

前驱体热解氮化硼/碳化硅复相泡沫陶瓷的抗氧化与高温隔热性能研究

沈志洵^{1,2}, 戈 敏¹, 陈明伟^{1,2}, 钱扬保¹, 张伟刚¹

(1. 中国科学院 过程工程研究所, 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 以聚碳硅烷(PCS)和三甲胺基环硼氮烷聚合前驱体(PBN)进行共聚合制得复合前驱体, 以此为原料采用高压裂解发泡技术制备了一种氮化硼/碳化硅(BN/SiC)复相开孔泡沫陶瓷. 由包含不同比例组分的起始前驱体所制得的泡沫陶瓷的孔隙直径在 1~5 mm, 体积密度在 0.44~0.73 g/cm³ 之间. 对该陶瓷材料的微观结构和性能的研究表明, 由于 BN 相的引入使得 BN/SiC 复相泡沫陶瓷在 800~1100℃ 的抗氧化性能有了显著的提高; 其压缩强度随着引入 BN 比例的增加而提高, 约为纯 SiC 泡沫陶瓷的 5~10 倍. 其中以组分重量比为 1:1 的起始复合前驱体所制备 BN/SiC 复相多孔陶瓷在 1500℃ 时的导热系数仅为 4.0 W/(m·K); 对其进行隔热性能测试, 材料热面中心温度为 1400℃ 时, 其背面中心温度仅为 280℃; 采用有限差分法数值模拟背部升温历程, 将其有效导热系数代入计算模型, 得到材料背部中心温度升温历程的数值模拟结果, 与实际升温历程基本一致.

关 键 词: 碳化硅; 氮化硼; 泡沫陶瓷; 隔热性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Oxidation Resistance and High Temperature Thermal Insulation of a Polymeric Precursor Derived BN/SiC Ceramics Foam

SHEN Zhi-Xun^{1,2}, GE Min¹, CHEN Ming-Wei^{1,2}, QIAN Yang-Bao¹, ZHANG Wei-Gang¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A kind of BN/SiC open-cell ceramic foams were fabricated from complex co-polymeric precursors of polycarbosilane and tris(methylamino)borane [B(NHCH₃)₃] using a high-pressure pyrolysis foaming technique. The obtained foams exhibited cell sizes ranging from 1 mm to 5 mm with bulk densities varying from 0.44 g/cm³ to 0.73 g/cm³, depending on the proportion of the starting precursors. Studies on the microstructure and thermal property of the porous ceramics showed that the addition of BN into SiC could improve dramatically the oxidation resistance from 800 to 1100℃. The compression strength of the composite foams was 5–10 times higher than that of pure SiC foam, which increased with increasing of BN content in the ceramic foams. Heat insulation performance of the ceramic foam fabricated from the starting precursors with a proportion of 1:1 in weight was analyzed by a device designed for insulation performance at high-temperature. When the temperature at the center point of hot surface of the foam was 1400℃, the temperature at the center point of the back achieved only 280℃. The heating history of the foam was simulated by finite-difference method, and the results showed that thermal conductivity of the composite foam was 4.0 W/(m·K), which was almost identical to the experimental result.

收稿日期: 2012-02-08; 收到修改稿日期: 2012-05-01

基金项目: 国家自然科学基金(51102236); 863 计划重点项目(2012AA03A210)

National Natural Science Foundation of China (51102236); 863 Program (2012AA03A210)

作者简介: 沈志洵(1981–), 男, 博士研究生. E-mail: zxshen@home.ipe.ac.cn

通讯作者: 张伟刚, 研究员. E-mail: wgzhang@home.ipe.ac.cn

Key words: silicon carbide; boron nitride; porous ceramics; heat insulation performance

碳化硅(SiC)多孔泡沫陶瓷材料的工业应用十分广泛, 包括高温过滤材料(熔融金属、涡轮增压发动机和柴油发动机进气/排出气体的过滤); 高温消音、隔热材料; 催化剂载体以及聚合物或金属复合材料的增强体等^[1-3]。碳化硅泡沫陶瓷材料具有高渗透、结构均匀、耐化学腐蚀、抗热震性优良、导热系数低、热膨胀系数低等优点^[4-5], 应用领域正在进一步扩大, 但是它的脆性较大, 在热空气中快速氧化的温度区间较宽, 在 800℃至 1100℃的温度范围内难以形成致密的 SiO₂ 保护层^[6], 使其高温应用在一定程度上受到了限制。

