复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第30卷 第3期 6月 2013年
Vol. 30 No. 3 June 2013

文章编号：1000-3851(2013)03-0125-08

化学气相沉积层状 BC_x/SiC 涂层自愈合机制

张伟华，成来飞*，张立同，刘永胜，杨文彬
（西北工业大学 超高温结构复合材料重点实验室，西安 710072）

摘 要： 采用化学气相沉积法(chemical vapor deposition，CVD)在SiC上制备了 BC_x 涂层，研究了静态空气条件下 BC_x 的氧化行为，并获得 BC_x 氧化的动力学参数，对裂纹的愈合时间进行了预测。采用压痕法，在 BC_x/SiC 层状结构中预制微裂纹，以观察 B_2O_3 玻璃相对裂纹的愈合情况。通过扫描电镜(SEM)对裂纹的愈合情况进行观察，结果表明，理论预测结果与实验验证能够很好地吻合。

关键词： 化学气相沉积；BC_x；涂层；氧化行为；自愈合；机制
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Self-healing mechanics of layered BC_x/SiC coating by CVD method

ZHANG Weihua，CHENG Laifei*，ZHANG Litong，LIU Yongsheng，YANG Wenbin
(National Key Laboratory of Thermostructure Composites Materials，Northwestern Polytechnical University，Xi'an 710072，China)

Abstract： BC_x was prepared on SiC by chemical vapor deposition (CVD) method. Oxidation behavior of BC_x was investigated and the kinetic parameters of BC_x oxidation were obtained under static air. The self-healing time of the cracks pre-prepared in the layered BC_x/SiC structure was predicted. SEM was used to observe the self-healing of the cracks. The results show that the predicted time is in good agreement with the experimental results.

Keywords： CVD；BC_x；coating；oxidation behavior；self-healing；mechanics

连续碳纤维增韧SiC陶瓷复合材料(C/SiC)具有耐高温、低密度、高比强、高比模和抗氧化等优异性能，克服了陶瓷材料脆性大和可靠性差的致命弱点，具有类似金属的断裂行为，对裂纹不敏感，没有灾难性损毁等特点，在航空、航天领域具有广泛的应用[1-5]。但是C/SiC复合材料在制造和使用过程中，由于SiC基体与C纤维的热膨胀系数(CTE)不匹配，导致基体上存在许多微裂纹[6]；而且，C/SiC复合材料的制备过程中不可避免地会残留10%的孔隙[7]。微裂纹和孔隙的存在为氧的扩散提供了通道，使碳纤维容易发生氧化，降低了材料的性能，缩短了其使用寿命，从而限制了C/SiC复合材料在航空发动机上的应用。

C/SiC复合材料在空气中氧化过程机制表明：C/SiC复合材料从室温到1500 ℃的氧化过程中，在700°C时界面碳相和碳纤维的氧化最严重，氧化失重达到最大值[8]。为提高C/SiC复合材料在中低温阶段的抗氧化性能，很多研究者在材料的涂层[9-17]、基体[18-25]、界面[26-28]中引入含B材料，利用氧化生成的 B_2O_3 具有较低的熔点(450 ℃)和良好的流动性，愈合涂层中的裂纹和孔隙，阻止氧化介质进一步向材料内部扩散。

自愈合组元的引入方式有两种：(1)多元弥散自愈合，自愈合组元与SiC组元相互弥散在一起[29-31]，如近期研究的Si-B-C材料[32]，目前多元弥散自愈合只处于探索研究阶段，未见应用公开报道；(2)多元多层自愈合，自愈合组元、SiC及中间的过渡层(界面层)交替叠层构成多元多层微结构，能够对环境介质的入侵形成“层层设防、就地消灭”的防御体系，对此已有较多应用研究报道，实验考核和演示验证的结果均表明多元多层自愈合SiC陶瓷基复合材料完全能够满足高推重比航空发动机高温氧化环境的长寿命要求。

由于多元多层自愈合SiC陶瓷基复合材料

收到初稿日期： 2012-06-11；**收到修改稿日期：** 2012-10-10；**网络出版时间：** 2013-01-11 10:36:00
网络出版地址： http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130111.1036.003.html
基金项目： 高等学校学科创新引智计划(B08040)；国家自然科学基金(51002120；51032006)
通讯作者： 成来飞，教授，博士生导师，研究方向：陶瓷基热结构复合材料 E-mail：chenglf@nwpu.edu.cn

(ceramic matrix composite-multilayer self-healing, CMC-MS)的复杂精细微结构、材料中气孔和裂纹的存在、界面碳相和碳纤维的氧化及不同组元之间的相互作用等因素，使得对 CMC-MS 复合材料自愈合机制的研究存在困难。目前，Martin 和 Rebillat 等[24]、Viricelle 等[25]对 B_4C 的氧化行为进行了研究，但采用在层状 BC_x/SiC 涂层结构中预制微裂纹对自愈合机制进行研究还未见报道。本文作者通过空气条件下 CVD 法制备的 BC_x 氧化行为的研究，获得 BC_x 氧化的动力学参数，采用两元层状 BC_x/SiC 涂层中的预制裂纹对愈合时间进行验证，为研究自愈合复合材料的自愈合机制和复合材料的寿命预测提供理论和实验依据。

