碳化硅陶瓷基复合材料界面层技术研究进展

杨金华[1,2],吕晓旭[1,2],焦　健[1,2]

（1. 中国航发北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室,北京 100095;
2. 中国航发北京航空材料研究院航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室,北京 100095）

[摘要] 碳化硅陶瓷基复合材料的常用界面层为热解碳界面层与 BN 界面层,热解碳界面层的制备技术已经相对成熟,但由于在高于 400℃时易发生氧化而限制了其在高温氧化性气氛下的长时间使用;BN 界面层的制备技术近年得到了快速发展,并且新型原材料及新型制备工艺层出不穷;界面层评价技术方面,尽管其对复合材料性能优化具有重要意义,但是目前存在样品制备困难及数据分散度大的难题。针对界面层在碳化硅陶瓷基复合材料中的作用、常见的界面层类型、界面层的制备方法、界面层的评价方法及界面层的发展趋势进行了综合阐述。认为在开发新型前驱体、开发新型制备工艺、提高原材料利用率方面,界面层研究有着广阔的发展空间,进一步提高材料性能及多层界面层设计是其未来发展趋势。对国内该领域的发展有一定的参考价值。

关键词: 陶瓷基复合材料;界面层;碳化硅纤维;增韧机制;氮化硼;热解碳

Progress in Interphase Technology of Silicon Carbide Matrix Composites

YANG Jinhua[1,2], LÜ Xiaoxu[1,2], JIAO Jian[1,2]

(1. National Key Laboratory of Advanced Composites, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;
2. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Corrosion and Protection for Aviation Materials, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

[ABSTRACT] Silicon carbide matrix composites are composed of fibers, matrices and their interphases. The interphase, which connects the fiber and the matrix, has a significant impact on the performance of the composites. The most commonly used interphases are pyrolytic carbon and boron nitride. The preparation technology of pyrolytic carbon is relatively mature, but its long term use under high temperature oxidizing atmosphere is limited since it is prone to get oxidation when the temperature is above 400℃. The preparation technology of boron nitride has developed very rapidly in recent years and various new kinds of raw materials and preparation techniques have emerged. In terms of evaluation methods of the interphase, although it is very important to optimize the performance of the composites, the major problems are the difficulty in sample preparation and data dispersity. In this paper, the role of the interphase in silicon carbide matrix composites, common kinds of the interphases and their preparation technologies, the evaluation methods, and the future development trends of the interphases have been discussed comprehensively. There is a great space for further research on the development of new precursors, the development of new preparation techniques and the improvement of the utilization rate of raw materials. The further development of material properties and the design of multi-layer interfacial layer are the future trends. This paper has certain reference value for the development in the field.

Keywords: Ceramic matrix composite; Interphase; Silicon carbide fibers; Toughening machanism; BN; Pyrolytic carbon
DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2018.11.079

碳化硅陶瓷基复合材料通常由增强纤维、界面层及基体 3 部分组成(图 1)。基体通常具有脆性特征,受到外界应力时将首先发生开裂,而纤维受到外力时能够发生一定程度的延伸,即基体的断裂应变小于增强纤维的断裂应变(通常基体的断裂应变约为 0.1%,纤维的断裂应变 >0.6%)。只有基体产生的裂纹能够在纤维与基体

界面间发生偏转，从而避免纤维的断裂，才能使得复合材料表现出韧性特征。界面层通常为纤维表面的一类层状结构材料，其厚度通常 <1 μm，可以起到使基体产生的裂纹发生偏转的作用。界面层对于碳化硅基复合材料断裂行为起到决定性作用，无界面层或界面层设计不合理的复合材料通常为脆性断裂，而设计合理的界面层将使复合材料呈现韧性断裂。

纤维在复合材料中的表面积非常大，其理论表面积为：

$$S=8V_{\mathrm{f}}\frac{V}{D} \quad (1)$$

式中，V_{f} 为纤维体积分数，V 为复合材料体积，D 为纤维直径。假设复合材料为 200mm × 200mm × 3mm 的平板，纤维体积分数为 40%，纤维直径为 12 μm，则复合材料中纤维的表面积为 32m^2。在如此大的表面积上制备界面层将对复合材料的各项性能产生显著影响。因此，理解界面层在复合材料中所起的作用、熟悉其制备方法及评价方法、根据使用需求进行界面层设计至关重要。

1 界面层在陶瓷基复合材料中的作用

对于单体陶瓷材料而言，当其受到拉伸应力时，应力较小时表现为弹性变形；随着应力增大，材料缺陷部位产生裂纹，裂纹迅速扩展，致使材料发生脆性断裂。而陶瓷基复合材料受到拉伸应力时，在基体开裂之前为弹性变形；随着拉伸应力的增大，基体开始产生裂纹，此时纤维开始脱黏，并起到裂纹桥联的作用；随着拉伸应力进一步加大，裂纹达到饱和，起桥联作用的纤维开始拔出；随着拉伸应力的继续加大，纤维开始断裂，直至材料达到最高强度，如图 2 所示。二者之所以以不同行为方式断裂，主要是界面层在复合材料断裂过程中起到了作用 [1]。

由于界面层的存在，能够使陶瓷基复合材料发生韧性断裂，其增韧机制包括：裂纹偏转、纤维脱黏、纤维桥联和纤维拔出（如图 3 所示 [2]），其中纤维拔出是复合材料主要增韧机制，通过纤维拔出过程的摩擦耗能，复合材料断裂功增大，而纤维拔出过程的耗能取决于纤维拔出长度和脱黏面的滑移阻力，滑移阻力过大，纤维拔出长度较短，增韧效果不好；滑移阻力过小，尽管纤维拔出较长，但摩擦做功较小，增韧效果也不好，同时强度较低，如图 4 所示 [2]。纤维拔出长度取决于纤维强度分布与界面滑移阻力，而滑移阻力的大小主要取决于纤维界面层及纤维表面粗糙度。概括而言，界面层的功能主要有 [3]：