与碳热法制备 SiC 多孔陶瓷不同, SiC 泡沫陶瓷的制备一般采用前驱体发泡-热解技术, 即采用有机前驱体聚合物为原料, 在高压下直接发泡-热解陶瓷化。该方法制备的 SiC 泡沫材料具有孔隙率高、孔隙直径大等特点, 可应用于航空航天、消音隔音和耐热隔热等特定领域^[7-8]。采用前驱体发泡技术还可避免固相烧结和模板除移过程, 具有制备成本低、材料纯度高、材料结构易于控制等优点, 并且可以在制备过程中很方便地引入其它均匀分散相(如 C、BN 等), 从而进一步提高 SiC 陶瓷泡沫的韧性。层状氮化硼(BN)可增强碳化硅陶瓷材料的抗氧化和机械加工性能, 已经应用于 SiC_f/SiC 复合材料的界面相^[9-11]。六方氮化硼(h-BN)是石墨的等电子体, 具有与石墨类似的层状结构, 因其在 600~1000℃下具有优异的抗氧化性而用作抗氧化剂。其中, 由 BN 与 SiC 的协同抗氧化作用而生成的 B₂O₃-SiO₂ 高硼硅玻璃态在材料表面形成抗氧化保护层, 使得其抗氧化温度区间可达到 1200℃以上。本工作在前驱体发泡-热解过程中采用复合陶瓷前驱体, 制备新型的 BN/SiC 复相泡沫陶瓷, 并研究其抗氧化和高温隔热性能。

1 实验

1.1 材料制备

采用聚碳硅烷(PCS, 购自国防科技大学, 数均分子量 1150, 软化点 200~205℃)和本实验室合成的三甲胺基环硼氮烷聚合前驱体(PBN, 数均分子量 1250, 软化点 180~240℃)以不同重量比(起始反应物配比如表 1 所示)共同溶解于甲苯溶剂, 转移至旋蒸装置中充分混合, 在溶剂沸点下进行共聚合反应直至蒸干溶剂, 得到干燥的复相陶瓷前驱体; 然后在

表 1 泡沫陶瓷前驱体的不同起始组分比例
Table 1 Proportions of starting precursors of the ceramic foams

Samples	PCS	PBN	W(PCS):W(PBN)
PCS	100%	0	1:0
1	67%	33%	1.0:0.5
2	50%	50%	1:1
3	33%	67%	1:2

高温-高压反应釜中进行发泡, 合成复相陶瓷泡沫产物。将所得泡沫体在石墨化炉中、氩气保护气氛下加热至 1500℃进行陶瓷转化。制备流程图如图 1 所示。

1.2 结构表征

采用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪对复合材料的相组成进行分析, 扫描速度为 10°/min, 加速电压为 40 kV, 电流为 50 mA, 采用铜靶, K α 射线。采用 Hitachi-S4800 型扫描电镜观察材料表面及断口微观形貌。采用 JEOL-2011 型透射电镜观察材料内部分相结构。

1.3 压缩性能测试

将制得的泡沫陶瓷材料分别加工成 1.5 mm×1.5 mm×2 mm 的立方体试样在万能材料试验机(HVS-5, 兰州实验机械有限公司)上进行压缩强度测试, 加压速率为 0.5 mm/min, 底座高度为 30 mm; 测试 5 个试样取平均值。材料孔隙率和体积密度以阿基米德排水方法测定。

1.4 抗氧化性能测试

选取各组试样用丙酮进行超声清洗后, 在电炉中进行空气中的静态抗氧化性能测试。将试样分别置于 800℃、900℃、1000℃和 1100℃恒温, 每隔 5 min 取出称量, 记录质量百分比变化值。使用热重分析仪(NETZSCH STA449C)对试样的非等温抗氧化性能进行测试, 在流动空气(50 mL/min)中以 5℃/min 的升温速率从室温升至 1200℃后保温 1 h。

1.5 隔热性能测试

采用本研究组研制的特种材料高温隔热性能快

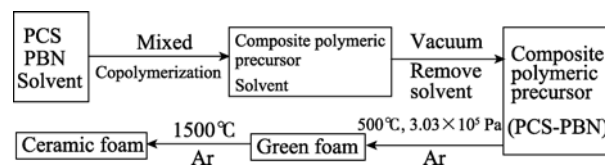


图 1 BN/SiC 复相陶瓷泡沫制备流程图

Fig. 1 Fabrication procedure of BN/SiC composite foams

速测试装置对抗氧化性能较好的 PB2 材料进行隔热性能测试^[12]. 测试条件: 导热片温度为 $(1800\pm30)^{\circ}\text{C}$, 材料热面中心温度最终恒定为 $(1400\pm10)^{\circ}\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 材料组分与压缩性能

由不同组分比例的起始复合前驱体所制得泡沫陶瓷材料的孔隙率、体积密度和压缩强度值如表 2 所示, 可以看出 PBN 的引入对于上述性质的影响非常显著. 起始原料中 PBN 组分越高, 泡沫材料的孔隙率越高, 体积密度越低; 而且含有 PBN 的复合前