1　实验材料及方法

1.1　试样制备

采用粒度为 5 μm 的 SiC 粉为坯体，采用化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)在坯体表面沉积两层 SiC 涂层，作为 SiC 基片。SiC 涂层的制备工艺过程为：选用氩气(Ar)作为稀释气体来控制反应速度，H_2 作为载气，通过鼓泡的方式将三氯甲基硅烷(MTS，CH_3SiCl_3)带入到高温沉积炉中进行反应，H_2 与 MTS 的流量比为 10∶1，沉积温度为 1000 ℃，沉积压力为 5 kPa，沉积时间为 80 h，沉积的涂层厚度约为 50 μm。在沉积过程中发生的主要反应为

$$CH_3SiCl_3(g)+H_2(g)+Ar(g)\xrightarrow{1000\ ℃}SiC(s)+3HCl(g)+H_2(g)+Ar(g) \quad (1)$$

采用化学气相沉积法在 SiC 基片上沉积两层 BC_x，厚度约 30 μm，作为 BC_x 氧化用试样。在 BC_x 涂层的基础上再沉积一层 SiC 涂层制备层状 BC_x/SiC 试样。采用压痕法在 BC_x/SiC 试样表面预制裂纹。CVD 法 BC_x 涂层制备工艺过程：选用 BCl_3 气体为硼源，CH_4 为碳源，H_2 和 Ar 作为载气，将反应气体通入反应炉内进行反应，沉积温度为 900～1100 ℃，沉积时间为 40 h，制备过程中发生的主要反应为

$$BCl_3(g)+xCH_4(g)+\frac{3-4x}{2}H_2(g)+Ar(g)\xrightarrow{900-1100\ ℃}BC_x(s)+3HCl(g)+Ar(g) \quad (2)$$

1.2　氧化试验

采用合肥科晶材料技术有限公司生产的 GSL-1600x 硅钼棒电阻炉进行氧化试验，氧化气氛为静态空气，氧化温度为 700、1000、1200 ℃。对 CVD 法 B_2O_3 挥发速率进行测定，在 BC_x 氧化过程中，分别在 1、3、6、10 h 取出试样，并用电子天平(精度 0.1 mg)进行称重。在 BC_x/SiC 试样氧化过程中，分别在 1、3、6、10 h 取出试样并用扫描电镜对裂纹的愈合情况进行观察。

1.3　分析测试

采用 SMJ-6700 扫描电镜对氧化前后试样的显微结构及 CVD 法制备的 BC_x 厚度进行观察，用能谱仪(EDS)进行元素成分分析。

2　结果与讨论

2.1　BC_x 形貌、能谱及层状 BC_x/SiC 涂层微结构

图 1 为 CVD 法制备的 BC_x 表面形貌及能谱。可以看出，BC_x 涂层表面均匀致密，由均匀的球形颗粒组成，表面为菜花状结构。能谱分析(见图 1 及表 1)结果表明，BC_x 涂层中主要含 B、C 元素，B∶C 原子比接近 3∶1，涂层中含有少量的吸附氧，氧元素质量分数约为 0.5%。

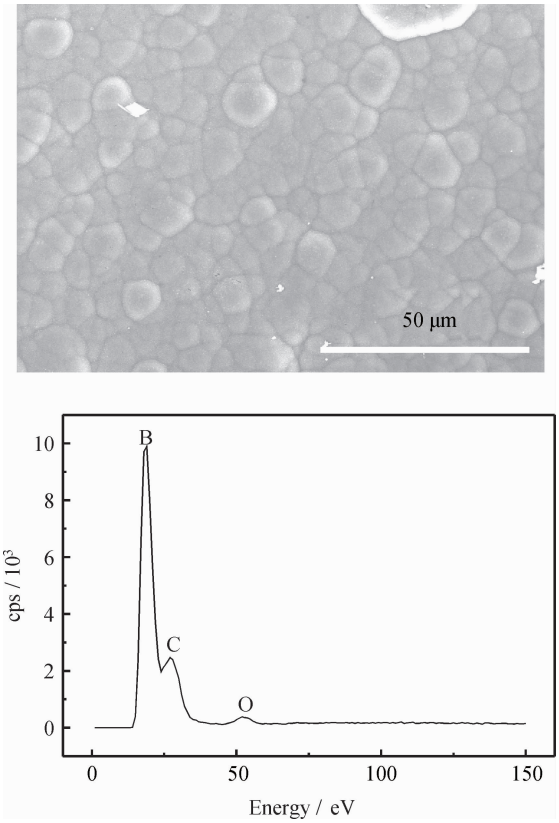


图 1　CVD 法制备的 BC_x 表面形貌及能谱

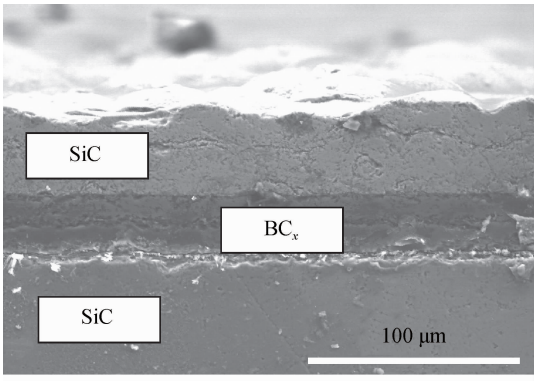
Fig. 1　Surface morphologies and EDS of BC_x by CVD method

