等. 一种液态可固化含硼聚碳硅烷及其制备方法: CN110698678A. 2020-01-17.
- [28] 裴亚星. 单源聚合物先驱体法制备 SiC 基超高温纳米复相陶瓷. 厦门: 厦门大学硕士学位论文, 2017.
- [29] YU Z, FANG Y, HUANG M, *et al.* Preparation of a liquid boron-modified polycarbosilane and its ceramic conversion to dense SiC ceramics. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, **22(12)**: 2409.
- [30] 邵长伟, 王军, 王浩, 等. 一种含硼碳化硅纤维的制备方法: CN104790068A. 2015-07-22.
- [31] 董志军, 余汉青, 李轩科, 等. 一种硼掺杂碳化硅纤维及其制备方法: CN108315837A. 2018-07-24.
- [32] BILL J, RIEDEL R. Boron carbide nitride derived from amine-boranes. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1992, **271**: 839.
- [33] RIEDEL R, BILL J, PASSING G. A novel carbon material derived from pyridine-borane. *Advanced Materials*, 1991, **3(11)**: 551.
- [34] BILL J, FRIESS M, RIEDEL R. Conversion of amine-boranes to boron carbide nitride. *European journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 1992, **29**: 195.
- [35] 王天一. BCN 陶瓷制备工艺优化及微结构调控研究. 天津: 河北工业大学硕士学位论文, 2023.
- [36] HE L, ZHANG Z, YANG X, *et al.* Liquid polycarbosilanes: synthesis and evaluation as precursors for SiC ceramic. *Polymer International*, 2015, **64(8)**: 979.