

Si(B)CN 陶瓷及其复合材料评价与应用研究现状

刘伟, 谭僖, 曹腊梅

(北京航空材料研究院 先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095)

摘要: 总结了近年来 Si(B)CN 陶瓷及其复合材料评价与应用研究现状。首先介绍了 Si(B)CN 陶瓷及其复合材料的制备, 而后详细综述了 Si(B)CN 陶瓷及其复合材料在力学性能、氧化行为、烧蚀行为、疲劳与蠕变性能、环境性能等方面的性能评价, 并对其应用现状进行了概述。

关键词: 陶瓷基复合材料; Si(B)CN 陶瓷; 氧化行为; 烧蚀行为; 疲劳性能; 蠕变性能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.03.016

中图分类号: TJ04

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2016)03-0098-07

Research Progress in the Evaluation and Application of Si(B)CN Ceramics and Ceramic Matrix Composites

LIU Wei, TAN Xi, CAO La-mei

(Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

ABSTRACT: This paper summarizes the recent research progress in the evaluation and application of Si(B)CN ceramics and ceramic matrix composites. First the preparation of Si(B)CN ceramics and ceramic matrix composites were introduced, and a detailed review about the mechanical properties, oxidation behavior, ablation behavior, fatigue properties, creep properties and environmental performance of the Si(B)CN ceramics and ceramic matrix composites was provided, and then their applications were summarized.

KEY WORDS: ceramic matrix composites; Si(B)CN ceramics; oxidation behavior; ablation behavior; fatigue properties; creep properties

陶瓷基复合材料因具有高比强、高比模、高可靠性、耐高温、耐烧蚀和低密度等优异性能, 具有替代金属及其合金作为新一代高温结构材料的潜力, 各发达国家正在竞相开展研究^[1-2]。国外对陶瓷基复合材料的研究历时 30 年之久, 正在逐步取代高温合金在先进航空发动机上的应用, 并将其列为未来先进商用运输机项目中发动机热端部件的主推材料。与高温合金相比, 陶瓷基复合材料具有

更低的密度(约为 Ni 基高温合金的 30%), 更高的耐温性(>1200 °C)和更低的热膨胀^[3]。这些材料性能的优势带来许多发动机性能方面的受益, 如减少构件对冷却气体的要求、更简单的构件结构设计、减小支撑结构的质量、提升燃油效率、减少释放、更高的叶片工作频率、减少叶片间隙、更高的推重比等^[4]。

陶瓷基复合材料按照成分可分为氧化物类和

收稿日期: 2016-02-22; 修订日期: 2016-03-07

Received: 2016-02-22; Revised: 2016-03-07

作者简介: 刘伟(1982—), 男, 河南周口人, 博士, 工程师, 主要研究方向为超高温陶瓷及其复合材料。

Biography: LIU Wei (1982—), Male, from Zhoukou, Henan, Ph.D., Engineer, Research focus: ultra-high temperature ceramics and ceramic matrix composites.

非氧化物类。后者较前者具有更优异的耐温性能和力学性能，研究更为广泛。在非氧化物陶瓷基复合材料中，SiC 系陶瓷基复合材料受到广泛关注，相关的研究综述报道较多^[5-6]。除 SiC 系陶瓷基复合材料之外，以 SiCN，SiBCN 等陶瓷为基体的陶瓷基复合材料作为一种新型材料，也受到了各国研究者的关注^[7-10]。尤其是关于 Si(B)CN 陶瓷前驱体的合成与陶瓷转化研究较为集中，相关的综述报道较多^[11-14]。目前已报道的关于 Si(B)CN 陶瓷及其复合材料的性能评价及应用研究较为零散，缺乏相关的系统性综述研究。鉴于此，文中对目前 Si(B)CN 陶瓷及其复合材料在评价与应用领域的国内外研究现状进行了综述，以期对后续研究提供指导。

1 Si(B)CN 陶瓷的简介

20 世纪 70 年代，德国的 Verbeek 和 Winter、日本的 Yajima 等分别报道了采用含硅聚合物裂解制备 Si₃N₄ 和 SiC 陶瓷纤维的方法，开启了前驱体转化法制备陶瓷的先河。Si₃N₄ 陶瓷的前驱体主要是聚硅氮烷，当其裂解产物含碳时就变成了 SiCN 陶瓷，聚硅氮烷中引入 B 元素后，其裂解产物就变成了 SiBCN 陶瓷。因此，SiBCN 陶瓷相当于改进型的 SiCN 陶瓷，在这里将其合称为 Si(B)CN 陶瓷。多元复相 Si(B)CN 陶瓷由于其显著的耐高温、抗氧化、抗高温蠕变、抗热震等性能，受到了研究者的广泛关注^[15-17]。另外，Si(B)CN 陶瓷还具有相对较低的密度（1.8~2.5 g/cm³），在追求减重和高安全性的航空航天领域极具竞争力。