驱体所制备泡沫陶瓷的孔形貌和孔径与纯 SiC 泡沫陶瓷相比有很大差异, 如图 2(a)~(d)所示. 由复合陶瓷前驱体制备泡沫材料时, 前驱体在裂解过程可形成较大尺寸的开孔结构. 这是由于在加热加压过程中, 复合前驱体随着温度升高逐渐熔化并聚合形成高粘度流体, 当温度达到 $400\sim450^{\circ}\text{C}$ 时由分解所释放出的小分子气体作为发泡剂, 在外部压力的作用下滞留于高粘度的前驱体中使材料发泡. 随着温度继续升高至 500°C , 复相前驱体经历从热塑性到热固性的转化直至完全固化成型, 在此过程中气体产物继续放出使得孔壁破裂, 最终呈开孔状. 而含有 PBN 的复合前驱体在裂解发泡过程中可放出更多

表 2 BN/SiC 泡沫陶瓷性能对比

Table 2 Comparison of the properties of porous BN/SiC ceramics prepared with various contents of PBN in the starting precursors

Samples	PBN content /wt%	Porosity/%	Bulk density /(g·cm ⁻³)	Compressing strength /MPa
SiC	0	62.4	0.73	3.63
PB1	33	69.5	0.53	17.70
PB2	50	70.0	0.44	39.97
PB3	67	86.6	0.30	35.91

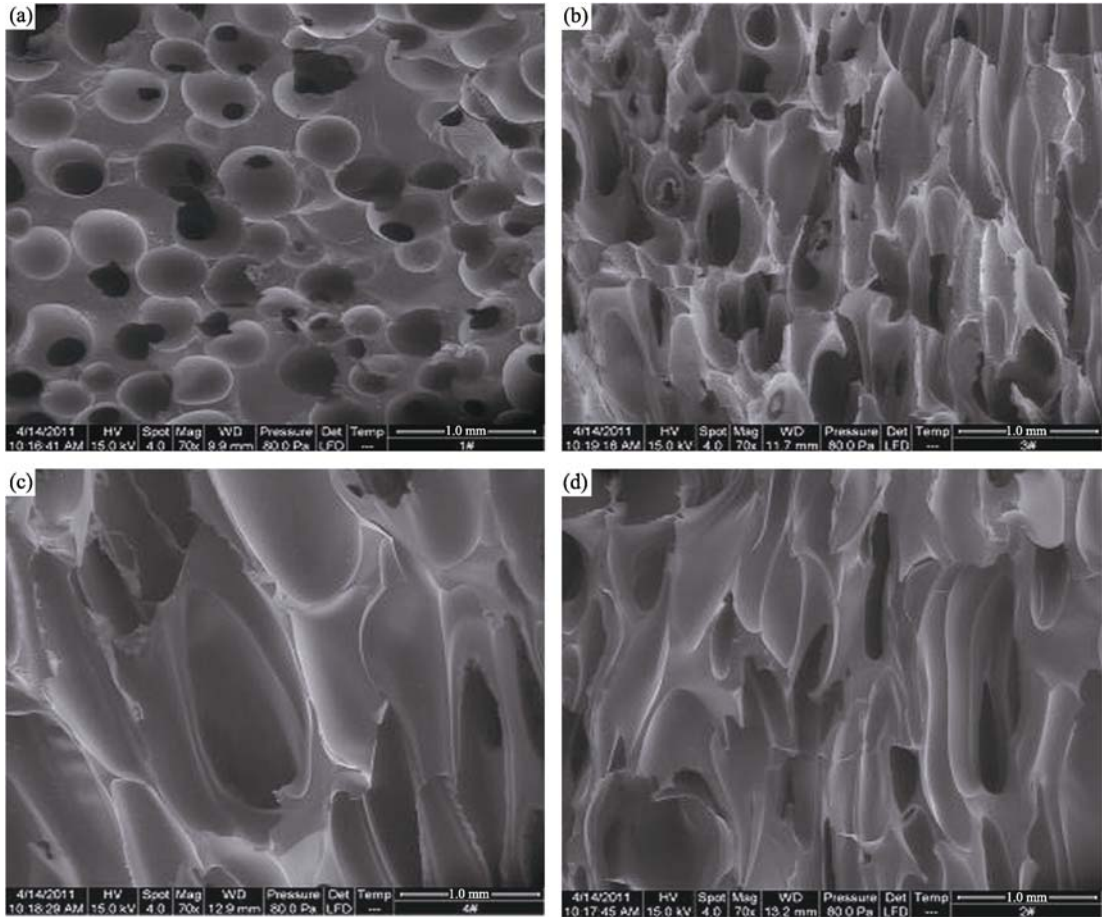


图 2 BN/SiC 复相泡沫陶瓷微观形貌

Fig. 2 SEM morphologies of the as-fabricated porous BN/SiC ceramics
Pure SiC (a), PB1 (b), PB2 (c) and PB3 (d)