表 1　CVD 法制备的 BC_x 的元素组成

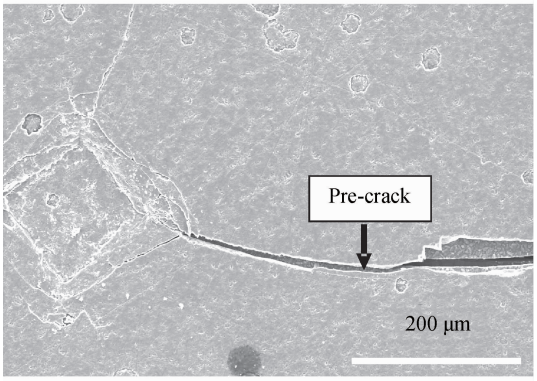
Table 1　Percentage of elements content in BC_x by CVD method

Element	Mass fraction/%	Atom fraction/%
B(K)	73.23	75.34
C(K)	26.23	24.29
O(K)	0.54	0.38

图 2 为层状 BC_x/SiC 结构断口形貌及表面预制裂纹。由图 2(a)可以看出，SiC 和 BC_x 涂层厚度均匀，作为中间层的 BC_x 与内外 SiC 涂层之间结合良好，BC_x 涂层的厚度约为 30 μm，外层 SiC 涂层厚度约为 50 μm。由图 2(b)可以看出，在压痕周围存在不同宽度的裂纹，在图的右侧部位可以看到，裂纹能够同时贯穿 SiC 和 BC_x 涂层。



(a) Cross-section morphology



(b) Pre-cracks in BC_x/SiC coating

图 2　CVD 法制备的层状 BC_x/SiC 结构断口形貌及表面预制裂纹

Fig. 2　Cross-section morphologies and pre-cracks of layered BC_x/SiC by CVD method

2.2　CVD 法制得的 BC_x 氧化行为

图 3 为空气条件下，BC_x 在 700、1000、1200 ℃氧化时，氧化过程质量变化(见图 3(a))、B_2O_3 挥发(见图 3(b))及 BC_x 氧化增重曲线(见图 3(c))，其中图 3(c)通过图 3(a)加上图 3(b)获得。由图

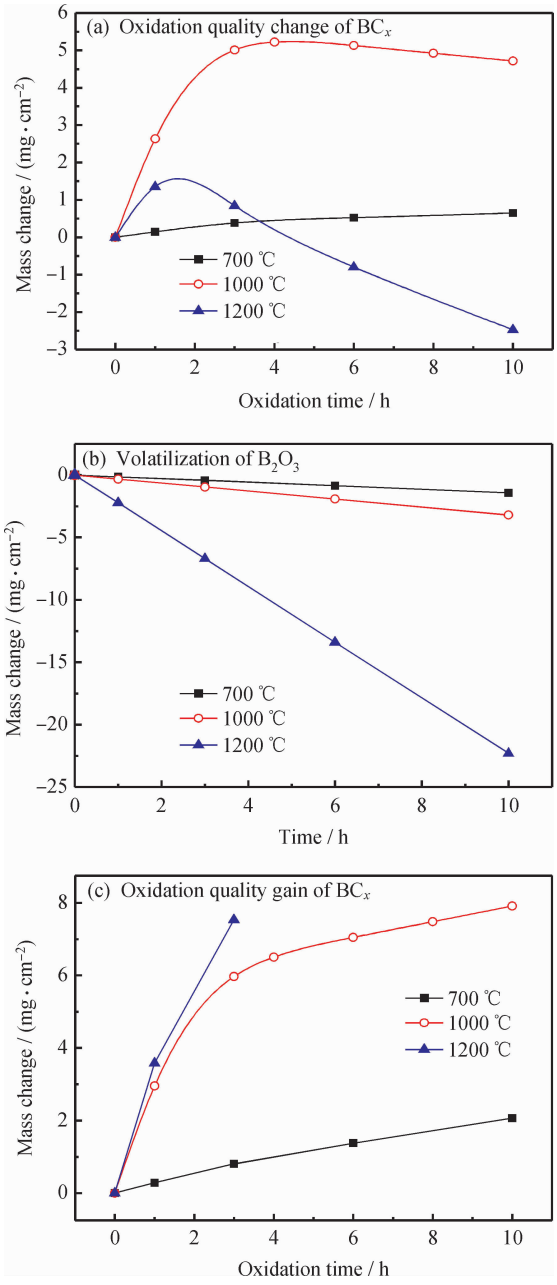


图 3　不同温度下空气中 CVD 法所得 BC_x 氧化质量变化、B_2O_3 挥发及 BC_x 氧化增重曲线

Fig. 3　Quality change, oxidation quality gain of BC_x and volatilization of B_2O_3 at different temperatures under static air by CVD method

3(c)可以看出，BC_x 在 700 ℃氧化时，氧化前 3 h 内，试样质量随氧化时间的延长线性增加，氧化 3～10 h，试样质量继续增加但随氧化时间的延长增加速率减缓。图 4 为空气条件下 BC_x 氧化过程抛物线规律转变曲线。可以看出，BC_x 在 700 ℃氧化 3～10 h，质量变化的平方与氧化时间呈线性关系。BC_x 在 1000 ℃氧化时，在氧化的前 2 h，试样质量随氧化时间的延长线性增加，氧化 2～4 h，质