2 Si(B)CN 陶瓷及其复合材料的制备

目前，Si(B)CN 陶瓷的制备方法主要为前驱体聚合物转化法。有关 Si(B)CN 陶瓷前驱体的综述报道较多，不再赘述^[11-14]。因此，文中主要从 Si(B)CN 陶瓷及纤维增强 Si(B)CN 陶瓷基复合材料等方面进行概述。

2.1 Si(B)CN 陶瓷

Si(B)CN 陶瓷最显著的性能是耐高温性能，在惰性气氛中可以耐受 2000~2200 ℃ 高温^[18]。Lee 等在 Si(B)CN 基体中添加 SiC 填料，采用聚合物浸渍裂解（PIP）方法制备陶瓷块体。研究表明，该陶

瓷在 Ar 气氛中经过 2000 ℃ 热处理 10 h 后，其弯曲强度、杨氏模量及硬度等相对于室温强度均未出现降低，甚至有所增加，见表 1^[19]。

表 1 Si(B)CN 陶瓷高温老化前后的力学性能
Table 1 The mechanical properties of Si(B)CN ceramic before and after aging at high temperatures

性能	老化前	不同温度下老化 10 h 后		
		1700 ℃	1900 ℃	2000 ℃
弯曲强度 /MPa	333	406	363	356
硬度/GPa	613	570	835	736
杨氏模量 /GPa	146	164	169	159

2.2 纤维增强 Si(B)CN 陶瓷基复合材料

近些年，研究者开始关注以 Si(B)CN 陶瓷为基体的陶瓷基复合材料的研究^[20-22]。目前常用的复合材料基体为 SiC 陶瓷，有研究表明，SiC 基体在相对较低的应力载荷（100~200 MPa）下已经出现微裂纹，当暴露到高温含氧气氛时，氧气很容易渗透到易被氧化的纤维和界面。在 SiC 基体中引入 B 元素时，B 在相对较低的温度（500~1000 ℃）下会形成流动的氧化物相，填充裂纹；在更高温度（1000~1500 ℃）下，富 SiO₂ 相可以起到抗氧化的作用。由此可以预见，Si(B)CN 陶瓷作为陶瓷基复合材料的基体具有很大的应用前景。Lee 等研究采用 PIP 方法制备了 C_f/SiBCN 陶瓷基复合材料，对其性能进行研究表明，其室温弯曲强度为 255 MPa，并能保持强度到 1500 ℃（Ar 气氛），并且高温下依然未呈现明显的脆性断裂。经过 1700~2000 ℃ 高温老化 10 h（Ar 气氛），虽然强度明显下降（70~43 MPa），但依然未发生脆性断裂^[21]。后来，他们改进了工艺，在纤维预制体中预先混入了经过处理的 SiC 填料，结果显著提高了复合材料的高温性能，复合材料在 Ar 气氛中经过 1700 ℃ 处理 10 h 后，其室温强度保持率为 96%，并呈非脆性断裂；在 1400 ℃，100 MPa 的载荷负载 60 h 后，其弯曲蠕变变形仅为 0.25%。这些结果表明，Si(B)CN 复合材料在超高温领域具有很广阔的应用前景^[22]。

哈尔滨工业大学的潘丽君等^[23]采用无机粉末烧结工艺制备了短切碳纤维增强 SiBCN 陶瓷基复合材料，在 1800~2000 ℃ 热压烧结后，其弯曲强度为 30.4~70.5 MPa，断裂韧性为 2.28~2.37 MPa·m^{1/2}。

北京航空材料研究院以 2D 平纹碳纤维布作为增强材料,采用聚合物浸渍裂解(PIP)工艺,通过优化裂解工艺制备出开孔率仅为 4%的高致密 SiBCN 陶瓷基复合材料,室温弯曲强度达到 445 MPa,室温断裂韧性为 $13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。进一步研究其在惰性气氛中的高温稳定性能,结果表明,复合材料在 1400°C 具有较好的稳定性能, 1400°C 处理 10 h 后其弯曲强度和模量保持率均高于 90%^[24]。