（1）“弱界面”作用。当基体裂纹扩展到界面层区域时，将发生裂纹偏转，从而调节界面应力，阻止裂纹直接穿过纤维扩展，进而实现纤维的脱黏、拔出等吸能机制，而无界面层保护的复合材料则发生脆性断裂，如图 5 所示。

（2）“桥梁”作用。纤维是复合材料中的主要承载

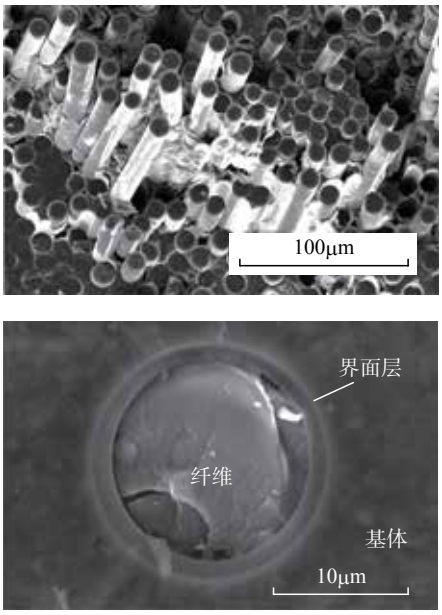


图1 陶瓷基复合材料微观形貌

Fig.1 Microstructure of ceramic matrix composites

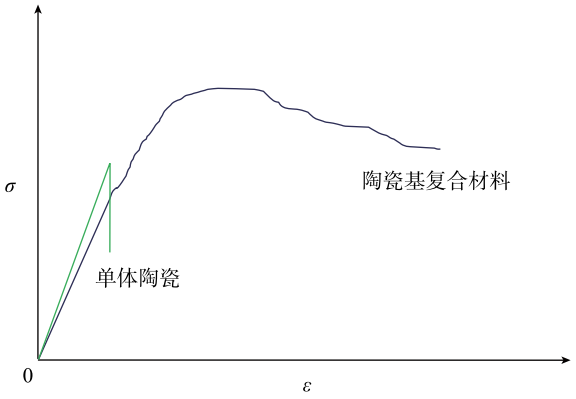


图2 单体陶瓷与陶瓷基复合材料应力-应变曲线

Fig.2 Stress-strain curves of monolithic ceramics and ceramic matrix composites

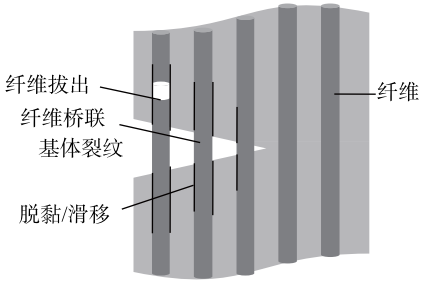


图3 纤维增强陶瓷基复合材料增韧机制

Fig.3 Matrix crack growth mechanisms that operate in CMCs

相，因此界面层必须有足够的界面结合强度来实现载荷的传递。

（3）“缓解层”作用。陶瓷基复合材料中纤维与基体热膨胀系数存在差异，制备过程中产生的热应力可以通过界面层进行缓解。

（4）“保护层”作用。在复合材料高温制备过程中，纤维与基体组元会相互扩散、溶解，甚至发生化学反应，而合适的界面层能够有效阻止纤维受损伤。

2 常见的界面层材料

界面层在碳化硅陶瓷基复合材料中起到至关重要的作用，但是并非所有的高温材料均可作为界面层材料，碳化硅陶瓷基复合材料中能够作为界面层的材料需满足 3 个条件 [4-5]：

（1）低模量。较低的模量可以缓解纤维与基体热膨胀系数及模量的失配，从而减小纤维的物理损伤。

（2）低剪切强度。由于界面区是预定使基体发生裂纹偏转的位置，因此界面层要有较低的剪切强度，从而可以实现裂纹的偏转、纤维的拔出、脱黏等增韧机制。

（3）高化学稳定性。防止纤维在复合材料制备过程中受损，并且在复合材料使役过程中能够稳定存在。

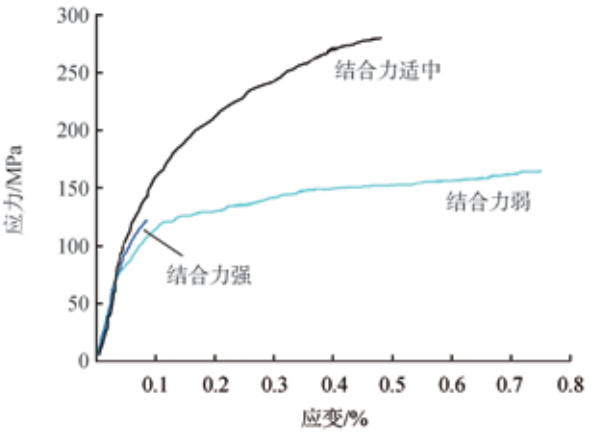


图4 不同界面层结合强度对材料性能的影响

Fig.4 Influence of bonding strength on mechanical properties of CMCs

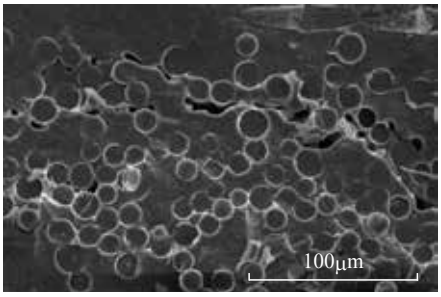


图5 SiC/SiC复合材料脆性断裂微观形貌

Fig.5 Microstructure of brittle fracture surface of SiC/SiC composites

能够满足上述条件的界面层材料并不多，该类材料通常由层状晶体材料组成，层间结合力较弱，且层片方向与纤维表面平行，常用的有热解碳界面层与氮化硼界面层。

热解碳是较为传统且常见的陶瓷基复合材料界面层。最开始的时候研究人员发现，纤维表面原位生成的碳界面层能够使得纤维与基体之间产生弱界面，从而提高复合材料的断裂韧性。之后，研究人员开始通过在纤维表面沉积热解碳的方式制备热解碳界面层 [1]。于新民等 [6] 制备了含有碳界面层的 SiC/SiC 复合材料，并研究了界面层厚度对材料力学性能的影响，结果表明，0.1 μm厚的界面层使材料的弯曲强度提高了 104.2%；界面层厚度增加到 0.16 μm时，纤维的增强效果减弱，材料的断裂行为变差。该课题组还研究了热解碳界面层厚度分别为 0、90nm、180nm、310nm 时 SiC/SiC 复合材料的强度，结果表明，当热解碳界面层厚度为 90nm 时，复合材料的力学性能最高，进一步增加界面层厚度致使纤维受到损伤，材料的力学性能下降 [7]。

