



国防科技大学学报

Journal of National University of Defense Technology

ISSN 1001-2486, CN 43-1067/T

《国防科技大学学报》网络首发论文

题目: SiC/SiC 复合材料不同结晶度 BN 界面层水氧腐蚀行为研究
作者: 齐哲, 陆子龙, 杜博绅, 艾莹珺, 杨金华, 焦健
收稿日期: 2025-08-20
网络首发日期: 2026-04-01
引用格式: 齐哲, 陆子龙, 杜博绅, 艾莹珺, 杨金华, 焦健. SiC/SiC 复合材料不同结晶度 BN 界面层水氧腐蚀行为研究[J/OL]. 国防科技大学学报.
<https://link.cnki.net/urlid/43.1067.T.20260401.1018.002>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

doi: 10.11887/j.issn.1001-2486.25080020

SiC/SiC 复合材料不同结晶度 BN 界面层水氧腐蚀行为研究

齐 哲, 陆子龙, 杜博绅, 艾莹珺, 杨金华, 焦 健*

(中国航发北京航空材料研究院 先进复合材料科技重点实验室, 北京 100095)

摘要: 以 BCl_3 和 NH_3 为先驱体在连续束丝 SiC 纤维表面沉积两种结晶度的 BN 涂层。在 550~1000°C 对 BN 涂层进行水氧腐蚀, 气氛组成 O_2 8%/H₂O 14%/N₂ 78%, 气体流速 6cm/min。950°C 或以上腐蚀 0.5h, 高结晶度 BN 近乎完全流失; 700、800、900°C 腐蚀 0.5h, 高结晶度 BN 流失分别 10%、37%、94%。低结晶度 BN 在比高结晶度 BN 低~150°C 的温度下即可发生同等水平的流失。采用这两种不同结晶度的 BN 设计了双 BN 界面层体系, 并以此制备预浸料-熔渗工艺的 SiC/SiC 复合材料; 于 1300°C 进行 100h 以上的水氧腐蚀环境持久试验直至试样断裂。断口处无拔出效果的 BN 无论结晶度高低完全流失。距断口 2mm 处, 内层高结晶度 BN 轻度氧化, 外层低结晶度 BN 氧化后熔融并发生部分晶化。由于 SiC 基体的保护, 复合材料中的 BN 界面层水氧腐蚀速率整体上远小于纤维表面裸露的 BN 涂层; 不同结晶度 BN 表现出氧化行为的差异性, 低结晶度 BN 对高结晶度 BN 起到了保护作用。

关键词: BN; CVD; 水氧化; 界面层; SiC/SiC

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Studying the water-oxygen corrosion behavior of BN interphase layers possessing different degrees of crystallinity in SiC/SiC composites

Qi Zhe, LU Zilong, DU Boshen, AI Yingjun, YANG Jinhua, JIAO Jian*

(Key Laboratory of Advanced Composites, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: BN of two levels of crystallinity degrees were deposited by BCl_3 and NH_3 on the surface of continuous SiC tows. Water-oxygen corrosion of the BN coatings was carried out at 550~1000°C, with a gas content of H₂O 14%/O₂ 8%/N₂ 78% and flow rate of 6cm/min. For corrosion at 950°C or higher, highly crystallized BN is almost run out after 0.5h corrosion; 10%, 37%, and 94% of BN is run out after corroded at 700, 800, and 900°C for 0.5h separately. Poorly crystallized BN could be corroded comparably at temperatures ~150°C lower than highly crystallized BN. Melt infiltrated SiC/SiC with BN interphase layer of dual crystallinities was designed and fabricated. Static fatigue test was carried out in the water-oxygen corrosion environment at 1300°C for more than 100h until fracture. BN at the fracture surface without any pull-out effect was totally oxidized and vaporized regardless of the degrees of crystallinity. Two millimeters away from the fracture point, the inner highly crystallized BN was slightly oxidized while the outer poorly crystallized BN was partially oxidized and re-crystallized. Due to the protection of the SiC matrix, the water-oxygen corrosion rate of BN interphase layer in the composites was significantly slower than that of naked BN coatings on the surface of fibers. BN of different crystallinity degrees exhibits different oxidation behaviors, and highly crystallized BN could be protected by poorly crystallized BN.

Keywords: BN; CVD; wet oxidation; interphase layer; SiC/SiC

收稿日期: 2025-08-20

基金项目: 中国航发北京航空材料研究院创新基金资助项目 (256008)

第一作者: 齐哲 (1988—), 男, 辽宁黑山人, 高级工程师, 博士, E-mail: njuqizhe@foxmail.com

***通信作者:** 焦健 (1976—), 男, 北京人, 研究员, 博士, 博士生导师, E-mail: jian.jiao@biam.ac.cn

引用格式: 齐哲, 陆子龙, 杜博绅, 等. SiC/SiC 复合材料不同结晶度 BN 界面层水氧腐蚀行为研究[J]. 国防科技大学学报,

Citation: QI Z, LU Z L, DU B S, et al. Studying the water-oxygen corrosion behavior of BN interphase layers possessing different degrees of crystallinity in SiC/SiC composites [J]. Journal of National University of Defense Technology,

束丝碳化硅纤维增强的碳化硅基 (SiC/SiC) 复合材料是一类新型的耐高温、抗氧化陶瓷基复合材料^[1-3]。SiC/SiC 复合材料主要由束丝 SiC 纤维、界面层、SiC 基体和环境障涂层 (environmental barrier coatings, EBC) 等部分组成。由几纳米至百纳米级的 SiC 晶粒组成的连续束丝 SiC 纤维具有远高于 SiC 基体的断裂伸长率, 可以起增强和增韧作用, 防止复合材料发生灾难性破坏^[4-9]。为使纤维的这一作用得到发挥, 需要在纤维表面预先制备具有层状结构和弱层间结合力的涂层, 该纤维涂层在复合材料中称为界面层。界面层将 SiC 纤维和 SiC 基体之间的强结合转化为弱结合, 在 SiC/SiC 复合材料增强和增韧机制中发挥着至关重要的作用。近年来, 随着 SiC/SiC 复合材料在航空发动机热端构件上已获得批产应用^[10], 越来越多的团队致力于研究该材料在模拟发动机环境中的腐蚀行为, 包括燃气环境^[11-13]和水氧环境^[14-19]等。

基体和 EBC 涂层决定了 SiC/SiC 复合材料抗氧化能力的上限。同时, 应力加载下, 水和氧气可能从微裂纹进入材料内部, 与抗氧化能力相对较弱的界面层材料发生反应。因此, 界面层材料的抗水氧腐蚀性能, 决定了材料抗氧化能力的下限。层状 BN^[20, 21]与热解炭 (PyC)^[22-24]均具有层状结构, 并且层间依靠范德华力结合, 容易发生滑移, 适合作为界面层材料。PyC 的起始氧化温度为 400~450°C^[25], 一般用于短时抗氧化的环境。BN 的起始氧化温度则高得多, 一般认为其在 800~900°C 仍具有较好的抗干燥空气氧化的能力^[26], 所以通常用于航空发动机热端构件等要求长时抗氧化的环境。然而, BN 在干燥氧化环境中和水氧腐蚀环境中分别表现出钝化 (passivation) 和活化 (activation) 的氧化行为。干燥环境中的钝化行为源自于 BN 的氧化产物氧化硼 (B_2O_3) 在 SiC/SiC 复合材料常用的服役温度下具有极低的蒸气压。根据 White 等^[27]测定的 1220~1641K 下 16 个数据点的蒸气压推算, 1200°C 和 1350°C 下 B_2O_3 的蒸气压仅约 1.5Pa 和 19.6Pa。一旦有水蒸气存在, 如航空发动机的火焰筒、导叶和涡轮外环等所面临的高温燃气腐蚀环境, 氧化机制将完全不同。 B_2O_3 与水反应的产物偏硼酸 (HBO_2) 和硼酸 (H_3BO_3 、 $H_3B_3O_6$) 等均为气态^[28], 液态、粘稠的 B_2O_3 对 BN 所起的钝化作用不复存在, 氧化行为转为活化, 即氧化产物不断挥发, 新的 BN 表面暴露出来不断被氧化。