的小分子气体, 使得陶瓷泡沫孔径增大, 孔型拉长, 同时密度下降。

表 2 所示复相泡沫陶瓷的压缩强度随前驱体中 PBN 组分的增加而呈现出先增大后减小的趋势, 与一般情况下泡沫陶瓷气孔率越大, 压缩强度越小的关系相异, 这主要归因于其结构特点。含有 PBN 的复合前驱体所制备的泡沫陶瓷基体中不仅具有 h-BN 层状结构, 还出现了 SiC-BN-SiC 这样的强弱界面共同存在的复相网络结构, 如图 3(a)和(b)所示。此外, 在由不同 PBN 含量的前驱体制得的泡沫陶瓷的 XRD 谱图(图 4)中, 由纯 PCS 发泡所得产物只存在 β -SiC 的宽峰; 而试样 PB2 和 PB3 在 $2\theta=25^\circ$ 的位置出现的小峰则归属于 h-BN, 并且该峰位置相对于纯 BN 而言产生了一定的偏移, 这与 SiC-BN-SiC 结构的存在相关。在承压过程中, 一方面 h-BN 颗粒能够在裂纹尖端形成微裂纹或裂纹-颗粒相互作用, 从而吸收主裂纹的部分应变能, 有效抑制主裂纹的扩展, 即产生所谓的微裂纹增韧效果, 有利于提高材料的韧性和压缩强度^[13-15]。另一方面, BN 相与原来的 SiC 基体形成弱结合界面, 在荷载作用下弱界面处首先开裂。当应力较小时一定数量的微裂纹开始形成, 由于弱界面在基体中的不连续分布, 形成的微裂纹也呈不连续分布, 从而使裂纹扩展呈现非连续性。随着应力的增大, 微裂纹逐渐扩展、合并, 而强界面则阻止裂纹之间的连接, 使得在一定程度下弱界面的开裂并不能导致材料的整体破坏。相反, 随着断裂过程进行, 这种不连续开裂持续地耗散主裂纹的扩展能量, 增加材料的断裂功, 也即弱界面能产生和捕获微缺陷, 易促使微开裂延伸, 导致类似于金属的局部“剪切变形”, 并由此形成微裂纹作用区, 发挥类似微裂纹增韧的效果, 表现为能量耗散的“多级分叉”及类似断层的“桥联”等形式, 从而在很大程度上改善陶瓷材料的脆性^[16-17]。

从以上分析可知, 当基体中强弱界面合理分布时, 强界面能保证结构的完整性, 弱界面处形成微裂纹, 产生增韧增强效果, 强弱界面的共同作用使材料性能得以改善。但是过量软相性质材料的存在将导致材料的强度降低, 如表 2 中所示, 当 PBN 含量达到 50%时, 弱相占的比重已经很大, 弱界面增韧增强机制的作用减弱, 并且此时材料的孔隙率进一步增大, 最终使得其压缩强度有所降低。

2.2 泡沫陶瓷的抗氧化性能

2.2.1 非等温条件下的抗氧化性能

由不同组分比例的起始复合前驱体所制得泡沫陶瓷在非等温条件下的质量变化如图 5 所示, 650℃以下均未有显著的质量变化。随着温度继续升高, 四种成分的泡沫陶瓷分别开始失重, 表明材料中的残余碳组分发生氧化。其中样品 PB2 失重最小, 表明起始复合前驱体中不同组分比例达到最佳。测试后期材料失重结束, 这是由于在材料表面生成的氧化物保护膜阻止了氧元素的进一步扩散。泡沫陶瓷在高温下的增重过程在下节中具体考察。

2.2.2 等温条件下的抗氧化性能

将所有不同成分含量的泡沫材料分别在 800℃、900℃、1000℃和 1100℃等温条件下进行抗氧化性能测试, 总测试时间为 10 h。热重曲线如图 6(a)~(d)所示。总体而言, 除 PB1 和纯 PCS 泡沫试样在测试初期有失重, 其余测试时段中所有试样均表现为增重, 且基本符合抛物线规律: 在氧化初期为快速氧化过程, 氧化增重速率较大, 随着氧化时间的延长, 增重趋于平缓。这是由于复合材料的高温自愈合抗氧化性, 表面生成了一层氧化膜, 抑制了 O_2 向基体内部的扩散, 导致氧化速率明显降低, 此时氧化动力学为扩散控制阶段。PB2 试样在 800℃至 1100℃的条件下表现出优异的抗氧化性能。