氮化硼通常有两种存在形式，立方氮化硼与六方氮化硼。立方氮化硼具有类金刚石结构特征，六方氮化硼则于石墨结构相近。六方氮化硼与热解碳界面层相比，其最大的优势在于抗氧化性。1987 年，Rice[8] 首次在纤维表面制备氮化硼界面层，并应用于陶瓷基复合材料的制备，其结果表明，氮化硼界面层显著提升了复合材料的性能。之后越来越多的研究人员开始关注该类界面层材料，并发展出一系列的制备方法。与热解碳界面层不同，六方氮化硼氧化生成的氧化硼能够阻止氧气对于纤维的进一步氧化，从而提高了复合材料的高温性能 [9]。研究还表明，氮化硼界面层的晶型结构越完善，复合材料的抗氧化性能越好 [9]。Wu 等 [10] 发现，沉积 BN 界面层的 SiC/SiC 复合材料弯曲强度为 276MPa，而采用相同工艺，无界面层的 SiC/SiC 复合材料弯曲强度仅为 70MPa。Mu 等 [11] 采用蘸涂法在碳化硅纤维表面制备了 BN 界面层，并采用 PCS（聚碳硅烷）前驱体浸渍裂解法在 BN 界面层表面制备了 SiC 界面层，结果表明，采用 BN/SiC 双界面层制备的复合材料弯曲强度为 272MPa，而无界面层的 SiC/SiC 复合材料的弯曲强度仅为 126MPa。Liu 等 [12] 采用蘸涂法在碳化硅纤维表面制备了 BN 界面层，结果表明，与无 BN 界面层的 SiC/SiC 复合材料相比，弯曲强度提高了近两倍。Rice 等 [8] 的研究结果表明，没有界面层的复合材料其强度仅有 80MPa，而含有 BN 界面层的复合材料，其强度高达 280MPa。

采用热解碳作为界面层能够使复合材料常温性能

或高温惰性气氛下性能得到显著提升，但是热解碳在空气气氛下 400℃便开始氧化 [13]，而陶瓷基复合材料多数情况是在空气气氛下使用，因此热解碳界面层并非理想界面层。通常热解碳界面层需要基体具有高的致密度，从而使纤维不与外界氧化性气氛直接接触，或者在热解碳表面再沉积一层或多次致密的保护类界面层，但是在有裂纹产生的情况下，热解碳界面层仍然容易受到损伤。氮化硼界面层在抗氧化方面优于热解碳界面层，但是其本身也非理想界面层，例如在湿气环境下，氮化硼界面层也容易受到损伤。尽管大量研究人员试图开发新类型的界面层材料，但是截至目前还未见到相关报道。即使是多界面层材料，通常在内界面层也选用热解碳界面层或氮化硼界面层，而外界面层通常起到保护内界面层的作用 [14]。因此，开发新类型的抗氧化界面层是未来的发展趋势之一。

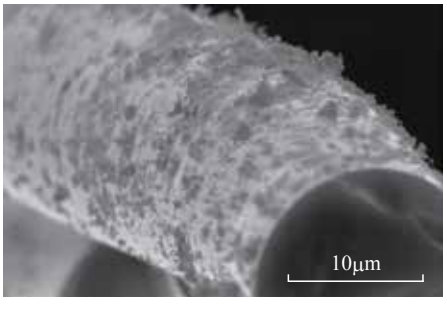
3 界面层常用的制备方法

3.1 氮化硼界面层常用的制备方法

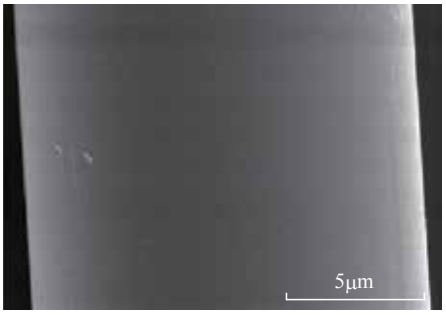
BN 界面层的制备方法主要采用化学气相渗透法、先驱体浸渍裂解法及蘸涂反应法。采用化学气相渗透法时，常用的前驱体类型有 BF_3 或 BCl_3[15-17] 与 NH_3，其中采用 BF_3 时，由于产物 HF 为强腐蚀性气体，因此不建议采用。其他类型的含硼前驱体也可以用于化学气相渗透法制备 BN 界面层。Wu 等 [10] 采用 $Cl_3B_3N_3H_3$ 为前驱体，采用化学气相渗透法制备了 BN 界面层。研究表明，沉积速率及结构与沉积温度、氢气流速及沉积时间有关。Lorrette 等 [18] 采用三（二甲氨基）硼烷（$C_6H_{18}BN_3$，TDMAB）作为前驱体，氢气作为载气，通过焦耳热将碳纤维加热到 1300℃，在其表面制备了 BN 界面层，该前驱体具有无毒、非燃爆、对纤维无腐蚀的优点。B_2H_6 与氨气在 700℃的温度下也可以制备出 BN 界面层，制备的界面层表面光滑，并且无明显缺陷。当氨气过量时，俄歇电子能谱表明制备的 BN 近乎化学计量比。研究还表明在 500~900℃之间，温度对沉积速率影响不大 [19]。此外，具有化学计量比的前驱体近年来也受到重视，如 BH_3NH_3[20-22] 与 $B_3N_3H_6$[23]。采用蘸涂反应法时，通常采用尿素引入氮源，采用硼酸引入硼源。Mu 等 [11] 采用尿素与硼酸蘸涂法在碳化硅纤维表面制备了 BN 界面层，进而采用 PCS 前驱体浸渍裂解法在 BN 界面层表面制备了 SiC 界面层，X- 射线衍射法、拉曼光谱及扫描电镜得出的结果表明，制备的 BN 界面层晶型较差。Liu 等 [12] 也采用硼酸与尿素制备了 BN 界面层，当蘸涂次数达到 3 次时，可形成比较致密的 BN 界面层。笔者采用前驱体浸渍裂解法制备了 BN 界面层，通过控制前驱体的浓度与浸渍次数实现对界面层厚度的控制，制备的 BN 界面层能够在纤维表面均匀覆盖，但是较为疏松，如图 6（a）所示。采用化学气相渗透法制备的 BN 界面层（图 6（b））的优点是较为致密、均匀性好，通过调节沉积温度与时间等参数可以实现 BN 晶型及厚度的调控，但是此种方法对于设备要求较高，该方法是目前最常用的 BN 界面层制备方法。而采用先驱体浸渍裂解法或蘸涂法制备 BN 界面层时，工艺相对较为简单，并且通常对设备要求较低，但是制备的界面层较为疏松。