3 Si(B)CN 陶瓷及其复合材料的评价

3.1 氧化行为评价

VLCEK J 和 BUTCHEREIT E 等研究结果显示, SiBCN 陶瓷具有优异的抗氧化性能,其氧化速率常数为 $0.059 \mu\text{m}^2/\text{h}$, 低于气相沉积的 SiC ($0.095 \mu\text{m}^2/\text{h}$), 并且样品在 1500°C 空气中氧化 100 h 后质量只增加了 0.2%^[25-26]。H. P. Baldus 等对 SiBCN 陶瓷的抗氧化机理进行了研究,结果表明,其在氧化过程中会形成双层抗氧化层,内层为 BN(O)层,外层为 SiO_2 层。这种双层抗氧化层赋予 SiBCN 陶瓷显著的抗氧化性能,在 $1000\sim 1600^\circ\text{C}$ 之间, SiBN₃C 陶瓷的抗氧化性能较 SiC 和 Si_3N_4 提高 10 倍以上^[27]。为了进一步优化 SiBCN 陶瓷的抗氧化性能,德国达姆施塔特工业大学的 R. Riedel 团队制备了 Hf 改性的 SiBCN 陶瓷,并考察了其在 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ 的氧化性能。研究表明,制备的 SiHfBCN 陶瓷粉体和块体样品均显示出典型的抛物线型氧化行为,具有极低的氧化速率($10^{-9}\sim 10^{-8} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4\cdot\text{h})$)。当温度低于 1300°C 时,表面形成由硼硅酸盐、 SiO_2 、m-和 t-HfO₂ 组成的连续氧化层;更高温度时,由于 B_2O_3 的挥发,连续氧化层被破坏。SiHfBCN 陶瓷块体在 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ 氧化 200 h 后,表面氧化层的厚度仅为 $2\sim 3 \mu\text{m}$,显示出优异的抗氧化性能^[28]。

中国科学院化学研究所的张宗波等^[29]研究了 SiBCN 陶瓷在 1200°C 的氧化性能,结果表明, SiBCN 陶瓷经氧化 10 h 后样品的质量增加只有 0.35%,并且没有裂纹出现。北京航空材料研究院采用高温热失重分析仪和管式炉分别研究了 SiBCN 陶瓷的升温氧化和恒温氧化行为,从室温到 1500°C 的升温氧化行为表明, SiBCN 陶瓷的质量未发生明显变化,与 SiC 和 Si_3N_4 相比,具有更优异的抗氧化性能;在 1500°C 恒温氧化 10 h 后,质

量损失仅为 0.31%,氧化速率为 $-8.58\times 10^{-4} \text{ mg}/\text{cm}^2$,进一步显示出优异的抗氧化性能;SEM 和 EDX 结果表明,在氧化过程中, SiBCN 陶瓷表面形成了一层厚度约为 $15\sim 25 \mu\text{m}$ 的 SiO_2 ,有效地阻止了内部基体被进一步氧化^[24]。哈尔滨工业大学的 Li Daxin 等在 SiBCN 陶瓷中引入 MgO , ZrO_2 和 SiO_2 等烧结助剂,既提高了材料的力学性能又改善了其抗氧化性能,改进后的 SiBCN 陶瓷在流动空气中 1500°C 氧化 20 h 后,在表面形成了厚度为 $5\sim 15 \mu\text{m}$ 连续且致密的氧化层,并且氧化层与基体具有较强的结合力^[30]。

3.2 烧蚀行为评价

德国达姆施塔特工业大学的 Riedel R 团队首先合成了 Hf 改性的 SiBCN 陶瓷前驱体,进而制备了连续碳纤维增强 SiHfBCN 陶瓷材料,并研究了其烧蚀性能。采用 1000 W 的激光束分别烧蚀 0.2, 0.5, 1 s, 烧蚀温度约为 3000°C , 烧蚀后的样品表面分别形成了尺寸为 2.22, 2.29, 2.38 mm 的烧蚀区。对烧蚀区的微观形貌与成分分析,发现主要形成三个区域(如图 1 所示)。推测其烧蚀机理如下。

1) 中心区:碳纤维和 SiHfBCN 基体的氧化与侵蚀,伴随着 HfO_2 和 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Hf}_z$ 相的形成,以及 SiO 和 B_2O_3 相的挥发。