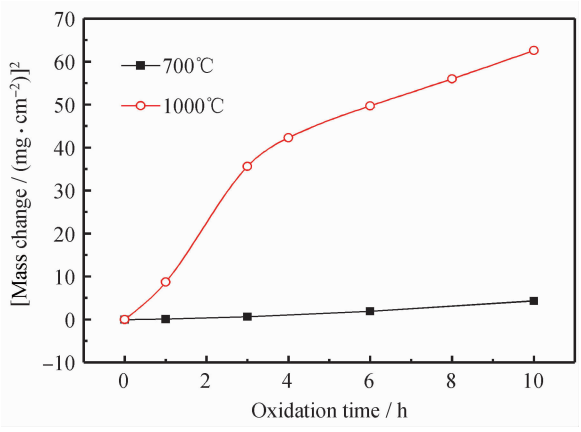


图 4　空气条件下 CVD 法所得 BC_x 氧化过程抛物线规律转变曲线

Fig. 4　Parabolic transformation curves of BC_x oxidized in static air by CVD method

量增加速率减缓，氧化 4～10 h，质量增加速率进一步降低，试样缓慢增重(见图 3(c))；BC_x 在 1000 ℃氧化的 4～10 h，试样质量变化的平方与氧化时间呈线性关系(见图 4)。在 1200 ℃氧化时，氧化前期质量迅速增加，并在氧化 1.5 h 增重达到最大值，之后在质量增加基础上线性失重。

BC_x 在 700 ℃氧化时，氧化 1 h 后，表面生成不连续的氧化层(见图 5(a))，能谱分析结果表明，氧化层中只含有 B 和 O 两种元素(见图 5(d))，此时的氧化层不能完全覆盖试样表面，同时还可以看到未被氧化的 BC_x，氧可以直接与 BC_x 之间发生反应，结合氧化质量变化曲线(见图 3(c))，试样质量随氧化时间延长线性增加，此时 BC_x 的氧化反应速率可以认为是由氧和 BC_x 之间的反应控制。

图 6(a)为 BC_x 氧化 10 h 后的断口形貌。可以看出，BC_x 氧化 10 h 后，表面形成均匀、致密的 B_2O_3 层，可以有效阻止氧向 BC_x 表面扩散，结合 BC_x 氧化过程中抛物线规律转变曲线，质量变化的平方与氧化时间呈线性关系，表明此过程中，BC_x 的氧化反应由扩散控制。通过 SEM 观察，BC_x 在 700 ℃氧化 10 h 后的消耗厚度为 7 μm。

BC_x 在 1000 ℃氧化时，氧化 1 h 后，表面形成凹凸不平的 B_2O_3 层(见图 5(b))，由于形成的 B_2O_3 层较薄，氧较容易通过 B_2O_3 层与 BC_x 发生反应，结合

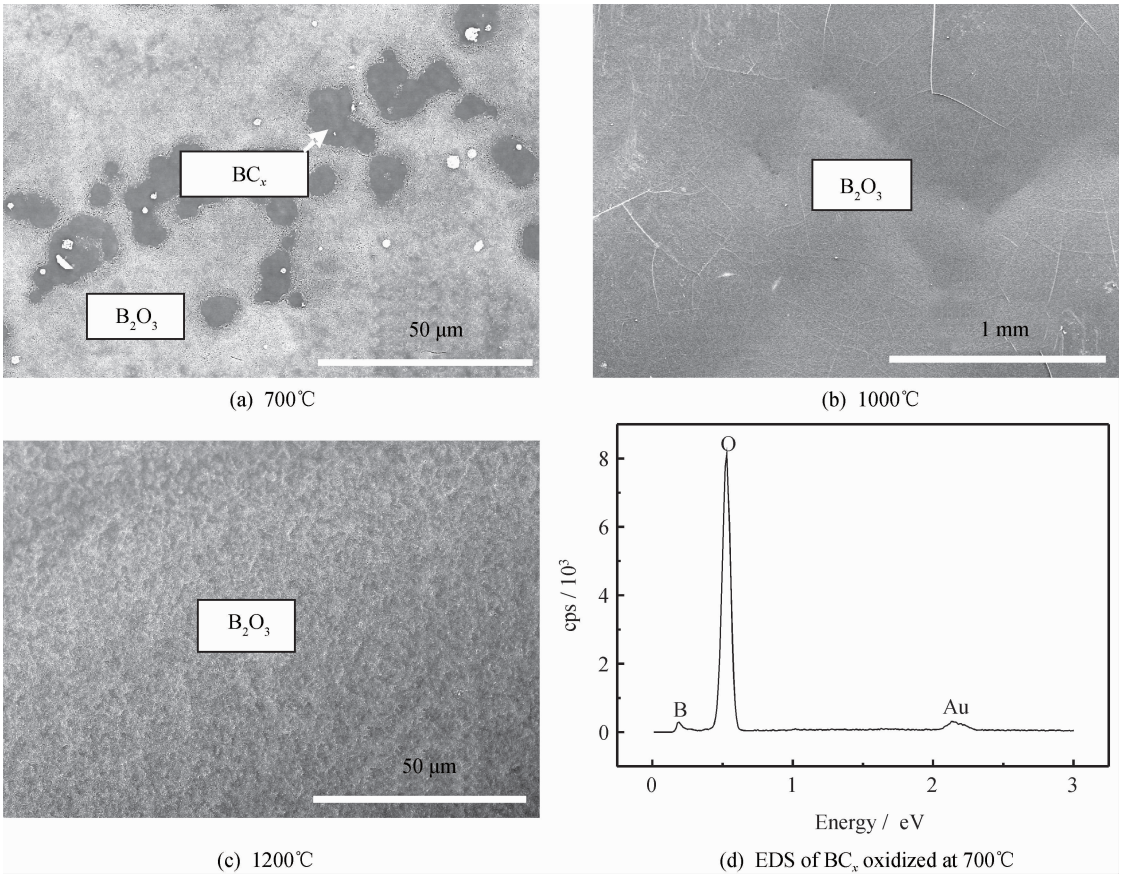


图 5　不同温度下空气中 BC_x 氧化 1 h 表面形貌及氧化物能谱

Fig. 5　Surface morphologies and EDS of BC_x after oxidized for 1 h at different temperatures in static air