随着 BN 界面层的工程化应用, 其氧化腐蚀

行为尤其是在含水气氛中的腐蚀行为引起越来越多研究者的兴趣^[28-34]。但是, 不同文献报道的 BN 抗水氧腐蚀行为差异很大。这一方面是由于 BN 抗高温水氧腐蚀的能力与其结晶度 (或称石墨化度) 密切相关。通常认为, 采用 BCl_3-NH_3 先驱体, 约 900°C 以下沉积的 BN 为乱层 BN (t-BN), 约 1300°C 以上沉积的 BN 为层状结构的六方 BN (h-BN) 或菱方 BN (r-BN), 两种温度之间沉积的为过渡态的 BN^[35, 36]。在温度过渡区间, 随着沉积温度的提高, BN 结晶度 (晶体占比)、晶粒尺寸和织构 (晶粒取向性) 同步提高, 最终成为几乎完全晶化的、大晶粒、各向异性的层状材料。下文中将以结晶度的高低统一指代晶粒尺寸大小和织构高低。另一方面, 研究者们采用的 BN 涂层与腐蚀条件同实际的 BN 界面层及其使用条件也有一定的差异。他们的研究对象包含模型涂层^[26]、纤维织物表面的涂层^[30]、单束纤维复合材料^[10, 32]与实际复合材料^[31, 37]中的涂层, 厚度从百纳米级至十微米级不等, 温度条件从室温到 1000°C, 湿度条件也各不相同。

本文针对 BN 界面层结晶度与抗水氧腐蚀性之间的关系模糊不清的问题, 首先通过调节沉积温度制备了相同厚度的两种 BN 界面层, 通过多种微观结构表征方法确定其具有高低不同的结晶度。进而研究了束丝 SiC 纤维表面裸露 BN 界面层的抗水氧腐蚀性能, 将 BN 界面层解耦出来, 直接对比了两种 BN 界面层腐蚀动力学差异。最后, 设计并在束丝 SiC 纤维表面制备了一种内层高结晶度、外层低结晶度的复合 BN 界面层并研究其在 1300°C 水氧环境持久试验中的腐蚀行为。结果证明该复合界面层通过牺牲低结晶度层实现了对高结晶度层的保护。

1 实验设计

1.1 材料制备

以福建立亚新材 Cansas3300 型连续束丝 SiC 纤维为增强纤维, 采用化学气相沉积工艺在束丝 SiC 纤维表面制备 BN 界面层和保护层, 预浸料-熔渗工艺制备 SiC/SiC 复合材料。

1.1.1 BN 界面层制备

采用均温区不小于 $\Phi 50\text{mm} \times 500\text{mm}$ 的管式炉在连续束丝 SiC 纤维 (福建立亚新材, Cansas3300 型) 表面沉积 BN 界面层。先驱体气体及稀释气体名称、纯度、流速如表 1 所示。沉积炉冷区压力 $100 \pm 10\text{Pa}$, 沉积温度 900~1300°C,

纤维在有效温区驻留时间 1~5min。分别沉积 5 种样品：高结晶 BN 界面层，编号为 BN-H；低结晶 BN 界面层，编号为 BN-L；内层高结晶、外层低结晶的 BN 界面层，编号 BN-H/L；高结晶度 BN 随炉沉积物，编号 BN-H'；低结晶度 BN 随炉沉积物，编号 BN-L'。BN-H'和 BN-L'采用与 BN-H 和 BN-L 相同的沉积条件，沉积基底为置于沉积炉均温区中的等静压石墨片，沉积厚度约 1mm。五种样品的性质汇总在表 2 中。

表 1 BN 样品制备参数

Tab.1 Preparation parameters of BN samples

气体名称	纯度/%	流速/(mL/min)
BCl ₃	99.999	100
NH ₃	99.999	500
N ₂	99.999	600

表 2 BN 样品性质

Tab.2 Properties of BN samples

样品名称	底物	沉积温度/°C	厚度/nm
BN-H	SiC 纤维	1300	200~300
BN-L	SiC 纤维	900	200~300
BN-H/L	SiC 纤维	1300/900	400~600
BN-H'	等静压石墨	1300	~1mm
BN-L'	等静压石墨	900	~1mm

1.1.2 SiC/SiC 复合材料制备

BN-H/L 样品采用化学气相沉积工艺制备保护层后，采用预浸料-熔渗工艺，经预浸、铺贴、热压、炭化、熔渗等步骤制备 0/90° 铺层的 SiC/SiC 复合材料^[38, 39]。

1.2 水氧腐蚀试验

1.2.1 BN 界面层的高温水氧腐蚀

采用石英管式炉加热，以刚玉舟承装待腐蚀的带 BN 界面层束丝 SiC 纤维样品。水氧气氛组成为 O₂ 8%/H₂O 14%/N₂ 78%，总气体流速为 6cm/min。升温阶段通入干燥氮气防止 BN 界面层发生氧化。达到考核温度后通入水氧气氛。达到考核时间后停止加热和通气并自然降温。每个温度点制 2 个平行样品。

1.2.2 SiC/SiC 复合材料的高温水氧腐蚀

在高温持久试验机上安装约束气氛的石英筒，外置感应加热线圈，内置铂筒。感应加热铂筒，使用红外高温计对试样标距段进行测温。试

验温度 1300°C。水氧环境同 1.2.1。

1.3 表征方法

1.3.1 元素分析

带 BN 界面层的束丝 SiC 纤维的氮元素和氧元素含量分别采用脉冲加热-热导法和脉冲加热-红外法测定，设备为 LECO OHN836 氧氮氢分析仪。剪碎样品，称取 10mg 左右，用高纯镍篮包裹并置于设备送样器中。样品在加热区熔融释放的总氮和总氧分别采用热导法及红外法测定。

以氢氧化钾为熔剂在 750°C 高温熔融带 BN 界面层的束丝 SiC 纤维，加入稀盐酸溶解完全后定容。采用电感耦合原子发射光谱法 (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES) 测定硼元素含量，设备为 PerkinElmer Avio 500 ICP-OES 电感耦合等离子体发射光谱仪。

1.3.2 扫描电子显微镜

沉积有 BN 界面层的束丝 SiC 纤维经手术刀切割。复合材料经线切割和金相研磨，均使用碳基导电胶带固定在铝合金样品台上。辉光放电对样品观察面喷铂以增强其导电性。采用 FEI Nova NanoSEM450 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观测样品。使用二次电子 (SE) 模式，ETD 和 TLD 检测器，加速电压 10~15kV，光斑尺寸 4.5，焦距 5~6mm。

1.3.3 透射电子显微镜

首先使用 Thermofisher Scios 2 聚焦离子束-扫描电子显微镜 (focused ion beam-scanning electron microscope, FIB-SEM) 双束显微镜制备透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 样品。电子束和 Ga³⁺离子束的最高加速电压均为 30kV。选中的观察区域经覆铂处理，采用离子束掘出后固定在 TEM 铜网上，并用离子束减薄至电镜透明。样品制备后立即送入 FEI Tecnai G2 F20 高分辨透射电子显微镜进行观测以防超薄样品发生氧化。设备最高加速电压 200kV。后期处理采用 Digital Micrography 软件，3.7.1 版本。