2) 过渡区: Hf 的碳氧化物、碳和 SiC 颗粒从侵蚀的纤维处脱落,氧化层被挥发气体吹落。

3) 边缘区:高黏度的液相 SiO_2 形成了发泡玻璃层^[31]。

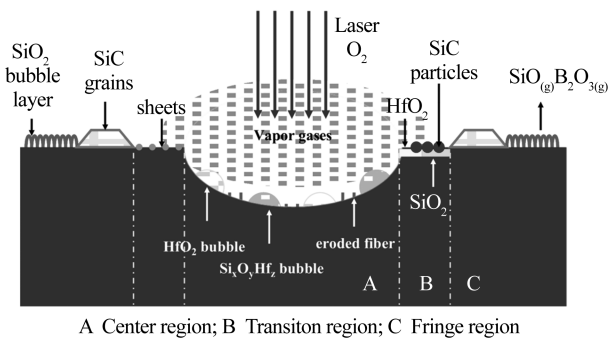


图 1 $\text{C}_f/\text{SiHfBCN}$ 陶瓷材料的烧蚀机理

Fig.1 The ablation mechanism of $\text{C}_f/\text{SiHfBCN}$

哈尔滨工业大学的 Liang Bin 等采用陶瓷粉体热压烧结的方法制备了短切 SiC 和 C 纤维增韧 SiBCN 陶瓷,经氧炔焰烧蚀 10 s 后其温度达到 2250°C ,迅速投入水中冷却,同时研究其氧化行为、机理以及热震性能。结果表明,材料质量烧蚀

率和线烧蚀率分别为 $0.006\ 13\ \text{mg}/(\text{mm}^2\cdot\text{s})$, $0.052\ 3\ \text{mm/s}$, 烧蚀机理包括纤维和陶瓷的氧化、液相 B_2O_3 和 SiO_2 的挥发以及剥落等, 表面未产生明显的宏观裂纹^[32]。当单独采用短切 SiC 或 C 纤维增韧 SiBCN 陶瓷时, 样品出现明显的开裂^[33]。

3.3 疲劳与蠕变性能评价

美国特斯基吉大学的 Haque A 等研究了 SiC_f/SiCN 陶瓷在 $23\sim 1250\ ^\circ\text{C}$ 的静态拉伸及应力疲劳性能, 结果表明, 当温度低于 $1000\ ^\circ\text{C}$ 时, 材料的拉伸强度随着温度的增加而提高, 疲劳频率为 $1\ \text{Hz}$, 应力比为 0.1 。当设定的应力最大值为材料最大拉伸应力的 80% 时, 室温疲劳寿命为 $927\ 917$ 次, 随着温度的升高, 材料承受的疲劳应力显著降低^[34]。随后, Salekeen S 等又进一步研究了 SiC_f/SiCN 陶瓷的长期蠕变性能, 结果表明, 样品在 $700\ ^\circ\text{C}/143\ \text{MPa}$ 和 $1000\ ^\circ\text{C}/143\ \text{MPa}$ 条件下, 其应变速率分别为 1.657×10^{-8} , 1.98×10^{-8} ; 样品在 $700\ ^\circ\text{C}/121\ \text{MPa}$ 条件下的寿命为 $43\ \text{h}$, 而在 $1000\ ^\circ\text{C}/143\ \text{MPa}$ 条件下的寿命减少至 $35\ \text{h}$, 失效主要是基体开裂、纤维脱粘和拔出^[35]。Si(B)CN 陶瓷的压缩蠕变实验显示, 其在 $1300\sim 1500\ ^\circ\text{C}$ 温度范围内的屈服黏度高达 $10^{15}\sim 10^{16}\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ ^[36-39]。 $1400\ ^\circ\text{C}$ 空气气氛中, 在 $100\ \text{MPa}$ 载荷下 $100\ \text{h}$ 后, 蠕变应变仅为 1.2% , 如图 2 所示。NASA 格林研究中心的 Kalluri S 等首先研究孔径尺寸和开孔面积百分比对 SiC_f/SiCN 陶瓷基复合材料拉伸疲劳寿命的影响。疲劳测试温度为 $910\ ^\circ\text{C}$, 拉伸负载率 $R=0.05$, 频率为 $0.33\ \text{Hz}$ 。研究表明, 复合材料的面内拉伸强度和疲劳持久性随着孔径尺寸和开孔面积百分比的增加而降低, 并建立了适用于评价其他复合材料拉伸和疲劳性能的经验公式^[40]。