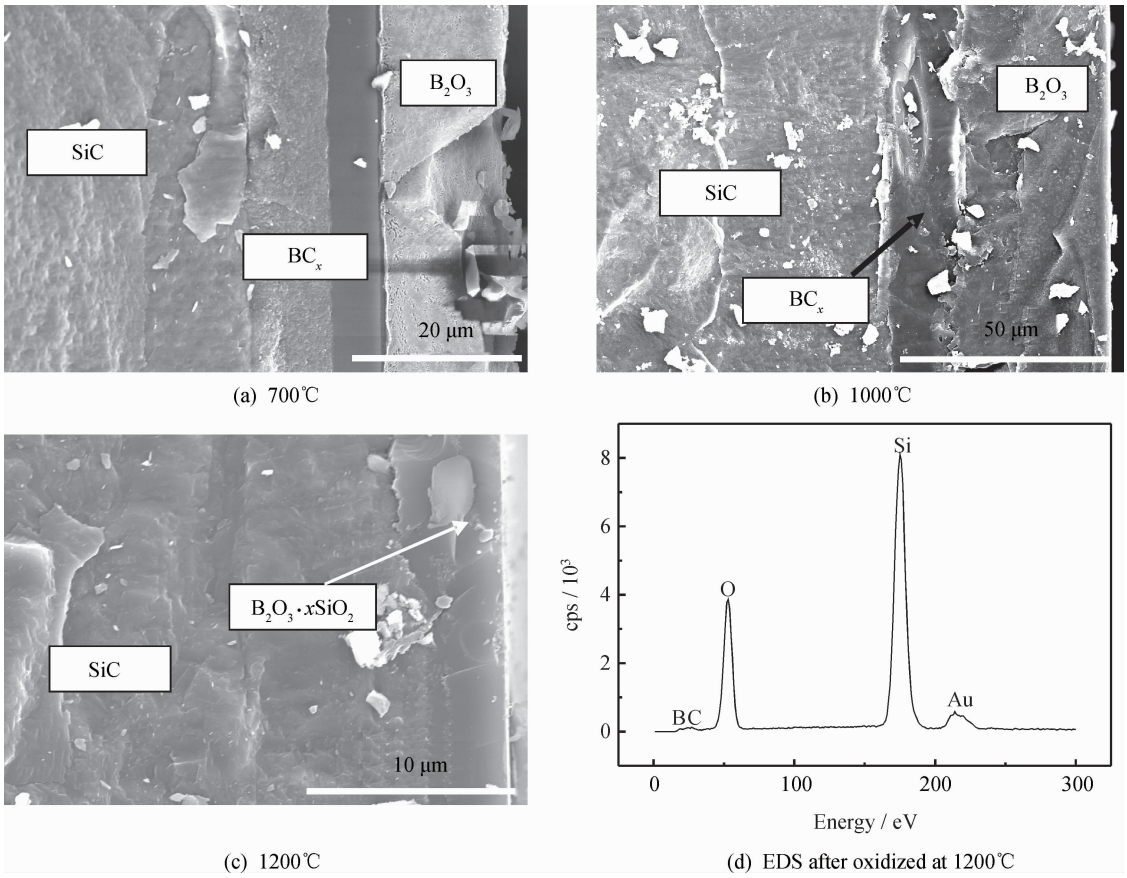


图 6　CVD 法制得的 BC_x 在不同温度下氧化 10 h 后的断口形貌及 1200 ℃氧化后的能谱

Fig. 6　Cross-section morphologies and EDS of BC_x by CVD method oxidized for 10 h at different temperatures

BC_x 氧化过程中质量变化曲线(见图 3(c))，试样质量随氧化时间延长线性增加，此阶段 BC_x 的氧化为由氧与 BC_x 之间的反应速率控制。随氧化时间延长，氧化层厚度进一步增加，反应逐渐由反应控制向扩散控制转变，因此，在氧化的 2～4 h，试样质量增加速率逐渐减缓。BC_x 氧化 10 h 后，表面形成厚度均匀的 B_2O_3 层(见图 6(b))，可以有效阻止氧向 BC_x 表面扩散。结合 BC_x 氧化过程中(4～10 h)，试样质量变化的平方与氧化时间之间满足线性关系，因此，4～10 h，BC_x 的反应属于扩散控制。通过 SEM 观察，BC_x 在 100 ℃氧化 10 h 后消耗厚度为 21 μm。

BC_x 在 1200 ℃氧化 1 h 后，表面生成均匀连续的氧化层(见图 5(c))，氧化前期，试样质量迅速增加，并在 1.5 h，质量增加达到最大值，之后在质量增加的基础上，线性失重。氧化 10 h 后的断口形貌(见图 6(c))表明，BC_x 层消耗殆尽，试样表面形成一层致密的 $B_2O_3 \cdot xSiO_2$ 玻璃层，玻璃层能谱如图 6(d)所示。结合质量变化和断口形貌观察，BC_x 在 1200 ℃氧化时，氧化速率迅速增加，在 1.5 h 时氧化消耗完毕，之后的线性失重是由于 B_2O_3 挥发造成的。