1.3.4 X 射线衍射

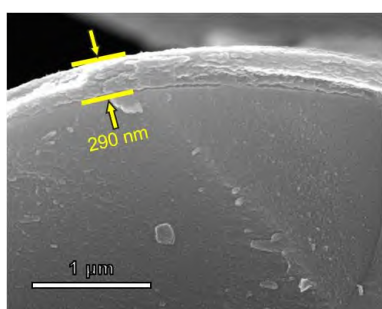
BN-H'和 BN-L'经玛瑙研钵研细成粉末，由 Bruker D8 Discover X 射线衍射仪采集 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 谱图。设备使用铜靶，2θ 角扫描范围 10°~90°，步长 0.02°，扫描速度为每步 0.2 秒。

2 结果与讨论

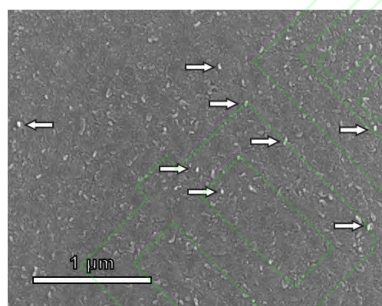
2.1 BN 界面层的结构

分别对 BN-H 和 BN-L 两个界面层样品进行了 SEM 和 TEM 表征, 并对随炉沉积物 BN-H' 和 BN-L' 进行了 XRD 分析。

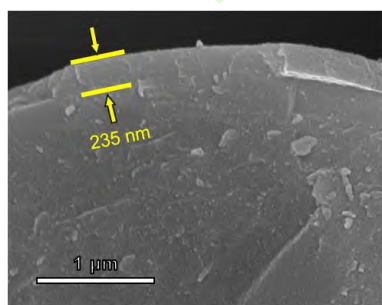
界面层截面和表面的 SEM 图片如图 1 所示。两种界面层截面的平均厚度均为 200~300nm。BN-H 的截面具有明显的层状特征, 表面具有明显的鳞片状结构。绝大部分 BN 片与纤维表面平行, 个别发生翘曲, 其中的典型者如图 1b 中白色箭头所指示。这表明 BN-H 具有一定的取向性。相比之下, BN-L 的截面几乎分辨不出层状结构, 表面也布满小颗粒, 没有鳞片状结构。这表明 BN-L 可能不具有取向性。



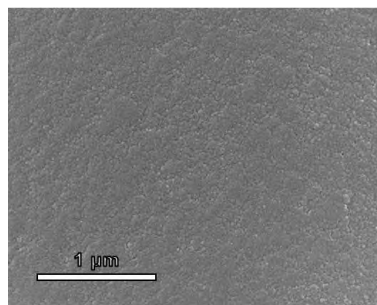
(a) BN-H, 截面
(a) BN-H, cross section



(b) BN-H, 表面
(b) BN-H, surface



(c) BN-L, 截面
(c) BN-L, cross section

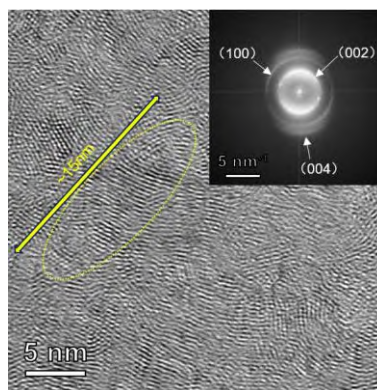


(d) BN-L, 表面
(d) BN-L, surface

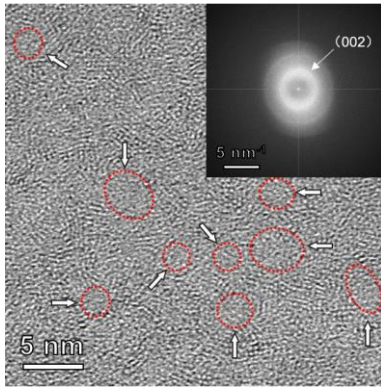
图 1 BN-H 和 BN-L 截面及表面的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of BN-H and BN-L, cross section and surface

界面层截面的高分辨 TEM 图像及傅里叶变换后的衍射图如图 2 所示。BN-H 的高分辨 TEM 图像中为平行、带有一定曲率的(002)晶格条纹。层间距 0.337 nm, 较大的晶粒尺寸在 10nm 以上 (如图 2a 中, 最大的晶粒长度在 15nm 左右), 晶粒之间几乎没有无定形区域。从傅里叶变换后的衍射斑看, BN-H 的晶粒取向存在一定趋势但是并不完全一致。可以认为, BN-H 是一种近乎完全结晶并且有一定结构的层状 BN。BN-L 的(002)层间距约为 0.370 nm, 晶粒尺寸普遍在 2nm 以下, 且存在部分无定形区域 (图 2b 中白色箭头所指的红色圈内)。傅里叶变换后, (002)面无衍射斑点, 只有弥散的衍射环。表明晶粒无取向且层间距存在一定的分布。由此可见, BN-L 具有典型的乱层至无定形 BN 的特征。



(a) BN-H

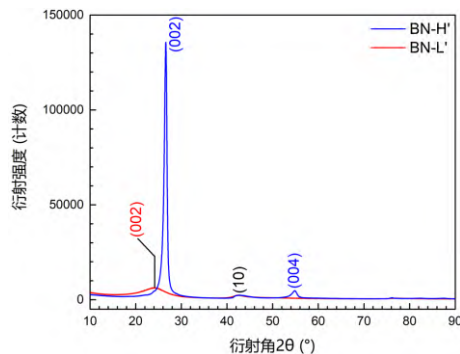


(b) BN-L

图2 BN-H 和 BN-L 的高分辨 TEM 图像及傅里叶变换后的衍射图

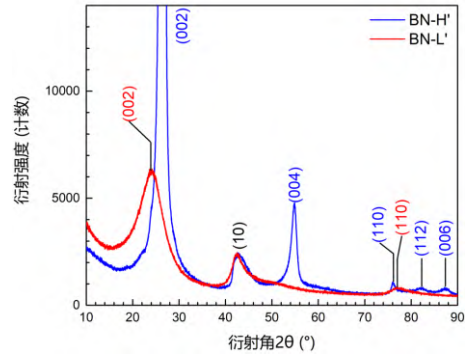
Fig.2 High-resolution TEM images of BN-H and BN-L, and diffraction pattern after Fourier transformation

BN-H' 和 BN-L' 的 XRD 谱图如图 3 所示。BN-H' 的谱图可见(002)、(10)、(004)、(110)、(112)和(006)衍射峰；BN-L' 的谱图只有(002)、(10)和(110)衍射峰。BN-H' 和 BN-L' 均没有能分辨开的(100)和(101)衍射峰，而是二者重合的(10)衍射峰，说明其可能同时存在 AA' 或 ABC 等多种层间堆叠方式^[40]。但是这并不影响其层状结构。近年来的一些文献对 CVD BN 的层间堆叠方式有所报道。例如，Plaisantin 等认为其制备的 BN 界面层存在菱方 BN 结构，而非传统上笼统所称的六方 BN^[36]。BN-H' 和 BN-L' (002)层间距分别为 0.335 nm 和 0.369 nm，与 TEM 表征 BN-H 和 BN-L 界面层的结果 0.337 nm 和 0.370 nm 接近。BN-H' 的(002)层间距较为接近层状 BN 的理想层间距 0.333 nm。BN-L' 的(002)平均层间距则比理想层间距高出 11%，反映出层间堆叠的乱序和变形。由谢乐 (Scherrer) 公式计算的 BN-H' 和 BN-L' (002)层平均晶粒尺寸分别为 11.7 nm 和 1.4 nm。这里需要指出的是，随炉沉积物因为厚度已达到毫米级，结晶度不会低于百纳米级的界面层的结晶度。



(a) 全尺寸图

(a) Full-size pattern



(b) 全尺寸图中低强度衍射峰的放大图

(b) Enlarged pattern of the low intensity peaks in the full-size pattern

图3 BN-H' 和 BN-L' 的 X 射线衍射图

Fig.3 XRD patterns of BN-H' and BN-L'