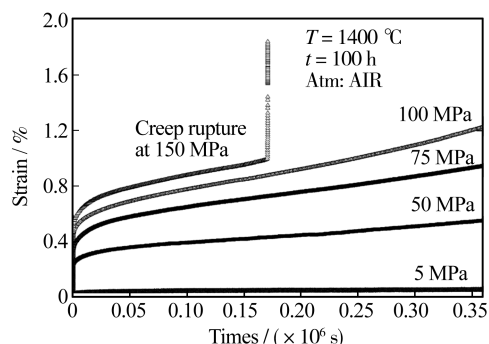


图 2 Si(B)CN 陶瓷的高温蠕变性能

Fig.2 High-temperature creep properties of Si(B)CN ceramic

3.4 环境性能评价

印度马德拉斯理工学院的 Jothi S 等制备了 Hf 改性的 SiCN 陶瓷, 并研究了其在盐 (NaCl 或 Na_2SO_4) 和酸 (HF) 环境下的腐蚀行为。盐腐蚀条件为浸泡在 $1000\ ^\circ\text{C}$ 熔盐中持续 $24\ \text{h}$, 酸腐蚀条件为浸泡在 $90\ ^\circ\text{C}$ 38% 的氢氟酸溶液中 2 周。研究表明, Na 原子促进陶瓷的相转变和结晶过程, 试样被氢氟酸完全破坏, 方晶石和 HfO_2 晶体被严重浸蚀, SiC 相比较稳定^[41]。NASA 格林研究中心的 Kalluri S 等研究了环境暴露对 SiC_f/SiCN 陶瓷基复合材料疲劳寿命的影响。材料以 NicalonTM 纤维 2D 编织布为增强体, 裂解碳和 BN 为纤维界面涂层, 采用聚合物浸渍裂解 (PIP) 工艺成形。研究结果表明, 该材料本身的最终拉伸强度为 $222\ \text{MPa}$, 比例极限拉伸强度为 $130\ \text{MPa}$, 弹性模量为 $104\ \text{GPa}$ 。当样品中出现开孔时, 由于应力集中的原因, 材料的强度会有所下降。当开孔面积达到 25% 和 35% 时, 其最终拉伸强度分别为 201 , $163\ \text{MPa}$ 。疲劳测试表明, 在 $910\ ^\circ\text{C}$ 空气气氛中, 疲劳频率为 $0.33\ \text{Hz}$ 。当载荷为 $100\ \text{MPa}$ 时, 其疲劳寿命大于 10^5 次。以此定位 1.00 作为参考标准, 开孔面积达到 25% 的样品在空气、潮湿、盐雾等环境下的相应值分别为 0.70 , 0.60 , 0.53 ; 35% 的样品在空气、潮湿、盐雾等环境下的相应值分别为 0.57 , 0.43 , 0.47 ^[42-43]。

4 Si(B)CN 陶瓷及其复合材料的应用

早在 1999 年, 美国在高速民用运输机 (High Speed Civil Transport) 项目中, 已经将 SiCN 陶瓷基复合材料 (SiC_f/SiCN) 应用于燃气涡轮发动机尾喷管中耐热/吸声的内衬隔热瓦。为了达到吸声的目的, 内衬隔热瓦设计时需要开凿出六边形结构排布的成排的小洞。

Si(B)CN 陶瓷基复合材料在地面燃机及高性能航空发动机方面的应用已崭露头角^[44]。Dow Corning 公司以 CG Nicalon 型 SiC 纤维作为增强材料, 以 SiCN 陶瓷作为基体, 采用纤维丝束缠绕的工艺制备了燃烧室内衬样件, 如图 3 所示。准备用在地面燃气轮机中, 由于受增强纤维的限制, 其使用温度范围为 $1100\sim 1200\ ^\circ\text{C}$ 。

Dow Corning 公司为 GE 公司 F110 发动机生产的 Si(B)CN 陶瓷基复合材料尾喷管调节片样件如图 4 所述。这些调节片样件采用传统的预浸料及热