3.2 热解碳界面层常用的制备方法

热解碳的制备方法有化学气相渗透法与树脂浸渍裂解法。化学气相渗透法制备热解碳通常指采用含有碳、氢元素的烷基、烯基或者炔基等气体，它们在一定温度下发生脱氢反应，在纤维表面沉积剩余的碳或者碳的同素异形体，得到的界面层较为致密，如图 7 所示。为增加纤维束内沉积的均匀性，理想的化学气相渗透沉积条件是无限缓慢的沉积速率 [24]，因此通常界面层沉积是在负压下实现。根据制备工艺条件的不同，热解碳依据微观结构的不同可以被分为各向同性热解碳与各向异性热解碳两类 [25]。化学气相渗透法采用的先驱体类型有乙炔 [26]、丙烯 [7-8,27]、甲烷 [28]、丙烷 [29-30]、天然气 [31-32]、液化石油气 [33] 等气体，其中甲烷最易控制，研究也相对成熟，最佳沉积温度为 1100℃左右。乙炔沉积温度大



（a）PIP 工艺制备的 BN 界面层



（b）CVI 工艺制备的 BN 界面层

图6 由不同工艺制备的BN界面层

Fig.6 BN interphase prepared by different methods

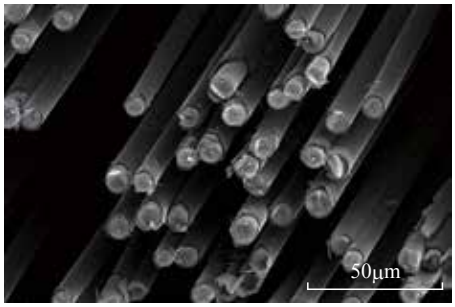


图7 CVI工艺制备的热解碳界面层
Fig.7 PyC interphase prepared by CVI method

约 700~900℃,但是由于乙炔非常活泼,因此沉积产物复杂,甚至有纳米管生成,沉积参数不易控制。天然气与液化石油气等气体通常为降低成本而在制备碳 / 碳复合材料时使用,采用其制备碳化硅陶瓷基复合材料界面层的报道较少。

采用浸渍裂解法制备热解碳界面层时,通常是将纤维浸入到高分子溶液中,例如酚醛树脂,经干燥除掉溶剂后再在惰性气氛中裂解。通过控制树脂溶液的浓度及浸渍次数来实现对界面层厚度的控制。Jones 等 [34] 采用裂解法将 Nicalon 纤维表面的上浆剂进行裂解,从而得到一层薄薄的热解碳界面层,结果表明 Nicalon 纤维增强的碳化硅基复合材料性能得到了提升。

3.3 界面层制备方法比较

界面层制备方法主要有化学气相沉积法、前驱体浸渍裂解法及蘸涂反应法等,其中前驱体浸渍裂解法与蘸涂反应法工艺相对简单,对于设备要求较低,但是形成的界面层致密度通常较低,且试验结果重复性较差。化学气相反应法制备界面层可以实现对界面层厚度、晶型结构的调控,是目前主流的纤维界面层制备方法,然而仍具有以下缺点:

(1)设备要求高:界面层沉积设备,尤其是氮化硼沉积设备,对于沉积设备具有较高的要求,通常涉及气体混合系统、高温加热系统、尾气过滤系统以及尾气处理系统。

(2)能源消耗高:界面层沉积温度通常在 700~1400℃之间,并且沉积过程从几十分钟到几小时甚至几十小时不等,因此沉积过程需要消耗大量的水、电等资源,属于高能耗工艺过程。

(3)环境污染大:热解碳沉积过程中会产生大量有机气体、焦油等污染物,氮化硼沉积过程中会产生大量粉尘、HCl 或 HF 酸等强腐蚀性气体,因此属于高污染工艺过程 [13,35]。

(4)原材料利用率低:目前界面层沉积较为成熟的技术为等温气相沉积技术,炉体空间利用率通常较低,且原材料转化率也较低 [36-37]。

4 界面性能评价技术

与力学性能密切相关的界面性能主要有:界面强度(拉伸强度与剪切强度)、摩擦系数、界面剪切应力及界面滑移能,其中界面拉伸强度是指当复合材料受到垂直于纤维轴方向的拉伸应力时不发生破坏的强度,界面剪切强度是指使纤维脱黏所需的应力大小,界面剪切应力是指界面产生裂纹时所需的应力。界面性能的测试主要是在界面施加拉伸或剪切力。由于使界面产生拉伸应力的表征测试难度较大,因此大部分界面性能的表征主要集中在界面剪切强度的表征,其主要的测试方法是将纤维拉拔出或者是推出基体,从而测试其结合力 [38-39]。