综上所述，静态空气条件下，BC_x 在 700 ℃氧化时，0～3 h，属于反应控制，3～10 h，属于扩散控制，在 1000 ℃氧化时，0～2 h，属于反应控制，2～4 h，由反应和扩散共同控制，4～10 h，由扩散控制；1200 ℃氧化时，氧化速率迅速增加，厚度为 30 μm的 BC_x 涂层，氧化 1.5 h 后消耗殆尽。

通过以上分析，可以获得空气条件下，BC_x 氧化过程中，不同时间段内 BC_x 消耗和 B_2O_3 生成规律(见表 2)。通过 BC_x 氧化过程中抛物线规律转变曲线(见图 4)，可获得扩散控制的抛物线速率常数 K_p，并可通过如下方程，转换成用厚度表示的 K_p'[33]：

$$K_p'(\mu m^2 \cdot h^{-1}) = \frac{K_p(mg^2 \cdot cm^{-4} \cdot h^{-1})}{[\rho(mg \cdot cm^{-3}) \times \alpha]^2} \times 10^8 \quad (3)$$

其中：ρ—密度；α—常数，α =0.55～0.68。

2.3　层状 BC_x/SiC 结构中裂纹自愈合模型

为了减少 BC_x/SiC 结构中裂纹自愈合的影响

表 2　空气条件下 BC_x 消耗和 B_2O_3 生成动力学规律

Table 2　Kinetic laws of BC_x consumption and B_2O_3 formation

Thickness of BC_x consumption and B_2O_3 formation/μm	700 ℃	1000 ℃
BC_x consumption	$y=1.07t$ $(0\leqslant t\leqslant 3)$	$y=3.01t$ $(0\leqslant t\leqslant 2)$
	$y=3.21+0.714(t-3)$ $(t\geqslant 3)$	$y=10.74+1.71(t-4)$ $(t\geqslant 4)$
SEM observation after 10 h	8	21
B_2O_3 formation	$y=3.52\ t$ $(0\leqslant t\leqslant 3)$	$y=9.89\ t$ $(0\leqslant t\leqslant 2)$
	$y=10.56+2.34(t-3)$ $(t\geqslant 3)$	$y=29.5+3.87(t-4)$ $(t\geqslant 4)$

因素，对裂纹愈合过程进行如下假设：(1)在1000 ℃以下，主要发生 BC_x 的氧化，在短时间内不计 SiC 的氧化、B_2O_3 与 SiC 的相互作用；(2)基体裂纹中氧和水蒸汽的分压是常数；(3)裂纹愈合标准：

$d_{B_2O_3}=d_{B_2O_3(\text{formation})}-d_{BC_x(\text{consumption})}-d_{B_2O_3(\text{volatilization})}\geqslant \frac{1}{2}d_{(\text{crack width})}$ 时(d 代表厚度)，裂纹发生愈合。

通过以上假设，层状 BC_x/SiC 涂层中裂纹的自愈合过程，可以用图 7 所示的结构模型表示。

通过模型的建立，再结合 B_2O_3 挥发动力学、BC_x 氧化动力学参数，可以对两元层状 BC_x/SiC 涂层中裂纹的愈合时间进行预测。

2.4　试验验证

对宽度为 6 μm 的裂纹，在空气条件下，700 ℃氧化时，结合裂纹愈合模型、B_2O_3 的挥发动力学数据、BC_x 的氧化动力学数据，经预测，裂纹愈合所需时间为 1.8 h。经 X 射线衍射分析(XRD)，BC_x 氧化后生成的封填相为 B_2O_3(见图 8(c))。试验验证：宽度为 6 μm 的裂纹，氧化 3 h 后用扫描电镜对试样进行观察，结果表明：生成的 B_2O_3 层，在 3 h 内能够实现对裂纹的封填(见图 8(a))。

在 1000 ℃氧化时，结合裂纹愈合模型、BC_x 氧化动力学和 B_2O_3 挥发动力学数据，经预测，宽度为 10 μm 的裂纹的愈合时间为 1.2 h。试验验证：相同条件下，宽度为 10 μm 的裂纹，氧化 3 h 后对试样进行观察，裂纹在 3 h 时内能够实现自愈合，同时表面有大量玻璃相的溢出(见图 8(b))。