压罐成形的方法制造,在GE公司地面试车考核中,满足其要求设计寿命的70%。该复合材料的性能优异,后续的测试仍在继续。



图3 Si(B)CN陶瓷基复合材料燃烧室内衬样件

Fig.3 The combustor liner prototype made of Si(B)CN ceramic matrix composite

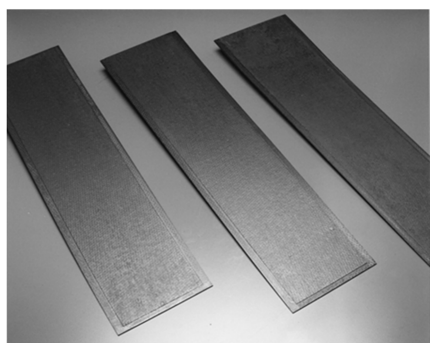


图4 Si(B)CN陶瓷基复合材料尾喷管调节片样件

Fig.4 The exhaust flap prototype made of Si(B)CN ceramic matrix composite

2000年,美国Wright-Patterson空军基地为解决当前F110发动机尾喷管调节片——高温合金Rene'41材料在服役过程中出现的表面起皱、开裂以及严重弯曲等问题,在GE公司的F110涡扇发动机的地面试验中测试了4种陶瓷基复合材料(Nicalon/C商品名CeracarbTM SC537EH, Nicalon/SiCN商品名SylramicTM S-200, Nicalon/Al₂O₃和Nextel 720/Aluminosilicate)尾喷管调节片和密封片(如图5所示)。结果显示,Nicalon/C, Nicalon/SiCN能够经受117 h测试后拉伸强度不损失,是理想的备选材料;Nicalon/Al₂O₃和Nextel 720/aluminosilicate分别经过117 h和40 h测试后,均出现不同程度的裂纹,不能作为备选材料。相比于Nicalon/C需要在表面抗氧化涂层,Nicalon/SiCN陶瓷基复合材料不需要抗氧化涂层,所以更具优势^[45]。另外,Si(B)CN陶瓷在燃气轮机高温传感器上获得应用考核^[46]。

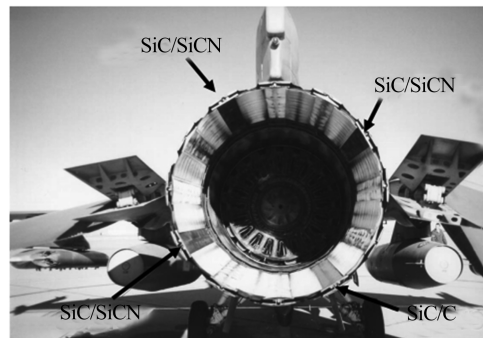


图5 F110发动机的Si(B)CN陶瓷基复合材料尾喷管调节片

Fig.5 The F110 exhaust flap made of Si(B)CN ceramic matrix composite

5 结语

与目前常用的SiC陶瓷相比,新型Si(B)CN陶瓷显示出更优异的耐温性、抗氧化和抗高温蠕变等性能,是未来轻质高温结构材料一个新的发展方向,世界各国正在密切开展相关研究。目前已经开展了Si(B)CN陶瓷及其复合材料的力学性能、氧化行为、烧蚀行为、疲劳与蠕变性能、环境性能等方面的评价,然而,相关的研究数据较少,难以支撑该材料体系的工程化应用,相关的应用较少。因此,有必要开展更为深入的材料性能评价,建立一套完整的性能数据库,为后续工程化应用研究奠定基础。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 梁春华, 李晓欣. 先进材料在战斗机发动机上的应用与研究趋势[J]. 航空材料学报, 2012, 32(6): 32—36.
LIANG Chun-hua, LI Xiao-xin. Application and Development Trend of Advanced Materials for Fighter Engine[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(6): 32—36.
- [3] Ceramic Matrix Composite (CMC) Technologies[R]. NASA, 2012.
- [4] DICARLO J A, YUN H M, MORSCHER G N, et al. High-Performance SiC/SiC Ceramic Composite Systems Developed for 1315 °C (2400 F) Engine Components[R]. Washington: NASA, 2005.
- [5] 张立同, 成来飞, 徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术, 2003(1): 24—32.
ZHANG Li-tong, CHENG Lai-fei, XU Yong-dong. Progress in Research Work of New CMC-SiC[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2003(1): 24—32.
- [6] 李伟, 陈朝辉, 王松. 先进推进系统用主动冷却陶瓷基