综合 SEM、TEM 和 XRD 的结果，可以认为 BN-H 是几乎完全结晶且具有一定织构的层状 BN。其最大晶粒尺寸在 10 nm 以上，层间距接近层状 BN 的理想层间距。作为界面层材料应具有良好的弱界面和脱粘效果。相比之下，BN-L 则是平均晶粒尺寸为 1.4 nm 或更低的乱层甚至无定形 BN。作为界面层材料，其内部并不具有弱界面，但是或可在其与纤维和基体结合的界面发生脱粘。

2.2 BN 界面层的元素含量

对 BN-H 和 BN-L 进行了氮、硼、氧元素含量分析，结果汇总在表 3 中。BN-H 和 BN-L 的氮硼摩尔比分别为 1.07 ± 0.11 和 0.95 ± 0.08 。BN-H 和 BN-L 的氮含量分别为 2.34 wt% 和 2.45 wt% (纤维+界面层中的质量分数)。氧含量分别为 4.1 wt% 和 8.3 wt% (界面层中的质量分数)。结合氧氮氢分析仪的升温曲线可以判断，氧并非来自吸附水。这表明两种样品的氮硼摩尔比均基本符合 BN 的化学计量比；两种样品均含有一定量的结构氧，且 BN-L 含氧量更高。两种样品采用完全相同的设备、原料和底物制备。推测氧主要来自于原料气体中的水、氧气和一氧化碳等含氧物种，设备内释放的吸附水和吸附氧气以及设备各接口处的微漏等。BN 沉积过程中，随着硼氮原子的有序堆叠，会自然将氧物种排出。但是，BN-L 与 BN-H 相比，结构更加无序，造成了其堆叠过程中排出的氧偏少，最终结构中的氧偏高。

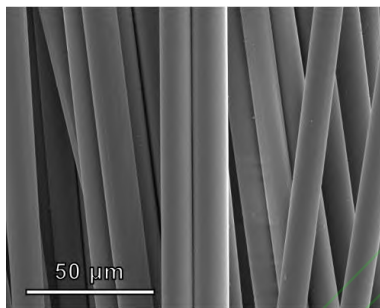
表 3 BN 界面层的元素含量

Tab.3 Contents of elements in BN interphase layers

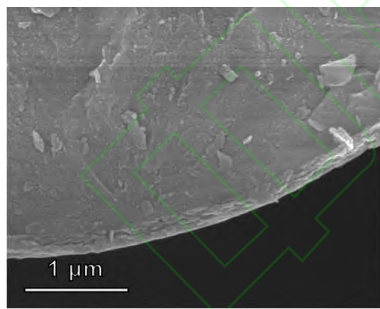
样品名称	氮硼摩尔比	氮含量/%	氧含量/%
BN-H	1.07±0.11	2.34	4.1
BN-L	0.95±0.08	2.45	8.3

2.3 BN 界面层直接暴露水氧腐蚀

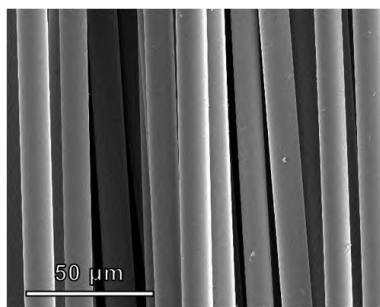
BN 界面层水氧腐蚀后的典型 SEM 照片如图 4 所示。BN-H 和 BN-L 均能保持洁净、光滑的表面。既没有因为局部的快速腐蚀产生凹坑，也没有熔化后发生流动的玻态物质。BN-H 的截面甚至保持着高结晶 BN 的特征层状结构。由此可见，在流动的高温水氧环境中，BN 界面层的腐蚀由表及里进行。腐蚀产物随 O₂/H₂O/N₂ 气流及时输运走，暴露出新鲜表面继续接受水氧气氛腐蚀。



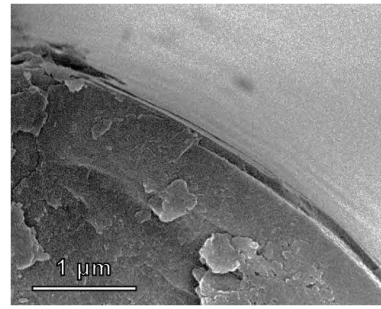
(a) BN-H 表面
(a) The surface of BN-H



(b) BN-H 截面
(b) The cross-section of BN-H



(c) BN-L 表面
(c) The surface of BN-L



(d) BN-L 截面
(d) The cross-section of BN-L

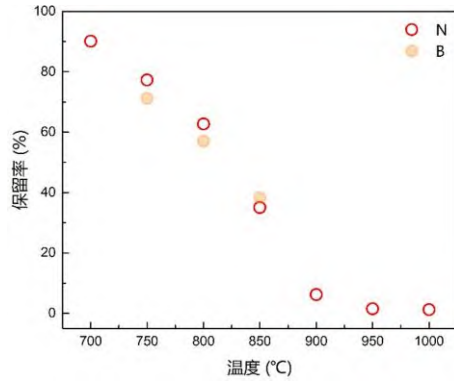
图 4 BN-H 800°C 水氧腐蚀 0.5h 后及 BN-L 650°C 水氧腐蚀 0.5h 后的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of BN-H after water-oxygen corrosion at 800°C for 0.5h; and BN-L after water-oxygen corrosion at 650°C for 0.5h

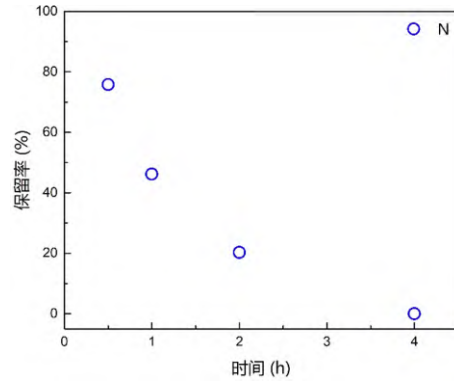
对水氧环境腐蚀后的 BN-H 和 BN-L 样品进行氮、硼元素含量表征。750~850°C 水氧腐蚀后，BN-H 的氮硼摩尔比为 1.01±0.09 (图 5a)。600~700°C 水氧腐蚀后，BN-L 的氮硼摩尔比为 0.95±0.15 (图 5b)。在检测误差范围内，可认为氮元素和硼元素几乎同步流失。由于束丝 SiC 纤维中单丝 BN 界面层的厚度并不一致，为突破传统 SEM 方法逐一测量单丝界面层厚度存在的制样困难和工作量过大的问题，本研究采用氮元素含量来反映 BN 界面层的平均厚度。以氮元素流失情况来反映界面层的水氧腐蚀进程。

在 700~1100°C 对 BN-H 进行 0.5h 水氧腐蚀试验，结果如图 5a 所示。900~950°C/0.5h 水氧腐蚀后，BN-H 已经接近完全流失。700~900°C 反应活化能约为 106kJ/mol。在 750°C 下对 BN-H 进行 1~4h 水氧腐蚀试验，结果如图 5c 所示。750°C/4h 水氧腐蚀后，BN-H 已经接近完全流失。

在 550~850°C 对 BN-L 进行 0.5h 水氧腐蚀试验，结果如图 5c 所示。750~800°C/0.5h 水氧腐蚀后，BN-L 已经接近完全流失。550~750°C 反应活化能约为 78kJ/mol。在 600°C 下对 BN-L 进行 1~4h 水氧腐蚀试验，结果如图 5d 所示。600°C/4h 水氧腐蚀后，BN-L 已经接近完全流失。