为了表征复合材料中纤维界面结合强度,有一种方法是借鉴树脂基复合材料中的单纤维拔出方法。如图 8 所示 [40],嵌入基体中的单根纤维另一端裸露在外面,通过拉伸试验机测量纤维拔出时需要的力及位移。另一种引申出来的测试方法是将纤维的两端置于基体中,中间部分裸露在外面,然后采用拉伸试验机测量纤维拔出时的力与位移 [40]。随着拉伸试验机夹具位移的不断变化,牵引力最终将达到峰值,进而迅速下降。通常认为牵引力达到峰值时纤维开始脱黏,力迅速下降阶段是由于纤维从基体中开始滑脱造成,该部分的应力应变曲线能够反映出摩擦力的大小。在纤维完全拔出之前,通过反复加载卸载可以测量出静态或动态的摩擦力大小。数据处理时,通过综合考虑纤维直径、埋入深度、纤维与基体的模量等参数,可以得出剪切强度、摩擦剪切强度及摩擦系数等值。

评价纤维界面剪切性能及摩擦性能最常用的方法是顶出法(图 9)。Marshall 等 [41] 采用维氏硬度计将抛光后的复合材料中的纤维顶出来测量复合材料的界面性能。后来根据此方法延伸出较多的界面性能测试方法,当测试方法中样品较厚,顶出时只有部分纤维脱黏;

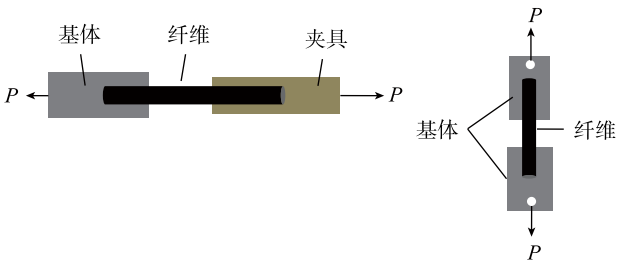


图8 纤维拔出法测定界面强度示意图
Fig.8 Schematic illustrations of single fiber pullout tests for determining interfacial bonding strength

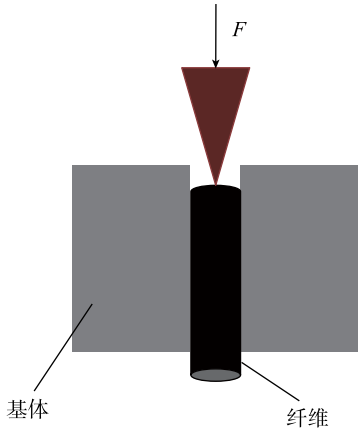


图9 纤维顶出法示意图

Fig.9 Schematic representation of the fiber push out method

当测试方法中样品较薄，样品中的纤维可以被全部顶出。其中后者就是现在常用的顶出法[42-43]。Marshall等[41]报道了一种超微力顶出法的试验设备，力的调节幅度可达0.3mN，位移分辨率为0.16nm，压头采用三角形锥头，通过电磁感应装置实现对压头施加力的调节，通过电容位移计实现压对头位移的监测。此外，采用单根纤维或单束纤维制备的微复合材料拉伸测试也可以表征纤维与基体结合的界面性能。

纤维拔出法对于制样要求特别高，细直径纤维通常难以制备出满足要求的样品，因此多数用于测试碳芯碳化硅纤维制备的复合材料，如SCS-6。顶出法由于样品制备相对简单，因此可适用于细直径或大直径纤维制备的陶瓷基复合材料样品，且由于该方法理论计算模型较多，应用相对广泛。

界面性能主要通过滞回曲线、基体裂纹及非线性变形进行表征，其中界面剪切强度与滞回曲线的宽度（$\delta\Delta$）有关联：

$$\tau=\frac{b_2 N(1-a_1 V_f)^2 R_f}{2V_f^2 E_m}\left(\frac{\sigma_p^2}{\delta\Delta}\right)\left(\frac{\sigma}{\sigma_p}\right)\left(\frac{1-\sigma}{\sigma_p}\right) \quad (2)$$

式中，$a_1=\frac{E_f}{E_c}$，$b_2=\frac{(1+\vartheta)E_m(E_f+(1+2\vartheta)E_c)}{E_f[(1+\vartheta)E_f+(1-\vartheta)E_c]}$，$\sigma$为加载过程中的应力大小，$\sigma_p$为卸载后的初始应力，$E_c$为微复材的模量，$R_f$为纤维半径，泊松比$\vartheta=\vartheta_m=\vartheta_f$，$E_m$为基体模量，$E_f$为纤维模量，$V_f$为纤维体积分数。通过微试样拉伸断裂前最后一次循环中的$\delta\Delta-\sigma$数据得出界面剪切强度值，通过扫描电镜确定断裂后标距区域内基体裂纹的数目N。

界面剪切强度与基体中的裂纹达到饱和时裂纹间距（l_s）与相应的应力同样有关联：

$$\tau=\frac{\sigma_s R_f}{2V_f l_s\left(1+\frac{E_f V_f}{E_m V_m}\right)} \quad (3)$$

$$\tau=\frac{\sigma_s R_f V_m}{2V_f l_s} \quad (4)$$

此外，界面剪切强度还可以从应力应变曲线中采用非线性变形模型得出。τ值可以通过对比理论应力应变曲线与实际试验曲线而得出[44]。采用不同的方法测得的界面剪切强度如表1所示[13,37,45-47]。尽管数据分散性较大，并且不同方法得出的界面剪切强度相差较大，但是对于未处理的碳化硅纤维制备的SiC/SiC复合材料而言，当采用热解碳作为界面层时，界面剪切强度为10~20MPa之间；而对于处理过的碳化硅纤维制备的复合材料，界面剪切强度在100~300MPa之间，并且当界面层剪切强度较高时，材料的强度也随之升高[48]。