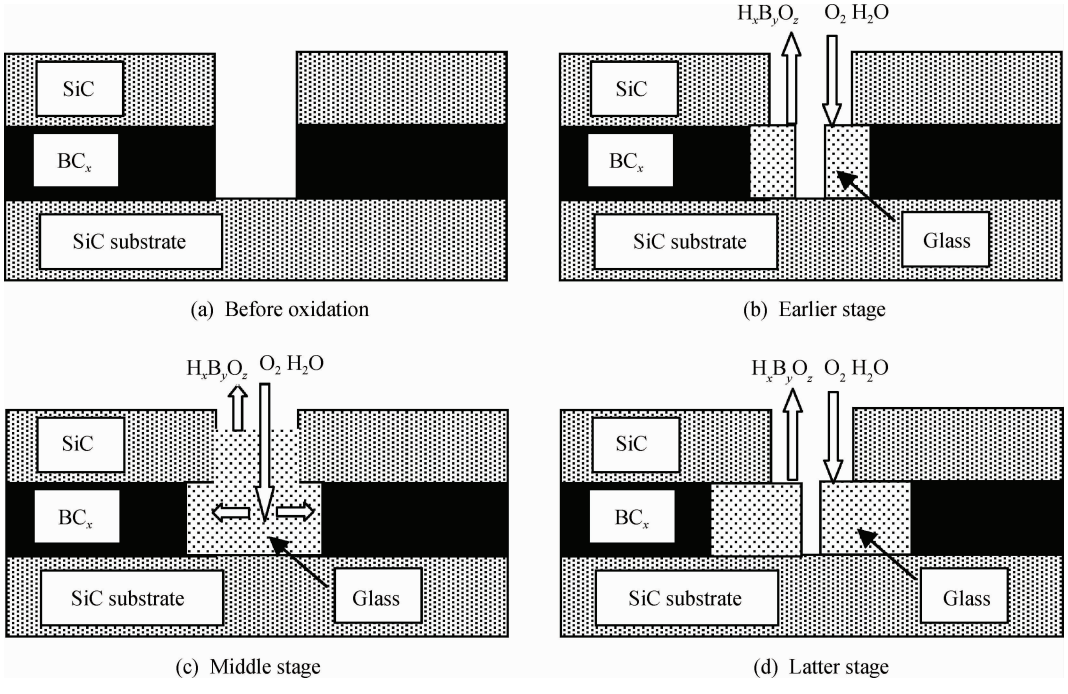


图 7　层状 BC_x/SiC 涂层中裂纹自愈合过程模型

Fig. 7　Structure model of the crack self-healing in layered BC_x/SiC coating

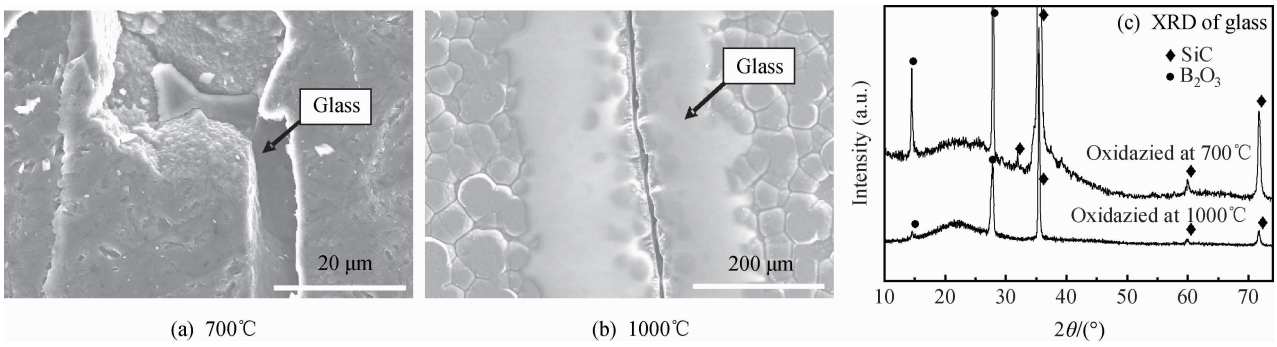


图 8 两元层状 BC_x/SiC 涂层在 700 ℃和 1000 ℃氧化 3 h 后玻璃相对裂纹的封填

Fig. 8 Glass sealing of the cracks after layered BC_x/SiC oxidized at 700 ℃ and 1000 ℃ for 3 h

以上结果表明，通过 BC_x 氧化动力学预测的裂纹愈合时间与试验结果吻合很好。

3 结 论

（1）在 SiC 上采用化学气相沉积法制备的 BC_x 涂层由均匀的球形颗粒组成，表面为菜花状结构。

（2）获得了静态空气条件下，BC_x 氧化过程机制及氧化动力学参数。在 700 ℃氧化时，氧化的前 3 h，由反应控制，3～10 h，氧化反应属于扩散控制。BC_x 在 1000 ℃氧化时，0～2 h，为反应控制，2～4 h 由反应和扩散共同控制，4～10 h，氧化反应由扩散控制。在 1200 ℃时，BC_x 氧化速率迅速增加，厚度为 30 μm 的 BC_x 层 1.5 h 后消耗殆尽。

（3）结合 BC_x 氧化动力学数据、B_2O_3 挥发动力学数据和层状 BC_x/SiC 结构中裂纹愈合模型，对裂纹的愈合时间进行了预测，预测结果与实验结果吻合很好。

参考文献：

[1] 张立同，成来飞. 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨 [J]. 复合材料学报，2007，24(2)：1-6.
Zhang Litong，Cheng Laifei. Discussion on strategies of sustainable development of continuous fiber reinforced ceramic matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(2)：1-6.

[2] Naslain R. Design，preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors：An overview [J]. Composites Science and Technology，2004，64(2)：155-170.

[3] Tamura T，Nakamura T，Takahashi K，et al. Research of CMC application to turbine components [J]. Ishikawajima Harima Engineering Review，2004，44(4)：261-265.

[4] Christin F. A global approach to fiber *n*D architectures and self-sealing matrices：From research to production [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology，2005，2(2)：97-104.

[5] Schmidt S，Beyer S，Knabe H，et al. Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications [J]. Acta Astronautica，2004，55(3)：409-420.

[6] Lamouroux F，Camus G，Thebault J. Kinetics and mechanisms of oxidation of 2D woven C/SiC composites：Ⅰ—Experimental approach [J]. Journal of the American Ceramic Society，1994，77(8)：2049-2057.

[7] Yin X，Cheng L，Zhang L，et al. Microstructure and oxidation resistance of carbon/silicon carbide composites infiltrated with chromium silicide [J]. Materials Science and Engineering A，2000，290(1)：89-94.