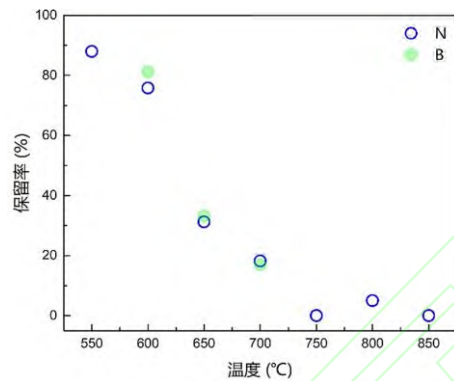
(a) BN-H 在不同温度水氧腐蚀 0.5h 后的氮含量保留率 (700~1000°C) 和硼含量保留率 (750~850°C) contents after 0.5h water-oxygen corrosion for BN-H



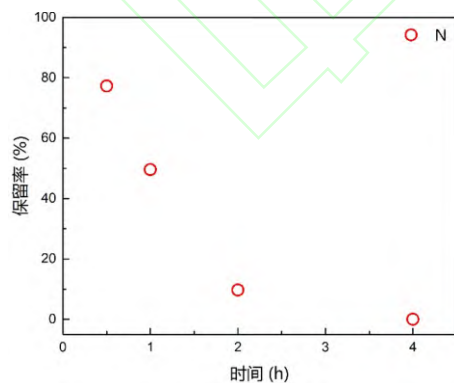
(d) BN-L 在 600°C 水氧腐蚀 0.5~4h 后的氮含量保留率 (d) Retention rate of nitrogen content after 0.5~4h water-oxygen corrosion at 600°C for BN-L

图 5 BN-H 和 BN-L 在不同温度或不同时间水氧腐蚀后的氮含量和硼含量保留率

Fig. 5 Retention rates of nitrogen and boron contents of BN-H and BN-L after water-oxygen corrosion at different temperatures or of different durations



(b) BN-L 在不同温度水氧腐蚀 0.5h 后的氮含量 (550~850°C) 和硼含量 (600~700°C) 保留率 (b) Retention rate of nitrogen (550~850°C) and boron (600~700°C) contents after 0.5h water-oxygen corrosion for BN-L



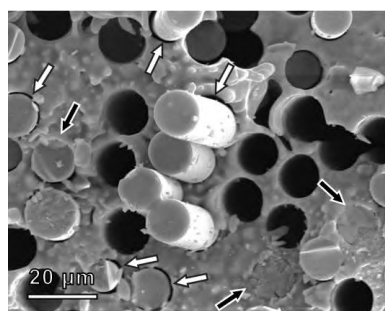
(c) BN-H 在 750°C 水氧腐蚀 0.5~4h 后的氮含量保留率 (c) Retention rate of nitrogen content after 0.5~4h water-oxygen corrosion at 750°C for BN-H

直接暴露的 BN-H 和 BN-L 在水氧腐蚀中表现出明显的差异化行为。BN-L 发生显著氧化的温度比 BN-H 的低 150°C 左右。BN-L 的腐蚀反应活化能比 BN-H 的低 26% 左右。但是，即使是 BN-H，直接暴露在水氧腐蚀环境也会在 700°C，这一远低于 SiC/SiC 复合材料的服役温度，发生明显的腐蚀行为。

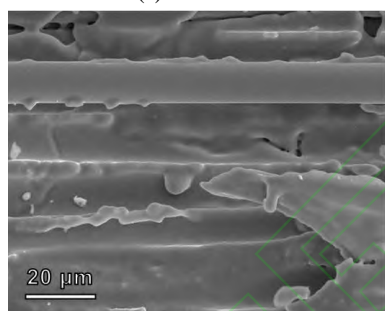
2.4 界面层在 SiC/SiC 复合材料中的水氧腐蚀

预浸料-熔渗工艺的 SiC/SiC 复合材料中, BN 界面层尽管有致密的 SiC 基体的保护, 但是仍会受到从孔道和裂纹侵入的含氧物质的腐蚀。由于 BN 界面层是 SiC/SiC 复合材料增强、增韧的关键所在, BN 界面层自身发生腐蚀减薄或者因为氧化转为无定形态, 会影响材料的力学性能。根据 2.3 部分的结果, 我们设计了一种采用高结晶度和低结晶度 BN 相结合的复合 BN 界面层体系, 由高结晶度 BN 来满足材料力学性能要求, 低结晶度 BN 作为牺牲层来迟滞含氧物种对高结晶度 BN 界面层的腐蚀。采用水氧环境下的持久试验研究 BN 界面层的腐蚀行为。采用同一块 SiC/SiC 复合材料平板分别加工室温拉伸试样和水氧环境持久试样。对室温拉伸试样进行拉伸试验, 比例极限强度 (偏移量 0.005%) 为 $120 \pm 10 \text{MPa}$ 。选用持久应力水平 130MPa 对水氧持久试样进行试验, 以略高于比例极限强度的应力确保基体出现微裂纹, 以提供水氧运输的通道, 防止静态氧化情况下, BN 界面层受到致密基体的保护。

该 SiC/SiC 复合材料持久试样在经历 147h 加载后发生断裂。首先对试样断口处进行了 SEM 表征，结果如图 6 所示。试样断口处 0°层和 90°层在外观上均呈现熔融后重新凝固的玻璃态。从 0°层可见，纤维与基体间的原界面层处或出现间隙（黑色轮廓白色填充箭头指示），或由玻璃态物质填充（白色轮廓黑色填充箭头指示）。疑似 BN 界面层已经流失，玻璃态填充物为可能界面层的氧化物，也可能为纤维或基体的氧化物。



(a) 0°层
(a) 0° lamina

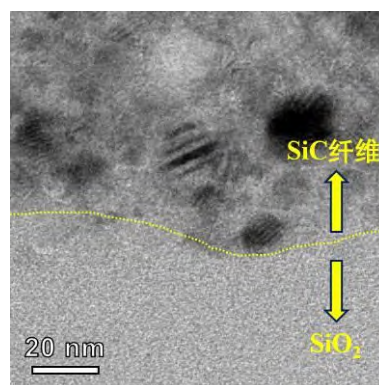


(b) 90°层
(b) 90° lamina

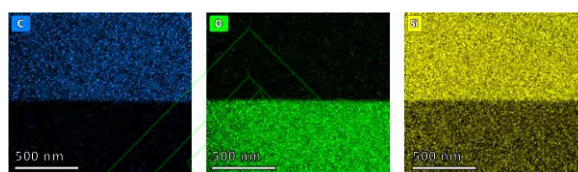
图 6 1300°C水氧环境持久试验后的 SiC/SiC 复合材料试样断口表面 SEM 图片

Fig.6 SEM images of the fracture surface of SiC/SiC composite after static fatigue test in water-oxygen corrosion environment at 1300°C

对单丝无拔出效果的玻璃态物质填充的界面层区域进行了 TEM 表征，结果如图 7 所示。界面层两侧的 SiC 纤维和 SiC 基体仍然保持着结构完整性。原 BN 界面层处已经完全被无定形氧化物取代。经能谱（energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS）表征，该氧化物或为 SiO₂，可能是纤维或基体的氧化产物。EDS 未检出 B 和 N。但是 EDS 对 B 元素的检测并不灵敏，因此不排除此无定形氧化物中含有一定量的 B。



(a) TEM

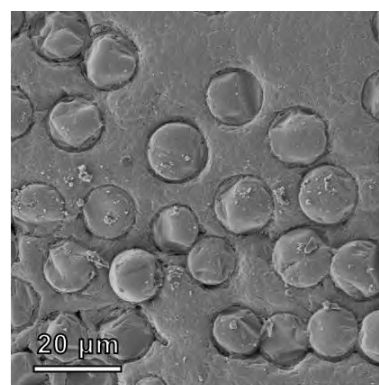


(b) EDS

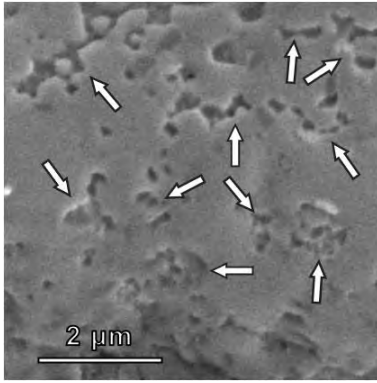
图 7 1300°C水氧环境持久试验后的 SiC/SiC 复合材料试样断口表面纤维和原界面层区域的 TEM 及 EDS 能谱图片