对于上述所有试样而言, 在氧化过程过程中可

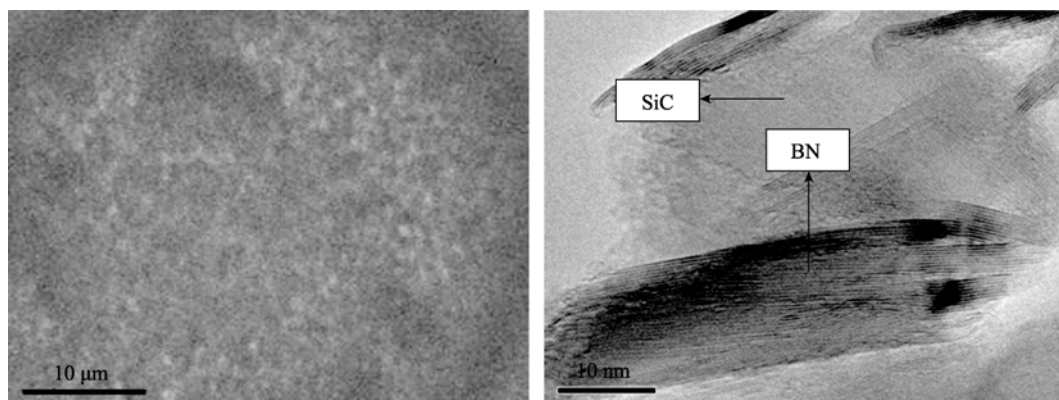


图 3 BN/SiC 复相泡沫陶瓷 BSE 电镜照片(a)和透射电镜照片(b)

Fig. 3 BSE (a) and TEM (b) morphologies of the as-fabricated porous BN/SiC ceramic foams

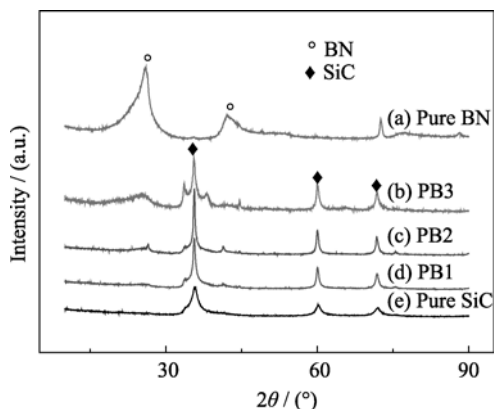


图 4 BN/SiC 复相泡沫陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the as-fabricated BN/SiC ceramic foams

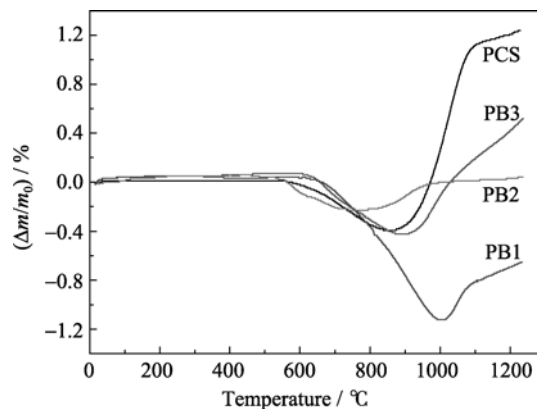


图 5 BN/SiC 复相泡沫陶瓷在非等温氧化过程中质量变化曲线

Fig. 5 Non-isothermal oxidation of the as-fabricated porous BN/SiC ceramics heated up to 1300°C in air