5 结论

界面层对于复合材料的性能起着举足轻重的作用，目前碳化硅陶瓷基复合材料的制备仍以热解碳界面层或BN界面层为主，热解碳界面层的制备技术已经相对成熟，BN界面层的制备技术近年仍在快速发展，尤其是新型原材料及新型制备工艺层出不穷。界面层的表征评价技术对于复合材料性能优化具有重要意义，但是目前表征评价技术仍然存在样品制备困难及数据分散度大的问题。尽管目前界面层制备技术及相关理论已经相对成熟，但是未来在以下方面仍存在较广阔的发展空间：

（1）开发新型前驱体。开发具有环境友好型特点的新型前驱体，从而减少对于环境的污染，并且能在较低温度下进行沉积，从而降低能耗。

（2）开发新型制备工艺，提高原材料利用率。开发新型沉积工艺，例如非等温气相沉积，以提高原材料利用率；另一方面，可以提高炉体空间利用率或增加纤维渗透性，如发展连续单丝沉积系统。

为充分发挥界面层在复合材料中所起的作用，进一步提高材料性能，多层界面层设计可能成为未来发展趋势，例如双界面层设计理念可以实现对内界面层的保护、提高材料抗氧化性等优点。此外，由于BN界面层对于湿气具有敏感性，因此掺杂某些元素，例如硅掺杂氮化硼，可以提高界面层的抗氧化性，该类型的抗氧化界面层设计也为发展趋势之一。

参 考 文 献

[1] BELITSKUS D. Fiber and whisker reinforced ceramics for structural applications[M]. Boca Raton: CRC Press, 1993.

表1 不同方法测定的界面剪切强度

界面层	界面层制备方法	τ/MPa	样品	方法	参考文献
碳纤维 /PyC/SiC	CVI	13~30	Mini 复合材料	Equation 4-4	[45]
Nicalon/BN/SiC	CVI	40~100	Micro 复合材料	Push in/push out	[13]
		40~140	2D 复合材料	Push out	
Nicalon/BN/SiC	CVI	15~35	Mini 复合材料	Hysteresis loops	[46]
Hi-Nicalon/BN/SiC	CVI	5~25	—	—	[37]
Sylramic/BN/SiC	自生长 + CVI	70	—	—	[37]
Nicalon(未处理纤维)/PyC/SiC	CVI	12	2D 复合材料	Equation 4-2	[46]
		8		Equation 4-3	
		0.7~4		Hysteresis loops	
		14~16		Push out	
		3		Hysteresis loops	
		4~20		Model of tensile behavior	
		21~115		Hysteresis loops	
		40~80	Mini 复合材料	Model	
Hi-Nicalon(未处理纤维)/PyC/SiC	CVI	50~12	Mini 复合材料	Hysteresis loops	[46]
		34~81		Equation 4-2	
		29~71		Equation 4-3	
		100		Model	
Nicalon(未处理纤维)/$(PyC/SiC)_4$/SiC	CVI	9	2D 复合材料	Hysteresis loops	[46]
		12~28		Push out	
Nicalon(未处理纤维)/$(PyC/SiC)_{10}$/SiC	CVI	35~100	Mini 复合材料	Hysteresis loops	[46]
		25~89		Equation 4-2	
		22~78		Equation 4-3	
		100		Model	
Nicalon(处理纤维 *)/PyC/SiC	CVI	203	2D 复合材料	Equation 4-3	[46]
		140		Equation 4-2	
		190~370		Hysteresis loops	
		100~270		Push out	
Nicalon(处理纤维 *)/$(PyC/SiC)_2$/SiC	CVI	150	2D 复合材料	Hysteresis loops	[46]
		133		Push out	
Nicalon(处理纤维 *)/$(PyC/SiC)_4$/SiC	CVI	90	2D 复合材料	Hysteresis loops	[46]
		90		Push out	
Nicalon(处理纤维 *)/PyC/SiC	CVI	46~127	Mini 复合材料	Hysteresis loops	[46]
		54~160		Equation 4-2	
		50~140		Equation 4-3	
		150		Model	
Nicalon(处理纤维 *)/$(PyC/SiC)_{10}$/SiC	CVI	113~216	Mini 复合材料	Hysteresis loops	[47]
		61~117		Equation 4-2	
		54~103		Equation 4-3	
		350		Model	

注：处理纤维 *，纤维经过预处理以提高纤维与界面的结合强度。

[2] NAIR S V, JAKUS K. High temperature mechanical behavior of ceramic composites[M]. Waltham: Butterworth-Heinemann, 1995.

[3] 尹鸿峰 , 魏剑 . 复合材料 [M]. 北京 : 冶金工业出版社 , 2015.

YIN Hongfeng, WEI Jian. Composites[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015.

[4] 张立同 . 纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料 : 模拟、表征与设计 [M]. 北京 : 化学工业出版社 , 2009.

ZHANG Litong. Fiber-reinforced silicon carbide ceramic composites-modeling, characterization & design[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.

[5] 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.

[6] 于新民 , 周万城 , 郑文景 , 等 . 2.5 维碳化硅纤维增强碳化硅复合材料的力学性能 [J]. 硅酸盐学报 , 2008, 36(11): 1559–1563.

YU Xinmin, ZHOU Wancheng, ZHENG Wenjing, et al. Mechanical property of 2.5 dimensional silicon carbide fiber reinforced silicon carbide composites[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(11): 1559–1563.

[7] 于新民 , 周万城 , 罗发 , 等 . SiC/SiC 复合材料的力学性能 [J]. 航空材料学报 , 2009, 29(3): 93–97.

YU Xinmin, ZHOU Wancheng, LUO Fa, et al. Mechanical properties of SiC/SiC composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2009, 29(3): 93–97.

[8] RICE R W. BN coating of ceramic fibers for ceramic fiber composites: US4642271[P]. 1987–02–10.

[9] REBILLAT F, GUETTE A, ESPITALIER L, et al. Oxidation resistance of SiC/SiC micro and mini composites with a highly crystallised BN interphase[J]. Journal of European Ceramic Society, 1998, 18(13): 1809–1819.

[10] WU H T, CHEN M W, WEI X, et al. Deposition of BN interphase coatings from B-trichloroborazine and its effects

on the mechanical properties of SiC/SiC composites[J]. Applied Surface Science, 2010, 257(4): 1276–1281.