Fig.7 TEM and EDS images of the fracture surface of SiC/SiC composite after static fatigue test in water-oxygen corrosion environment at 1300°C

将断口处打磨掉 2mm 进行 SEM 观测，结果如图 8 所示。图 8a 全貌图中可见纤维、基体和 BN 界面层仍然保持着完整性，没有玻璃态物质。图 8b 中可以看到基体已经出现了一些直径百纳米级的细小的空洞，以及由空洞连接成的孔道，说明基体已经发生了轻微腐蚀。



(a) 全貌图
(a) Full view



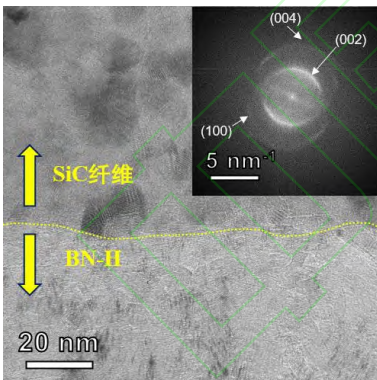
(b) 基体孔道

(b) The holes and channels in the matrix

图8 1300°C水氧腐蚀环境持久试验后的SiC/SiC复合材料试样距离断口2mm处的截面SEM照片

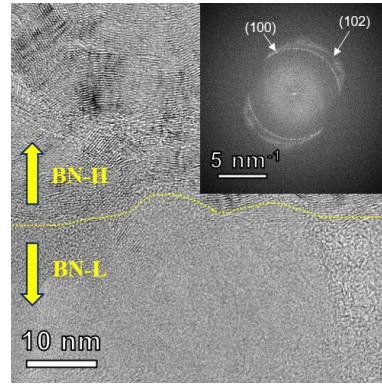
Fig.8 SEM image of the cross-section 2mm away from the fracture point of SiC/SiC composite coupon after static fatigue test in water-oxygen corrosion environment at 1300°C

对界面层局部区域进行TEM制样和观测,结果如图9所示。BN-H的(002)层间距扩大至0.348nm,相比水氧腐蚀前有所扩大。BN-L则发生了晶化,出现了(100)和(102)衍射环,其中(100)衍射环尤为明晰,显示出晶面间距的一致性。两个衍射环均不是整环,表明晶粒有一定的取向性。



(a) SiC纤维和BN-H界面层以及BN-H区域的傅里叶变换衍射图

(a) SiC fiber, BN-H interphase layer, and diffraction pattern Fourier-transformed from BN-H



(b) BN-H和BN-L界面层以及BN-L区域的傅里叶变换衍射图

(b) BN-H, BN-L interphase layer, and diffraction pattern Fourier-transformed from BN-L

图9 1300°C水氧腐蚀环境持久试验后的SiC/SiC复合材料距离断口2mm处截面TEM图片

Fig.9 TEM images of cross-section 2mm away from the fracture point of SiC/SiC composite coupon after static fatigue test in water-oxygen corrosion environment at 1300°C

2.5 界面层的水氧腐蚀机制

本研究制备的BN-H和BN-L经SEM、TEM、XRD表征,确定为结晶度差异较大的两种BN涂层。BN-L属于乱层BN,BN-H为具有一定结晶度的层状BN。从无定形BN到乱层BN再到结晶度不断提高的六方和菱方BN,晶粒尺寸和结构也随之提升,BN材料的各向异性效应逐渐显现,结构有序性整体提升。因此,本文以结晶度的高低指代整体结构的有序性。对同种物质而言,晶态往往比非晶态具有更强的抗氧化性能,并且晶态物质随着晶粒尺寸的提高,抗氧化性能也会有所提高。这是由于比表面积的减小和表面缺陷数量的减少^[41]。

将BN-H和BN-L直接暴露于流动水氧腐蚀气氛中试验,它们表现出了相同的活化氧化行为,即氧化产物不断流失,暴露出新的表面被腐蚀。但是,二者的发生腐蚀反应的活化能相差甚远。BN-H经900~950°C/0.5h或750°C/4h腐蚀后接近完全流失。BN-L经750~800°C/0.5h或600°C/4h水氧腐蚀后接近完全流失。BN-L发生显著氧化温度比BN-H低150°C左右。二者的腐蚀反应活化能分别为78kJ/mol和106kJ/mol,BN-L的腐蚀反应活化能比BN-H的低约26%。BN的水氧腐蚀行为实际分为两步:BN首先氧化为在高温下为黏稠液体的B₂O₃,B₂O₃进一步与水反应生成

HBO₂、H₃BO₃、H₃B₃O₆ 等并挥发。因此，氧化温度的差异主要来源于 BN 氧化为 B₂O₃ 阶段^[28]。BN-L 与 BN-H 相比，氧含量更高（8.3wt% 比 4.1wt%），存在大量的无定形区域，晶粒尺寸较小（BN-L 晶粒尺寸普遍 <2nm，BN-L 最大晶粒 >10nm）且无取向性。推测 BN-L 中变形的硼氮六元环和表面 B-OH 或 -NH 等缺陷基团占比高，更容易与含氧物种亲和并发生反应，生成 B₂O₃。

本研究设计的 BN-H/BN-L 复合 BN 界面层，高结晶度的 BN-H 在内，低结晶度的 BN-L 在外。以 BN-H 提供增强、增韧功能，以 BN-L 作为氧化牺牲层保护 BN-H，防止 BN-H 氧化后材料的强度和韧性发生显著改变。该材料在略高于比例极限强度的 8% 的持久应力作用下，在水氧腐蚀环境中的寿命长达 147h。断口处部分纤维单丝仍有拔出效果，部分完全没有拔出效果，呈现脆性断裂。这是因为持久应力加载之初，随着基体出现微裂纹，界面层处已经发生了一定的滑移。随着水氧腐蚀过程的进行，离基体裂纹越近、周围基体连通孔道越多的单丝界面层受到的腐蚀程度就越深。随着 BN-H 的消耗殆尽，试样在若干微区已经转化为脆性材料。如果基体裂纹贯穿单丝导致其断裂，则剩余单丝的实际应力水平会进一步上升。当完好单丝的实际应力水平超过试样的极限拉伸强度时，试样就会发生断裂。此时，仍有一定数量单丝拥有相对完好的界面层，这就是部分纤维仍有一定的拔出效果的原因。由于仍有拔出效果的单丝制样困难，仅对没有拔出效果的纤维界面层进行 FIB 制样和 TEM 观察，结果表明 BN-H 和 BN-L 全部流失，未呈现出差异性。

与之相反，距离断口 2mm 处，由于基体裂纹不明显，仅因为腐蚀出现一些直径百纳米级并且内部可能已经连通起来的孔道。除此之外，垂直于材料表面的纤维，也会发生界面层的末端腐蚀，形成沿纤维的通向材料内部的孔道。仅凭借这些通道，无论是水和氧气等含氧物种向内扩散，还是水氧腐蚀产物向外扩散，速度跟裸露的 BN 界面层相比都极其缓慢。并且，由于 SiC 的氧化，以及 H₂O 扩散的受限，通道还可能被氧化生成玻璃态的硼硅氧化物堵塞^[32, 42, 43]。BN-L 发生晶化，但是(002)面的取向与 BN-H 或纤维表面均不一致。这表明该晶化过程并非由 BN-H 所诱导，而是在发生水氧腐蚀，BN-L 氧含量进一步升高后，在熔融的 B₂O₃ 中，取向各异的 BN 微晶发生了生长。BN-H 则发生了轻微氧化，表现为(002)层层