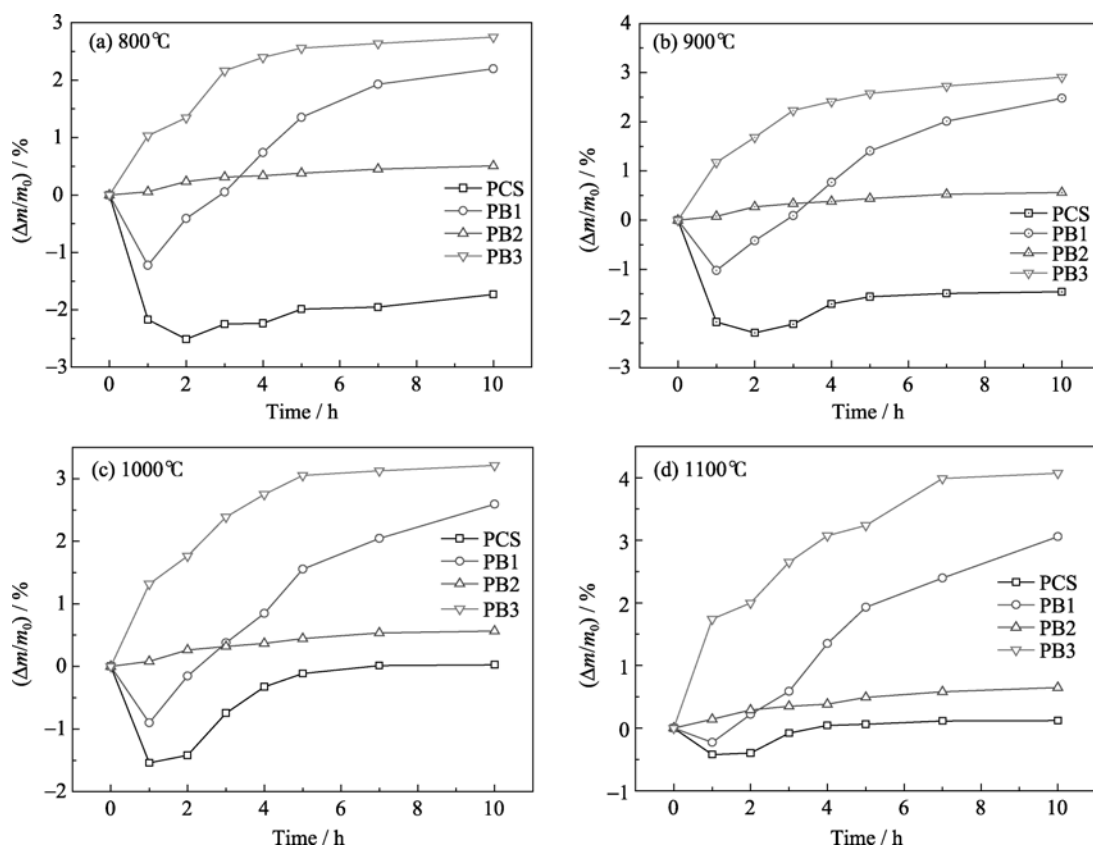
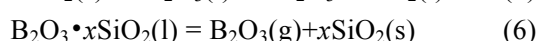
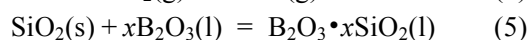
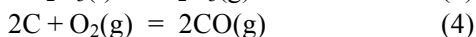
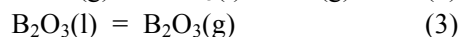
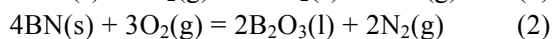


图 6 BN/SiC 复相泡沫陶瓷在不同温度下氧化过程中质量变化曲线

Fig. 6 Mass changes of the porous BN/SiC ceramics during oxidation in air for various durations and temperatures

能发生的主要化学反应如下:



其中, 反应(1)及(2)导致试样质量增加, 反应(3)、(4)和(6)导致试样失重. 试样氧化后质量的变化是上述

反应累计的结果. 氧化的整体进程可以解释为: 在氧化过程的初始阶段材料中的残余炭发生气化导致质量损失; 同时, SiC 和 BN 氧化生成 B_2O_3 和 SiO_2 , 又导致试样增重. 随着温度进一步升高, 在高于 800°C 时, 反应生成的液态 B_2O_3 与 SiO_2 相互作用, 形成稳定的玻璃态高硼硅物, 由于其挥发性极小, 并且氧气在其中的扩散率也极低, 所以作为保护层, 能比 B_2O_3 更有效地减少氧化速率^[18-20]. 样品 PB3

的增重速率最大, 这是由于其组分中 BN 的含量最高, 氧化形成的 B_2O_3 导致明显的氧化增重. 对于 PB2 试样, 其包含的 SiO_2 相与 BN 相的比例适中, 一方面较高含量 SiO_2 的存在使得生成的硼硅酸玻璃粘度和熔点会较高, 更不容易分解, 进而能更好的保护基体材料; 另一方面与 PB1 试样相比, PB2 含有更高含量的 BN, 所以会有充足量的 B_2O_3 生成, B_2O_3 含量越高, 生成硼硅酸盐将会更容易在样品表面铺展, 从而更好地发挥抗氧化作用, 所以试样 PB2 的抗氧化性能达到最优.

2.3 泡沫陶瓷的隔热性能

在本隔热性能测试条件下, PB2 泡沫陶瓷材料热面中心温度为 1400°C 时, 其背面中心温度仅为 280°C , 表现出良好的高温隔热性能, 如图 7(b)所示.