[11] MU Y, ZHOU W C, LUO F, et al. Effects of BN/SiC dual-layer interphase on mechanical and dielectric properties of SiC_f/SiC composites[J]. Ceramic International, 2014, 40(2): 3411–3418.

[12] LIU H T, TIAN H. Mechanical and microwave dielectric properties of SiC_f/SiC composites with BN interphase prepared by dip-coating process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(10): 2505–2512.

[13] TONG D J, WANG H P, WANG L, et al. Coating of poly (carborane-carbosilane-phenylacetylene) on carbon fibers with excellent oxidation protection[J]. Surface and Coating Technology, 2017, 319: 335–344.

[14] POERSCHEKE D L, ROSSOL M N, ZOK F W. Intermediate temperature internal oxidation of a SiC/SiCN composite with a polymer-derived matrix[J]. Journal of America Ceramic Society, 2016, 99(9): 3120–3128.

[15] YE F, ZHANG L T, YIN X W, et al. The improvement of wave-absorbing ability of silicon carbide fibers by depositing boron nitride coating[J]. Applied Surface Science, 2013, 270: 611–616.

[16] LEAPAROUX M, VANDENBULCKE L, SERIN V, et al. The interphase and interface microstructure and chemistry of isothermal/isobaric chemical vapour infiltration SiC/BN/SiC composites: TEM and electron energy loss studies[J]. Journal of Materials Science, 2004, 32(17): 4595–4602.

[17] PUYOO G, TEYSSANDIER F, PAILLER R, et al. Boron carbonitride coatings synthesized by LPCVD, structure and properties[J]. Carbon, 2017, 122: 19–46.

[18] LORRETTE C, WEISBECKER P, JACQUES S, et al. Deposition and characterization of hex-BN coating on carbon fibres using tris(dimethylamino)borane precursor[J]. Journal of European Ceramic Society, 2007, 27(7): 2737–2743.

[19] GULDEN T D, HAZLEBECK D A, NORTON K P, et al. Ceramic fiber coatings by gas-phase and liquid-phase processes[C]//14th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings. Hoboken: John Wiley and Sons, Inc., 2008.

[20] KIM K K, HSU A, JIA X, et al. Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on Cu foil using chemical vapor deposition[J]. Nano Letters, 2012, 12(1): 161–166.

[21] GAO Y, REN W, MA T, et al. Repeated and controlled growth of monolayer, bilayer and few-layer hexagonal boron nitride on Pt foils[J]. ACS Nano, 2013, 7(6): 5199–5206.

[22] SUN N J, WANG C, JIAO L Y, et al. Controllable coating of boron nitride on ceramic fibers by CVD at low temperature[J]. Ceramics International, 2017, 43(1): 1509–1516.

[23] LI J S, ZHANG C R, LI B. Preparation and characterization of boron nitride coatings on carbon fibers from borazine by chemical vapor deposition[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(17): 7752–7757.

[24] KOTLENSKY W. Chemistry and physics of carbon[M]. New York: Marcel Dekker, 1973.

[25] 尹洪峰 , 徐永东 , 张立同 . 纤维增韧陶瓷基复合材料界面相的作用及设计 [J]. 硅酸盐通报 , 1999, 18(3): 23–28.

YIN Hongfeng, XU Yongdong, ZHANG Litong. The role and design of the interface for ceramic composites[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1999, 18(3): 23–28.

[26] 唐明国 , 吴世洪 , 刘海 , 等 . 乙炔浓度对疏松热解碳的影响 [J]. 炭素 , 2015, 163(2): 21–24.

TANG Mingguo, WU Shihong, LIU Hai, et al. Influence of acetylene percentage on performances of porous pyrolytic carbon[J]. Carbon, 2015, 163(2): 21–24.

[27] 孟志新 , 成来飞 , 刘善华 , 等 . PyC 层对 SiC 纤维束及 Mini SiC/SiC 复合材料拉伸性能和强度分布的影响 [J]. 材料导报 , 2011, 25(8): 5–7.

MENG Zhixin, CHENG Laifei, LIU Shanhua, et al. Effect of PyC layer on tensile properties and strength distribution of SiC fiber bundles and Mini SiC/SiC composites[J]. Materials Review, 2011, 25(8): 5–7.

[28] 白龙腾 , 王毅 , 杨晓辉 . 工艺参数对 CVD 制备热解碳界面层厚度的影响 [J]. 火箭推进 , 2014, 40(3): 77–82.

BAI Longteng, WANG Yi, YANG Xiaohui. Effects of process parameters on thickness of pyrolytic carbon interface layer by CVD[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2014, 40(3): 77–82.

[29] 王坤杰 , 王洲 , 崔红 , 等 . C/C 复合材料 CVD 过程中气相反应分析 [J]. 宇航材料工艺 , 2014, 44(3): 54–57.

WANG Kunjie, WANG Zhou, CUI Hong, et al. Analysis on gaseous reaction of CVD process during preparation of C/C composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2014, 44(3): 54–57.

[30] 邱海鹏 , 孙明 , 李秀倩 , 等 . 氮气对 CVI 碳 / 碳复合材料密度分布及结构的影响 [J]. 航空制造技术 , 2007, 50(S1): 30–33.

QIU Haipeng, SUN Ming, LI Xiuqian, et al. Influence of nitrogen on the density distribution and microstructure of C/C composites formed by CVI[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2007, 50(S1): 30–33.

[31] FARHAN S, LI K Z, GUO L J. A novel thermal gradient chemical vapor infiltration process for carbon-carbon composites[J]. New Carbon Materials, 2007, 22(3): 247–252.

[32] 李静尧 , 罗瑞盈 . 载气对碳 / 碳复合材料致密化过程及微观结构的影响 [J]. 合成材料老化与应用 , 2016, 45(1): 43–47.

LI Jingyao, LUO Ruiying. Effect of carrier gas on the densification process and microstructure of carbon/carbon composites[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2016, 45(1): 43–47.