- 复合材料结构研究进展[J]. 材料工程, 2012(11): 92—96.
- LI Wei, CHEN Zhao-hui, WANG Song. Progress of Actively Cooled Ceramic Matrix Composites Applied in Advanced Propulsion Systems[J]. Journal of Materials Engineering, 2012(11): 92—96.
- [7] BALDUS H P, JANSEN M. Novel High-Performance Ceramics-Amorphous Inorganic Networks from Molecular Precursors[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1997, 36(4): 328—343.
- [8] HASEGAWA Y. Preparation of Polyorganoborosilazanes and Conversion into Ultra-high-Temperature Borosilicon Carbonitrides[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2006, 114(6): 480—486.
- [9] ZHANG P F, JIA D C, YANG Z H, et al. Progress of a Novel Non-oxide Si-B-C-N Ceramic and Its Matrix Composites[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2012, 1(3): 157—178.
- [10] 李世波, 张立同. 高温新材料 Si(B)CN[J]. 材料工程, 2000(12): 39—41.
- LI Shi-bo, ZHANG Li-tong. A New High Temperature Material Si(B)CN[J]. Journal of Materials Engineering, 2000(12): 39—41.
- [11] RIEDEL R, BILL J, KIENZLE A, et al. Boron-Modified Inorganic Polymers-Precursors for the Synthesis of Multicomponent Ceramics[J]. Applied Organometallic Chemistry, 1996(10): 241—256.
- [12] JOACHIM B, THOMAS W K, ANITA M, et al. Precursor-derived Si-(B)-C-N Ceramics Thermolysis, Amorphous State and Crystallization[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2001, 15(10): 777—793.
- [13] RIEDEL R, MERA G, HAUSER R, et al. Silicon-based Polymer-derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications—A Review[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2006, 114(6): 425—444.
- [14] 唐云, 王军, 李效东, 等. SiBNC 体系陶瓷先驱体的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(4): 23—27.
- TANG Yun, WANG Jun, LI Xiao-dong, et al. Advances in the Preceramic Polymers in SiBNC System[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(4): 23—27.
- [15] TAKAMIZAWA M, KOBAYASHI T, HAYASHIDA A, et al. Method for the Preparation of an Inorganic Fiber Containing Silicon, Carbon, Boron and Nitrogen: USA, 4604367[P]. 1986-08-05.
- [16] RIEDEL R, KIENZLE A, DRESSLER W, et al. A Silicon-boron Carbonitride Ceramic Stable to 2 000[J]. Nature, 1996, 382: 796—798.
- [17] BALDUS P, JANSEN M, SPORN D. Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-temperature Engine Applications[J]. Science, 1999, 285: 699—703.
- [18] WANG Z C, ALDINGER F, RIEDEL R. Novel Silicon-Boron-Carbon-Nitrogen Materials Thermally Stable up to 2200 °C[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84: 2179—2183.
- [19] LEE S H, WEINMANN M, GERSTEL P, et al. Extraordinary Thermal Stability of SiC Particulate-reinforced Polymer-derived Si-B-C-N Composites[J]. Scripta Materialia, 2008, 59: 607—610.
- [20] MARKUS W, THOMAS W K, SCHUHMACHER J, et al. Design of Polymeric Si-B-C-N Ceramic Precursors for Application in Fiber-reinforced Composite Materials[J]. Chemistry of Materials, 2000(12): 2112—2122.
- [21] LEE S H, WEINMANN M, ALDINGER F. Processing and Properties of C/Si-B-C-N Fiber-reinforced Ceramic Matrix Composites Prepared by Precursor Impregnation and Pyrolysis[J]. Acta Materialia, 2008, 56: 1529—1538.
- [22] LEE S H, WEINMANN M. C_{fiber}/SiC_{filler}/Si-B-C-N Matrix Composites with Extremely High Thermal Stability[J]. Acta Materialia, 2009, 57: 4374—4381.
- [23] 潘丽君. C_f表面涂层及 C_f/SiBCN 复合材料[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012: 33—36.
- Pan Li-jun. The Surface Coating on C_f and the Preparation and Properties of C_f/SiBCN Composite[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012: 33—36.
- [24] 刘伟. PIP 法制备 C_f/SiBCN 陶瓷基复合材料工艺与性能研究[D]. 北京: 北京航空材料研究院, 2014: 87—90.
- LIU Wei. Processing and Properties of the C_f/SiBCN Ceramic Matrix Composites Prepared by PIP[D]. Beijing: Beijing Institute of Aeronautical Materials, 2014: 87—90.
- [25] VLCEK J, HREBEN S, KALAS J, et al. Magnetron Sputtered Si-B-C-N Films with High Oxidation Resistance and Thermal Stability in Air at Temperatures above 1500 °C[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2008, 26: 1101—1108.
- [26] BUTCHEREIT E, NICKEL K G. Comparison of the Oxidation Kinetics of Boron Free and Boron Containing Precursor Derived Ceramics[C]// Proceedings of the 199th Electrochemical Society Meeting. Pennington: Electrochemical Society Press, 2001: 112—122.
- [27] BALDUS H P, PASSING G. Studies on SiBN(C)-Ceramics Oxidation-and Crystallization Behavior Lead the Way to Applications[J]. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1994, 346: 617—622.
- [28] YUAN J, GALETZ M, LUAN X G, et al. High-temperature Oxidation Behavior of Polymer-derived SiHfBCN Ceramic Nanocomposites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015(12): 1—6.
- [29] 张宗波, 曾凡, 刘伟, 等. SiBCN 陶瓷的抗氧化性能[J]. 宇航材料工艺, 2012(2): 91—94.
- ZHANG Zong-bo, ZENG Fan, LIU Wei, et al. Oxidation Resistance of SiBCN Ceramics[J]. Aerospace Materials & Technology, 2012(2): 91—94.
- [30] LI Da-xin, YANG Zhi-hua, MAO Zhu-bo, et al. Microstructures, Mechanical Properties and Oxidation Resistance of SiBCN Ceramics with the Addition of MgO, ZrO₂ and SiO₂ (MZS) as Sintering Additives[J]. RSC Advances, 2015(5): 52194—52205.
- [31] YUAN J. SiHf(B)CN-Based Ultra-high Temperature Ceramic Nanocomposites: Single-source Precursor Synthesis