由于多孔介质内部传热机理非常复杂, 涉及固相和流体相的热传导以及它们之间的对流换热, 而且在高温下, 固体骨架表面之间的辐射换热不容忽视, 故工程上只能采用综合传热有效导热系数来描述. 采用有限差分方法, 对热传导方程进行求解:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k_T \nabla T + \rho C_p T U) = Q \quad (1)$$

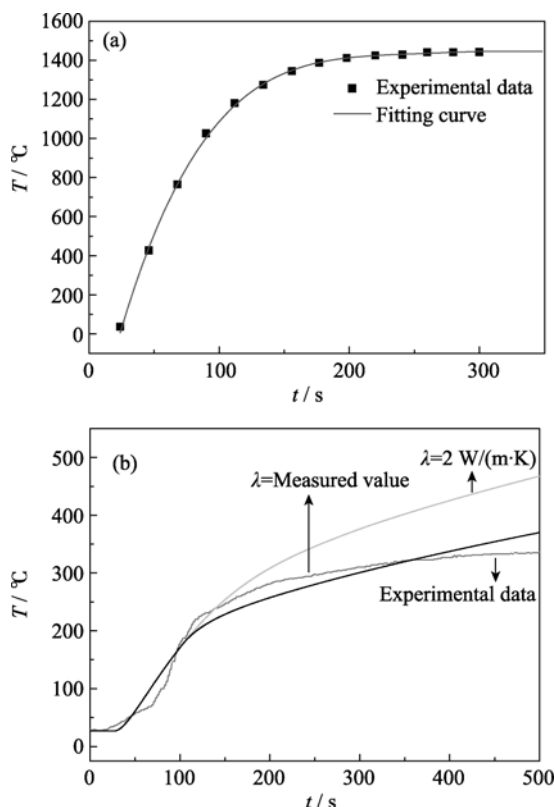


图 7 隔热测试材料热面中心(a)背面(b)升温历程及其拟合曲线

Fig. 7 Temperature-elevating curve and its stimulation of the center point of the heated surface (a) and the back (b) of the ceramic foam in the insulation test

(1)式中, ρ 为密度, C_p 为比热容, k_T 为有效热导率, Q 为源项, 包含辐射源项. 由于泡沫陶瓷内部气孔和气孔通道小, 气流阻力非常大, 因而材料内气体热对流可以忽略不计, 并设定体系中无热源项, 上式简化为:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k_T \nabla T) = 0 \quad (2)$$

(2)式即为耐烧蚀片及隔热材料中的传热控制方程; 图 8 为隔热测试的计算模型. 选取二维轴对称模型, 材料的综合传热效果用有效导热系数来描述, 忽略材料升温过程中的热膨胀因素, 采用 DO 辐射模型, 材料表面辐射散热, 与空气温度场耦合.

图 7(a)中给出了拟合材料热面中心的升温历程的多项式函数曲线, 将其设为边界和初始条件代入计算模型进行数值模拟, 由此得到图 7(b)中材料背面中心的温度变化曲线. 当预设有效热导率为常数 $2.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 时, 数值模拟的材料背部中心升温历程与实际升温并不十分吻合. 从图 7 看出, 在本实验测试条件下材料热导率的大小对材料内部升温历程的影响很大. 实际上, 泡沫陶瓷材料的有效热导率是随着温度升高而变化的. 图 9 为实际测得的 PB2 材料有效热导率与温度的关系曲线图, 从图中可以看出,

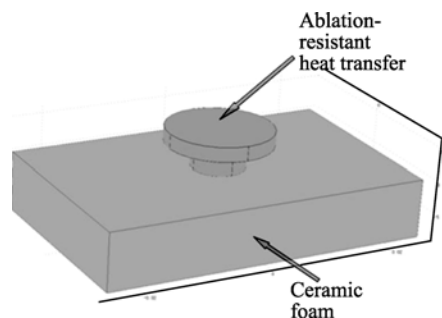


图 8 隔热测试的计算模型

Fig. 8 Calculation model of thermal insulation test

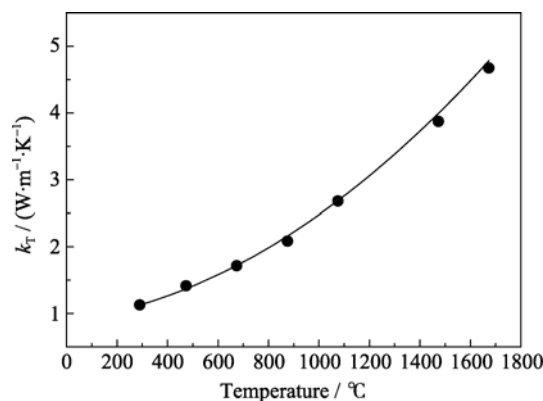


图 9 实验测得泡沫陶瓷 PB2 材料热导率与温度的关系

Fig. 9 Experimental thermal conductivity of the ceramic foam varies with temperature

泡沫陶瓷材料的热导率随温度的升高而升高,且温度越高,热导率变化越大.热导率在 500℃ 时为 1.5 W/(m·K);在 1500℃ 时仍小于 4.0 W/(m·K).将其设置为模拟计算的有效导热常数,得到的材料背部中心温度升温历程的数值模拟结果,与实际升温历程基本一致(见图 7),这表明模拟计算所选取的模型可用于评价泡沫陶瓷材料的高温隔热效果,但是仍然不能完全替代综合表观热导率的实验测试.