[33] 陈寒玉 , 焦桂枝 . 热解碳的生产工艺及原理探讨 [J]. 河南化工 , 2001(2): 14–15.

CHEN Hanyu, JIAO Guizhi. Study on production process and laws of pyrolytic carbon[J]. Henan Chemical Industry, 2001(2): 14–15.

[34] JONES R H, HENAFER C H J, SCHILLING J R, et al. Interfacial chemistry-structure and fracture of ceramic composites[C]// Proceedings of Conference on Composite Materials and Structures.

Cocoa Beach, 1988.

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

[36] 焦健 , 刘善华 . 化学气相渗透工艺 (CVI) 制备陶瓷基复合材料的进展研究 [J]. 航空制造技术 , 2015, 58(14): 101–104.

JIAO Jian, LIU Shanhua. Progress in ceramic matrix composites fabricated by chemical vapor infiltration (CVI) Process[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2015, 58(14): 101–104.

[37] LACKEY W J, VAIDYARAMAN S, MORE K L. Laminated C-SiC matrix composites produced by CVI[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(1): 113–116.

[38] KRENKEL W. Ceramic matrix composites. Fiber reinforced ceramics and their applications[M]. Hoboken: John Wiley and Sons Ltd., 2008.

[39] HSUEH C H. Evaluation of interfacial properties of fiber-reinforced ceramic composites using a mechanical properties microprobe[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(12): 3041–3050.

[40] KERANS R J, HAY R S, PAGANO N J, et al. The role of the fiber-matrix interface in ceramic composites[J]. Ceramic Bulletin, 1989, 68(2): 429–442.

[41] MARSHALL D B, LANGE F F, MORGAN P D. High-strength zirconia fibers[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1987, 70(8): 187–188.

[42] MANDELL J F, GRANDE D H, TSIANG T H, et al. Modified micro-debonding test for direct in situ fiber/matrix bond strength determination in fiber composites[J]. ASTM Special Technical Publication A, 1986, 893: 87–108.

[43] BRIGHT J D, SHETTY D K, GRIFFIN C W, et al. Interfacial bonding and friction in silicon carbide (filament)-reinforced ceramic-and glass-matrix composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1989, 72(10): 1891–1898.

[44] BETRAN S, FORIO P, PAILLER R, et al. Hi-Nicalon/SiC minicomposites with (pyrocarbon/SiC)n nanoscale multilayered interphases[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(9): 2465–2473.

[45] DUPEL P, BOBET J L, PAILLER R, et al. Influence d'interphases pyrocarbone deposees sur les caracteristiques mecaniques de materiaux composites unidirectionnels[J]. Journal de Physique III, 1995, 5(7): 937–951.

[46] BANSAL N P. ed. Handbook of ceramic composites[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2005.

[47] BERTRAND S, PAILLER R, LAMON J. Influence of strong fiber/coating interfaces on the mechanical behavior and lifetime of Hi-Nicalon/$(PyC/SiC)_n$/SiC minicomposites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(4): 787–794.

[48] REBILLAT F, LAMON J, GUETTE A. The concept of a strong interface applied to SiC/SiC composites with a BN interphase[J]. Acta Materialia, 2000, 48(1819): 4609–4618.

通讯作者：焦健，博士、高级工程师，研究方向为陶瓷基复合材料，E-mail：jiaojian_2010@sina.com。

（责编　逸飞）

（上接第 78 页）

LI Yujia, XUAN Fuzhen, TU Shandong. The influence of stress ratio and residual stress on the fracture mode of high cycle fatigue of Ti-6Al-4V[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2015(6): 45–50.

[7] BROCKMAN R A, PILCHAK A L, III W J P, et al. Estimation of grain boundary diffusivity in near-α titanium polycrystals[J]. Scripta Materialia, 2011, 65(6): 513–515.

[8] LÜTJERING G, WILLIAMS J C. Titanium[M]. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.

[9] WRIEDT H A, MURRAY J L. Binary alloy phase diagrams[M]. Massalski T B, ed. 2nd ed. Ohio: ASM International, 1990.

[10] GADDAM R, ANTTI M L, PEDERSON R. Influence of alpha-case layer on the low cycle fatigue properties of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2014, 599(2): 51–56.

[11] LIU Z, WELSCH G. Literature survey on diffusivities of oxygen, aluminum, and vanadium in alpha titanium, beta titanium, and in rutile[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 1988, 19(4): 1121–1125.

[12] LEYENS C, PETERS M, KAYSSER W A. Influence of microstructure on oxidation behavior of near-alpha titanium alloys[J]. Materials Science and Technology A, 1996, 12(3): 213–218.

[13] JIA W, ZENG W, ZHOU Y, et al. High-temperature deformation behavior of Ti60 titanium alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2011, 528(12): 4068–4074.

[14] PARTHASARATHY T A, PORTER W J, BOONE S, et al. Life prediction under tension of titanium alloys that develop an oxygenated brittle case during use[J]. Scripta Materialia, 2011, 65(5): 420–423.

[15] EVANS R W, HULL R J, WILSHIRE B. The effects of alpha-case formation on the creep fracture properties of the high-temperature titanium alloy IMI834[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1996, 56(1): 492–501.

[16] ABDALLAH Z, PERKINS K, WILLIAMS S. Advances in the Wilshire extrapolation technique—full creep curve representation for the aerospace alloy titanium 834[J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 550(6): 176–182.

[17] PILCHAK A L, PORTER W J, JOHN R. Room temperature fracture processes of a near-α titanium alloy following elevated temperature exposure[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(47): 7235–7253.

[18] FUKAI H, IIZUMI H, MINAKAWA K N, et al. The Effects of the oxygen-enriched surface layer on mechanical properties of alpha+beta type titanium alloys[J]. ISIJ International, 2005, 45(1): 133–141.

[19] JHA S K, SZCZEPANSKI C J, GOLDEN P J, et al. Characterization of fatigue crack-initiation facets in relation to lifetime variability in Ti-6Al-4V[J]. International Journal of Fatigue, 2012, 12(12): 1–10.

（责编　李丹）