间距比初始时扩大了 3%。

现有的研究尚未报道过针对不同结晶度 BN 纤维涂层在中高温（550~1000°C）、特定水氧比例和流速下的腐蚀行为考核，也没有报道过低结晶度 BN 对高结晶度 BN 的保护作用。Christensen 等^[32]研究了 BN 的微结构对 SiC/SiC 复合材料氧化行为的影响，并且发现，在高温水氧化环境下，结晶的、近化学计量比的 BN 易直接流失并在复材上留下开放孔洞；无定形的 BN 反而通过形成硼硅玻璃相，在一定程度上阻塞孔洞，迟滞腐蚀。但是他们的研究局限于单一结构的 BN 界面层。Wing 等^[44]和 Mall 等^[45]也聚焦于对单一类型 BN 界面层腐蚀效应对复合材料性能的影响。Dai 等研究了(BN/SiC)_n 复合的抗水氧腐蚀性能，但是其多层 BN 界面层均为相同工艺制备的低结晶度 BN 界面层^[46]。Zok 和 Collier 等提出的 BN 水氧腐蚀模型也假设了单一类型、单一腐蚀模式和速率的 BN 界面层^[43, 47]。近年来的其他研究多是从 EBC 涂层和基体改性的角度提升复合材料的抗水氧性能^[48]，并没有增强界面层本身的抗腐蚀能力。而可同时满足增韧和抗水氧腐蚀性能的材料十分有限。尽管有稀土双硅酸盐界面层等相关报道^[49, 50]，实用的航空发动机用 SiC/SiC 复合材料界面层多年来仍依赖于 BN。因此，本研究提出的高低结晶度 BN 复合界面层方案是一种新颖并可行的 SiC/SiC 复合材料界面层方案。

3 结论

本研究制备了高结晶度 BN-H 和低结晶度 BN-L 两种束丝 SiC 表面的 BN 样品，并对比了它们在中高温（550~1000°C）水氧环境中腐蚀行为的差异性。裸露的 BN 界面层腐蚀迅速，具有活化氧化的特征：高结晶度的 BN-H 经 900~950°C/0.5h 或 750°C/4h 腐蚀后，低结晶度的 BN-L 经 750~800°C/0.5h 或 600°C/4h 腐蚀后均几乎消耗殆尽。低结晶度的 BN-L 发生显著氧化的温度，比高结晶度的 BN-H 低 150°C 左右。从反应活化能的比较来看，BN-H 的腐蚀反应活化能约为 106kJ/mol，而 BN-L 的腐蚀反应活化能约为 78kJ/mol。可见，二者存在明显的差异，反映出 BN-L 远比 BN-H 更容易被腐蚀。

根据 BN-H 和 BN-L 的水氧腐蚀行为特征，设计了 BN-H/BN-L 复合界面层体系。以 BN-H 作为提供力学性能的亚层，以 BN-L 作为牺牲保

护亚层。采用 BN-H/BN-L 的 SiC/SiC 复合材料在 1300°C 水氧气氛持久试验中不仅表现出了优异的抗水氧腐蚀性能，也进一步验证了 BN-H 和 BN-L 的水氧腐蚀行为差异性。在致密 SiC 基体和保护层的隔绝和保护下，BN 界面层的水氧腐蚀速度整体上远低于直接暴露环境。同时，由于 BN-L 牺牲亚层的保护，距离断口仅 2mm 处的 BN-H 亚层经 100h 以上的试验依旧保持着结构完整性。

本研究结果有助于根据实际需要决定选用的 BN 界面层的沉积工艺、设计界面层的组合形式。较低温度沉积 BN 可以获得更好的渗透性，但是低温带来的低结晶度容易引入更多的缺陷，加速 BN 的氧化反应。调节 BN 界面层的工艺参数，需要综合考虑先驱体渗透性、界面层抗氧化性能和复合材料力学性能的要求。可根据实际需要，采用本研究的复合界面层设计方式。通过提升结晶度和织构来提高力学性能亚层的抗水氧腐蚀性能，通过牺牲亚层对力学性能亚层进行保护，以保障材料在水氧腐蚀的初期保持性能不衰减。

此外，本研究所用到的 BN 界面层直接暴露的水氧腐蚀考核方法，可以用来评估不同工艺、不同批次的 BN 界面层的抗水氧腐蚀性能差异。在 SiC/SiC 复合材料的服役温度(约 1200°C 以上)将 BN 界面层直接暴露于水氧环境进行腐蚀试验难以获得良好的区分度。而采用本研究的方法，对于不同结晶度的界面层，在 600~750°C，经过 0.5h~2h 水氧腐蚀试验后测试氮含量保留率，即可产生较为明显的可比效果。该考核方法对实验设备要求较低，并且避免了高温氧化下束丝 SiC 纤维氧化带来的干扰。

参考文献 (References)

[1] FENETAUD P, JACQUES S. SiC/SiC ceramic matrix composites with BN interphase produced by gas phase routes: an overview[J]. *Open Ceramics*, 2023, 15: 100396.

[2] NASLAIN R R. SiC-matrix composites: nonbrittle ceramics for thermo-structural application[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2005, 2(2): 75-84.

[3] 王衍飞, 刘荣军, 张金, 等. SiC_x/SiC 陶瓷基复合材料制备技术研究进展[J]. *材料工程*, 2025, 53(4): 52-74.

WANG Y F, LIU R J, ZHANG J, et al. Research progress in preparation technology of SiC_x/SiC ceramic matrix composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2025, 53(4): 52-74. (in Chinese)

[4] WANG P R, LIU F Q, WANG H, et al. A review of third generation SiC fibers and SiC_x/SiC composites[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(12): 2743-2750.

[5] BRAUN J, FELLAH C, LABRUGÈRE C, et al. Characterization of the Tyranno SA4 third generation SiC fiber surface and comparison with Tyranno SA3 and HNS fibers[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2025, 22(3): e14988.

[6] WANG P R, GOU Y Z, WANG H, et al. Revealing the formation mechanism of the skin-core structure in nearly stoichiometric polycrystalline SiC fibers[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(6): 2295-2305.

[7] 冯春祥, 刘心慰, 杨一明, 等. 连续碳化硅纤维的研制[J]. *国防科技大学学报*, 1993, 15(1): 66-72.

FENG C, LIU X, YANG Y, et al. Preparation of continuous silicon carbide fiber[J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 1993, 15(1): 66-72. (in Chinese)

[8] WANG X Z, ZHAO W X, LIU M Y. Effect of sintering atmosphere on properties of near stoichiometric silicon carbide fibers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2025.

[9] 苟燕子, 康伟峰, 王珊人. 烧结条件对制备高结晶近化学计量比 SiC 纤维的影响[J]. *无机材料学报*, 2025, 40(4): 405-418.

GOU Y Z, KANG W F, WANG P R. Influence of sintering conditions on preparation of nearly stoichiometric SiC fibers with highly crystalline microstructure[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, 40(4): 405-418. (in Chinese)

[10] CORMAN G S, LUTHRA K L. Development History of GE's Prepreg Melt Infiltrated Ceramic Matrix Composite Material and Applications[M]//Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Amsterdam: Elsevier, 2017.

[11] BALE H A, HABOUB A, MACDOWELL A A, et al. Real-time quantitative imaging of failure events in materials under load at temperatures above 1,600 °C [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(1): 40-46.

[12] OGBUJI L U J T. Degradation of a SiC/SiC composite in the burner rig: investigation by fractography[J]. *Materials at High Temperatures*, 2014, 17(2): 369-372.