3 结论

采用前驱体聚合物发泡技术制备高孔隙率、大孔径的轻质 SiC-BN 复相泡沫陶瓷,其压缩强度约为纯 SiC 陶瓷泡沫的 5~10 倍;在 800~1100℃ 的温度区间内具有显著的抗氧化性能,同时具有良好的高温隔热性能.其中以起始组分重量比为 1:1 的复合前驱体所制备的 BN/SiC 复相多孔陶瓷的热导率在 500℃ 时为 1.5 W/(m·K);在 1500℃ 时仍小于 4.0 W/(m·K).

参考文献:

- [1] She J, Yang J, Kondo N, *et al.* High-strength porous silicon carbide ceramics by an oxidation-bonding technique. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**(11): 2852–2854.
- [2] Alvin M A. Advanced ceramic materials for use in high-temperature particulate removal systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**(10): 3384–3398.
- [3] Naslain R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview. *Compos. Sci. Technol.*, 2004, **64**(2): 155–170.
- [4] Jin Yong-Jae, Kim Young-Wook. Low temperature processing of highly porous silicon carbide ceramics with improved flexural strength. *J. Mater. Sci.*, 2010, **45**(1): 282–285.
- [5] Colombo P, Tatiana G R, Michael S, *et al.* Conductive ceramic foams from preceramic polymers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(10): 2265–2268.
- [6] Fitzgerald T J, Mortensen A, Michaud V J. Processing of micro-cellular SiC foams. Part II: ceramic foam production. *J. Mater. Sci.*, 1995, **30**(4): 1037–1045.
- [7] Zhang W G, Cheng H M, Sano H, *et al.* The effects of nanoparticulate SiC upon the oxidation behavior of C-SiC-B₄C composites. *Carbon*, 1998, **36**(11): 1591–1595.
- [8] Dong S, Katoh Y, Kohyama A. Processing optimization and mechanical evaluation of hot pressed 2D Tyranno-SA/SiC composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**(8): 1223–1231.
- [9] Nyutu E K, Suib S L. Experimental design in the deposition of BN interface coatings on SiC fibers by chemical vapor deposition. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **201**(6): 2741–2748.
- [10] Cofer C, Economy J. Oxidative and hydrolytic stability of boron nitride—a new approach to improving the oxidation resistance of carbonaceous structures. *Carbon*, 1995, **33**(4): 389–395.
- [11] Das M, Basu AK, Ghatak S, *et al.* Carbothermal synthesis of boron nitride coating on PAN carbon fiber. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29**(10): 2129–2132.
- [12] Lin X X, Shen Z X, Wei X, *et al.* High-temperature heat insulation performance of light weight composites. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, **28**(1): 8–14.
- [13] Wang R G, Pan W, Chen J, *et al.* Fabrication and characterization of machinable Si₃N₄/h-BN functionally graded materials. *Mater. Res. Bull.*, 2002, **37**(7): 1269–1277.
- [14] Li Y L, Qiao G J, Jin Z H. Machinable Al₂O₃/BN composite ceramics with strong mechanical properties. *Mater. Res. Bull.*, 2002, **37**(8): 1401–1409.
- [15] Wang X D, Qiao G J, Jin Z H. Fabrication of machinable silicon carbide–boron nitride ceramic nanocomposites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**(4): 565–570.
- [16] Wu H T, Zhang W G. Fabrication and properties of ZrB₂–SiC–BN machinable ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, **30**(4): 1035–1042.
- [17] L H Y, Lawn B R, Stephen M H. Hertzian contact response of tailored silicon nitride multilayers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(4): 1009–1014.
- [18] Jacobson N S, Morscher G N. High-temperature oxidation of boron nitride: II. Boron nitride layers in composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(6): 1473–1482.
- [19] Baskaran S, Halloran J W. Fibrous monolithic ceramics: III. Mechanical properties and oxidation behavior of the silicon carbide/boron nitride system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**(5): 1249–1255.
- [20] Guo Q G, Song J R, Liu L, *et al.* Relationship between oxidation resistance and structure of B₄C–SiC/C composites with self-healing properties. *Carbon*, 1999, **37**(1): 33–40.