- and Behavior in Hostile Environments[D]. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2015: 125—126.
- [32] LIANG Bin, YANG Zhi-hua, LI Yue-tong, et al. Ablation Behavior and Mechanism of SiC_f/C_f/SiBCN Ceramic Composites with Improved Thermal Shock Resistance under Oxyacetylene Combustion Flow[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(7): 8868—8877.
- [33] WANG Jia-ying, DUAN Xiao-ming, YANG Zhi-hua, et al. Ablation Mechanism and Properties of SiC_f/SiBCN Ceramic Composites under an Oxyacetylene Torch Environment[J]. *Corrosion Science*, 2014, 82(2): 101—107.
- [34] HAQUE A, RAHMAN M. Durability and Damage Development in Woven Ceramic Matrix Composites under Tensile and Fatigue Loading at Room and Elevated Temperatures[J]. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 2000, 122: 194—401.
- [35] SALEKEEN S, RAHMAN M M, MAHUZ H, et al. Long-term Creep and Creep Rupture Behavior of Woven Ceramic Matrix Composites at Elevated Temperatures [C]// ASME 2004 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. California: The American Society of Mechanical Engineers, 2004: 1—14.
- [36] AN L, RIEDEL R, KONETSCHNY C, et al. Newtonian Viscosity of Amorphous Silicon Carbonitride at High Temperatures[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(5): 1349—1352.
- [37] RIEDEL R, RUSWISCH L M, AN L, et al. Amorphous Silicoboron Carbonitride Ceramic with Very High Viscosity at Ultra High Temperatures[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(12): 3341—3344.
- [38] CHRIST M, THURN G, WEINMANN M, et al. High Temperature Mechanical Properties of Si-B-C-N Precursor-Derived Amorphous Ceramics and the Applicability of Deformation Models Developed for Metallic Glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(12): 3025—3032.
- [39] THURN G, ALDINGER F. Compression Creep Behavior of Precursor Derived Ceramics[C]// Precursor Derived Ceramics: Synthesis, Structures and High Temperature Mechanical Properties. New York: Wiley-VCH, 1999: 237—45.
- [40] KALLURI S, VERRILLI M J. Influence of Holes on the In-plane Tensile Strength and Fatigue Durability of a NicalonTM/Si-N-C Ceramic Matrix Composite[C]// 27th Annual Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings. Westerville: The American Ceramic Society, 2003: 427—434.
- [41] JOTHI S, RAVINDRAN S, NEELAKANTA L, et al. Corrosion Behavior of Polymer-Derived SiHfCN(O) Ceramics in Salt and Acid Environments[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 10659—10669.
- [42] KALLURI S, OJARD G C, VERRILLI M J. Effect of Environment on Fatigue Behavior of a NicalonTM/SI-N-C Ceramic Matrix Composite[C]// 26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings. Westerville: The American Ceramic Society, 2002, 23(3): 589—598.
- [43] ZAWADA L P, STAEHLER J, STEEL S. Consequence of Intermittent Exposure to Moisture and Salt Fog on the High-temperature Fatigue Durability of Several Ceramic-matrix Composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(8): 1282—1291.
- [44] JONES R, SZWEDA A, PETRAK D. Polymer Derived Ceramic Matrix Composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2003, 30(4): 569—575.
- [45] STAEHLER J M, ZAWADA L P. Performance of Four Ceramic-matrix Composite Divergent Flap Inserts Following Ground Testing on an F110 Turbofan Engine[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(7): 1727—1738.
- [46] NAGAIAH N R, KAPAT J S, AN L, et al. Novel Polymer Derived Ceramic-High Temperature Heat Flux Sensor for Gas Turbine Environment[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2006, 34: 458—463.