[13] PANAKARAJUPALLY R P, KANNAN M, MORSCHER G N. Tension-tension fatigue behavior of a melt-infiltrated SiC/SiC ceramic matrix composites in a combustion environment[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(5): 3094-3107.

[14] 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]. *Corrosion Science*, 2024, 237: 112332.
- [15] ZHANG J M, CHEN X W, YOU X, et al. Different influence mechanisms of RE₂O₃ (RE= La, Y, Er, Lu) on the oxidation behavior of RMI-SiC ceramics in air and O₂/H₂O atmospheres[J]. *Ceramics International*, 2025, 51(14): 19102-19111.
- [16] 艾莹璐, 赵春玲, 郎旭东, 等. 熔融渗硅工艺制备的 SiC_f/SiC 复合材料在水氧腐蚀环境中的氧化行为[J]. *材料工程*, 2025, 53(5): 152-158.
- AI Y J, ZHAO C L, LANG X D, et al. Oxidation behavior of SiC_f/SiC composites prepared by melt infiltration process in water vapor corrosion environment[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2025, 53(5): 152-158. (in Chinese)
- [17] 杨金华, 丁宁, 刘伟, 等. 不同工艺制备的 SiC_f/SiC 复合材料水氧腐蚀行为[J]. *航空材料学报*, 2024, 44(4): 57-67.
- YANG J H, DING N, LIU W, et al. Water-oxygen corrosion resistance behavior of SiC_f/SiC composites prepared by different processes[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2024, 44(4): 57-67. (in Chinese)
- [18] YAN P P, LUO H Y, YANG C X, et al. The tensile damage behavior of SiC_f/SiC composites after oxidation in wet atmosphere[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(18): 32420-32429.
- [19] ZHANG J, CHEN F F, WANG Y F, et al. Decent corrosion performance of SiC_f/SiC composites with a dual interphase of BN-SiC in water-oxygen environments[J]. *Ceramics International*, 2025, 51(25): 44411-44422.
- [20] NASLAIN R, DUGNE O, GUETTE A, et al. Boron nitride interphase in ceramic-matrix composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(10): 2482-2488.
- [21] CHEN M L, PAN L, XIA X D, et al. Boron nitride (BN) and BN based multiple-layer interphase for SiC_f/SiC composites: a review[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(23): 34107-34127.
- [22] FILIPUZZI L, CAMUS G, NASLAIN R, et al. Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials: I, an experimental approach[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(2): 459-466.
- [23] FRETU N, BOUSSUGE M. Relationship between high-temperature development of fiber-matrix interfaces and the mechanical behaviour of SiC-SiC composites[J]. *Composites Science and Technology*, 1990, 37(1-3): 177-189.
- [24] YANG B, ZHOU X G, CHAI Y X. Mechanical properties of SiC_f/SiC composites with PyC and the BN interface[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(5): 7185-7190.
- [25] RODRÍGUEZ-MIRASOL J, THROWER P A, RADOVIC L R. On the oxidation resistance of C/C composites obtained by liquid-phase impregnation/carbonization of different carbon cloths[J]. *Carbon*, 1993, 31(5): 789-799.
- [26] CARMINATI P, JACQUES S, REBILLAT F. Oxidation/corrosion of BN-based coatings as prospective interphases for SiC/SiC composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(5): 3120-3131.
- [27] WHITE D, WALSH P N, GOLDSTEIN H W, et al. Rare earths. ii. a mass spectrometric determination of the heats of sublimation (or vaporization) of neodymium, praseodymium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium and LUTETIUM¹[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1961, 65(8): 1404-1409.
- [28] JACOBSON N, FARMER S, MOORE A, et al. High-temperature oxidation of boron nitride: I, monolithic boron nitride[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(2): 393-398.
- [29] JACOBSON N S, MORSCHER G N, BRYANT D R, et al. High-temperature oxidation of boron nitride: II, boron nitride layers in composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(6): 1473-1482.
- [30] DAI J W, WANG Y G, XU Z H, et al. Degradation of boron nitride interfacial coatings fabricated by chemical vapor infiltration on SiC fibers under ambient air/room temperature conditions[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 6937-6943.
- [31] DIAZ O G, MARQUARDT K, HARRIS S, et al. Degradation mechanisms of SiC/BN/SiC after low temperature humidity exposure[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(12): 3863-3874.
- [32] CHRISTENSEN V L, GAVALDA-DIAZ O, SKILLETT R, et al. Influence of BN microstructure on oxidation of SiC/BN/SiC composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2025, 108(3): e20230.
- [33] MORE K L, AILEY K S, LOWDEN R A, et al. Evaluating the effect of oxygen content in BN interfacial coatings on the stability of SiC/BN/SiC composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1999, 30(4): 463-470.
- [34] 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.

[35] National Research Council. Ceramic fibers and coatings: advanced materials for the twenty-first century[M]. Washington, DC: The National Academies Press, 1998.

[36] PLAISANTIN H, JACQUES S, DANET J, et al. TEM characterization of turbostratic and rhombohedral BN interphases synthesized by chemical vapour infiltration in SiC/SiC-Si composites[J]. Materials Characterization, 2021, 172: 110857.

[37] DETWILER K N, OPILA E J. Oxidation of SiC/BN/SiC ceramic matrix composites in dry and wet oxygen at intermediate temperatures[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(10): 4110-4120.

[38] 刘虎, 杨金华, 陈子木, 等. 熔融渗硅工艺制备的 SiC_f/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 H, YANG J H, CHEN Z M, et al. Microstructure and properties of SiC_f/SiC composite fabricated by melt infiltration process[J]. Aerospace Materials & Technology, 2020, 50(6): 48-54. (in Chinese)

[39] CORMAN G S, LUTHRA K L. Silicon melt infiltrated ceramic composites (HiPerComp™)[M]//Handbook of Ceramic Composites. New York: Springer US, 2006: 99-115.

[40] CONSTANTINESCU G, KUC A, HEINE T. Stacking in bulk and bilayer hexagonal boron nitride[J]. Physical Review Letters, 2013, 111(3): 036104.

[41] COFER C G, ECONOMY J. Oxidative and hydrolytic stability of boron nitride: a new approach to improving the oxidation resistance of carbonaceous structures[J]. Carbon, 1995, 33(4): 389-395.

[42] CHRISTENSEN V L, ZOK F W. Insights into internal oxidation of SiC/BN/SiC composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2023, 106(2): 1561-1575.

[43] COLLIER V E, XU W B, MCMEEKING R M, et al. Recession of BN coatings in SiC/SiC composites through reaction with water vapor[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(1): 498-511.

[44] WING B L, HALLORAN J W. Subsurface oxidation of boron nitride coatings on silicon carbide fibers in SiC/SiC ceramic matrix composites[J]. Ceramics International, 2018, 44(14): 17499-17505.

[45] MALL S, RYBA J L. Effects of moisture on tensile stress rupture behavior of a SiC/SiC composite at elevated temperatures[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(1): 274-282.

[46] DAI J W, HE L M, XU Z H, et al. Oxidation behavior of SiC_f/SiC minicomposites with multilayered (BN/SiC)_n interfacial coatings under humid environment[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2022, 31(12): 10343-10353.

[47] ZOK F W, COLLIER V E, BEGLEY M R. Coating recession effects in ceramic composite strength[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2021, 156: 104608.

[48] CHENG X, ZHANG Q, YE F, et al. Recent progress on wet-oxygen corrosion resistance of SiC_f/SiC composites[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 33: 4360-4388.

[49] BOAKYE E E, MOGILEVSKY P, PARTHASARATHY T A, et al. Processing and testing of RE₂Si₂O₇ fiber-matrix interphases for SiC-SiC composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(2): 415-423.

[50] WU S F, CHEN J X, ZHANG X L, et al. Recent advances in interphase engineering for improved behavior of SiC_f/SiC composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(12): 6797-6814.