[8] Cheng L，Xu Y，Zhang L，et al. Oxidation behavior from room temperature to 1500 ℃ of 3D-C/SiC Composites with different coatings [J]. Journal of the American Ceramic Society，2002，85(4)：989-991.

[9] Uchiyama Y，Araki S，Sano H，et al. Effect of lanthanum compound addition on the lattice parameter of petroleum coke [J]. Carbon，1995，33(3)：333-335.

[10] Isola C，Appendino P，Bosco F，et al. Protective glass coating for carbon-carbon composites [J]. Carbon，1998，36(7/8)：1213-1218.

[11] Schulte-Fischedick J，Schmidt J，Tamme R，et al. Oxidation behaviour of C/C-SiC coated with SiC-B_4C-SiC-cordierite oxidation protection system [J]. Materials Science and Engineering A，2004，386(1/2)：428-434.

[12] Goujard S，Vandenbulcke L，Tawil H. Oxidation behavior of 2D and 3D carbon/carbon thermostructural materials protected by CVD polylayer coatings [J]. Thin Solid Films，1994，252(2)：120-130.

[13] Fergus J W，Worrell W L. Silicon-carbide/boron-containing coatings for the oxidation protection of graphite [J]. Carbon，1995，33(4)：537-543.

[14] Goujard S，Vandenbulcke L，Tawil H. Oxidation tests of carbonaceous composite materials protected by Si B C CVD

coatings [J]. Thin Solid Films, 1994, 245(1/2): 86-97.

[15] 曹　素, 刘永胜, 左新章, 等. 涂敷含硼硅玻璃 SiC 涂层的 C/SiC 复合材料空气氧化行为 [J]. 复合材料学报, 2011, 28(2): 142-148.
Cao Su, Liu Yongsheng, Zuo Xinzhang, et al. Oxidation behaviors of C/SiC composites coated with SiC coatings containing borosilicate glass [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 142-148.

[16] 马国佳, 张华芳, 武洪臣, 等. 硼离子注入对 SiC-C/SiC 复合材料抗氧化性影响 [J]. 复合材料学报, 2005, 25(3): 60-63.
Ma Guojia, Zhang Huafang, Wu Hongchen, et al. Influence of boron ion implantation on the oxidation behavior of SiC-C/SiC composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 25(3): 60-63.

[17] 杨文彬, 张立同, 成来飞, 等. CVD 法制备 B-C 体系材料 [J]. 复合材料学报, 2007, 24(5): 103-108.
Yang Wenbin, Zhang Litong, Cheng Laifei, et al. Preparation of B-C system materials by CVD [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(5): 103-108.

[18] Naslain R, Guette A, Rebillat F, et al. Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(2): 449-456.

[19] Bouillon E, Louchet C, Spriet P, et al. Post engine test characterization of self sealing ceramic matrix composites for nozzle seals in gas turbine engines [J]. Developments in Advanced Ceramics and Composites: Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2005: 207-214.

[20] Darzens S, Vicens J, Chermant J. Microstructure and morphology of SiC_f-SiBC composites [J]. EPJ Applied Physics, 2001, 15(1): 35-48.

[21] Darzens S, Chermant J L, Sangleboeuf J C. Advantages of SiC Hi-Nicalon or NLM 202 fibers in SiC_f-SiBC composites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(7): 1967-1972.

[22] 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]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(4): 2085-2094.

[23] Quemard L, Rebillat F, Guette A, et al. Degradation mechanisms of a SiC fiber reinforced self-sealing matrix composite in simulated combustor environments [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(1): 377-388.

[24] Martin X, Rebillat F, Guette A. Oxidation behavior of a multilayered (Si-B-C) ceramic in a complex atmosphere $N_2/O_2/H_2O$ [C]//U1-High Temperature Corrosion and Materials Chemistry Ⅳ: High Temperature Materials/Corrosion. Paris, France: [s. n.], 2003.

[25] Viricelle J, Goursat P, Bahloul-Hourlier D. Oxidation behaviour of a multi-layered ceramic-matrix composite $(SiC)_f/C/(SiBC)_m$[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(4): 607-614.

[26] Naslain R R. The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1998, 29(9/10): 1145-1155.

[27] Labruquere S, Blanchard H, Pailler R, et al. Enhancement of the oxidation resistance of interfacial area in C/C composites Ⅰ: Oxidation resistance of B-C, Si-B-C and Si-C coated carbon fibres [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(7): 1001-1009.

[28] Rebillat F, Guette A, Espitalier L, et al. Oxidation resistance of SiC/SiC micro and minicomposites with a highly crystallised BN interphase [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1998, 18(13): 1809-1819.

[29] Guo Q, Song J, Liu L, et al. Relationship between oxidation resistance and structure of B4C-SiC/C composites with self-healing properties [J]. Carbon, 1999, 37(1): 33-40.

[30] Kobayashi K, Maeda K, Sano H, et al. Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B4C-SiC powders [J]. Carbon, 1995, 33(4): 397-403.

[31] Ogawa I, Kobayashi K, Nishikawa S. Oxidation resistance of carbon-ceramics composite materials sintered from ground powder mixtures of raw coke and ceramics [J]. Journal of Materials Science, 1988, 23(4): 1363-1367.

[32] Sato K, Morozumi H, Funayama O, et al. Developing interfacial carbon-boron-silicon coatings for silicon nitride-fiber-reinforced composites for improved oxidation resistance [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(7): 1815-1822.

[33] Rebillat F, Martin X, Guette A. Kinetic oxidation laws of boron carbide in dry and wet environments [J]. Proceedings of HTCMC, 2004, 5: 321-326.