第 49 卷第 7 期　　硅 酸 盐 学 报　　Vol. 49，No. 7
2021 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200892

综 合 评 述

SiC/SiC 复合材料抗氧化界面相的研究现状及展望

杨会永[1]，徐　彬[1]，陈　典[1]，王　方[1]，陈　智[1]，罗瑞盈[2]，李明远[3]，袁　钦[4]，刘同淇[1]

(1. 南昌航空大学材料科学与工程学院，江西 南昌 330063；2. 北京航空航天大学物理科学与核能工程学院，北京 100191；
3. 中国人民解放军陆军第九综合训练基地，河北 宣化 075100；4. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所，浙江 宁波 315201)

摘　要：SiC/SiC 复合材料具有耐高温、抗氧化、耐烧蚀、抗热震等优异性能，是航空航天领域理想的高温结构材料。界面相是影响 SiC/SiC 复合材料性能的关键因素之一。依据陶瓷基复合材料界面相设计理念的不同，本工作将 SiC/SiC 复合材料界面相分为层状结构、难熔氧化物、稀有金属盐、多元陶瓷 4 大类，综述了各类界面相的材料种类与形式、力学及抗氧化性能改性效果、性能影响因素及作用机理、存在的问题，并对未来发展趋势进行了展望。

关键词：碳化硅纤维增强碳化硅基复合材料；界面相；研究现状；抗氧化
中图分类号：TQ343　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)07–1446–11
网络出版时间：2021–06–25

Development on Oxidation Resistant Interphase of SiC/SiC Composites

YANG Huiyong[1], *XU Bin*[1], *CHEN Dian*[1], *WANG Fang*[1], *CHEN Zhi*[1], *LUO Ruiying*[2], *LI Mingyuan*[3], *YUAN Qin*[4], *LIU Tongqi*[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;
2. School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;
3. Army's Ninth Comprehensive Training Base, Xuanhua 075100, Hubei, China;
4. Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Jiangsu, China)

Abstract: As the ideal candidate materials for high-temperature structure parts in aeronautics and astronautics domain, SiC/SiC composites possess some advantages, *e.g*., heat-resistant, oxidation resistance, ablation resistance and heat shock resistance. Interphase is one of critical factors affecting the performances of SiC/SiC composites. According to the interphase design philosophy of ceramics matrix composites, the interphases of SiC/SiC composites are divided into four kinds, *i.e*., layered structure, refractory oxide, rare metal salts and multiple components ceramics. In this review, the species and styles of interphase, modifying effects on mechanical and oxidation resistance properties, influence factors on the properties and mechanisms and some existing problems were represented, and the proper perspectives were proposed.

Keywords: silicon carbide fiber reinforced silicon carbide matrix composites; interphase; research status; oxidation resistance

连续碳化硅纤维增强碳化硅基(SiC/SiC)复合材料具有低密度、高比强度、高比模量、耐高温、抗氧化、耐烧蚀、耐冲刷、抗热震等优异性能，是航空航天领域理想的高温结构材料[1–3]。SiC/SiC 复合材料由 SiC 纤维增强体、界面相、SiC 基体、环境障涂层 4 部分组成。在陶瓷基复合材料中，界面相起到弥补纤维表面缺陷、调节基体与增强体的物理化学相容性、传递载荷、“力学保险丝”、阻碍服役环境损蚀纤维等多重作用，对于调控陶瓷基复合材料在复杂服役环境下的力学性能及特殊功能特性具有重要意义。在航空航天等高技术领域，基于耐高温抗氧化的应用需求，研究人员除在 SiC 纤维及织物形式、基体的自愈合改性、环境障涂层的设计与自愈合改性 3 个大方面进行研究改进外，抗氧化界面相

收稿日期：2020–11–30。　修订日期：2020–12–17。
基金项目：南昌航空大学博士启动基金(EA201901417)；中国博士后科学基金(2020M671477)；江西省教育厅科技项目(DA202001173)资助。
第一作者：杨会永(1987—)，男，博士，讲师。
通信作者：李明远(1986—)，男，博士，工程师。

Received date: 2020–11–30.　**Revised date:**2020–12–17.
First author: YANG Huiyong (1987–), male, Ph. D., Lecturer.
E-mail: yanghuiyong2006@126.com
Correspondent author: LI Mingyuan (1986–), male, Ph.D., Engineer.
E-mail: m_y_lee@126.com

的设计与制备一直是 SiC/SiC 复合材料的研究热点。

根据设计理念的差异，本工作将 SiC/SiC 复合材料抗氧化界面相分为 4 大类，分别综述各类界面相的材料种类与形式、力学与抗氧化性能改性效果、性能影响因素及作用机理、存在的问题，并对未来发展方向进行了展望。

1　层状结构界面相

早期为改善陶瓷基复合材料的力学性能，研究人员提出层状结构界面相的设计理念。理想的层状结构界面相应具备以下特点：本身具有层状晶体结构；层状结构平行于纤维表面；层与层之间弱结合，而层与纤维之间强结合[4]。裂解碳(PyC)被认为是最理想的调控 SiC/SiC 复合材料力学性能的界面相材料，但致命缺点是抗氧化性差，仅在~500 ℃即开始氧化，生成气态氧化物，使界面相丧失界面调控及保护功能[5]。因此，在不愿舍弃层状结构界面相的力学调控性能，同时又寄希望于提高抗氧化性能的设计思路基础上，出现了掺杂 PyC、BN、掺杂 BN、$(X–Y)_n$ 复合型、MAX 相、层状结构盐等 SiC/SiC 复合材料界面相种类与形式。

1.1　掺杂 PyC 界面相

目前报道的 PyC 掺杂物主要有 B 和 SiC。研究人员通过掺杂条件、掺杂量、梯度涂层、涂层厚度等方式调节界面相成分与微观结构，从而调控 SiC/SiC 复合材料的力学及抗氧化性能。

1) B 掺杂 PyC(PyC(B))

掺杂 B 既能改善碳的结晶度，又能在中等温度(800±200 ℃)范围内生成流动的 B_2O_3 玻璃相覆盖在碳的活性部位阻碍碳的氧化[6]。研究表明：B 掺杂明显降低了 PyC 在 700 ℃和 800 ℃干燥空气中的氧化质量损失，增强了 PyC 的抗氧化性[7]。此外，B_2O_3 玻璃相的产生正好可弥补此温度范围内 SiO_2 玻璃相生成动力学较慢的缺点，起到弥合硅基基体(如 SiC)裂纹等缺陷的作用。

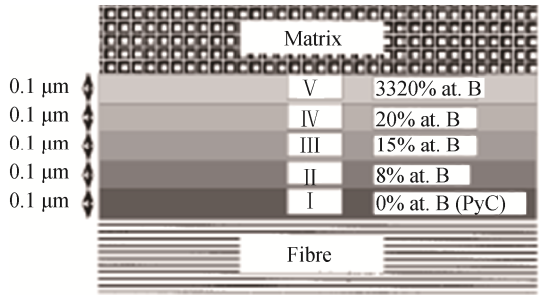


图 1　成分梯度 PyC(B)界面相示意图[11]

Fig. 1　Diagram of PyC(B) interphase with compositional gradient[11]

随掺杂处理温度升高，PyC(B)的形貌从玻璃态向纳米层状结构转变[8–9]。B 掺杂量在 8%(摩尔分数)时，PyC 的微观结构及石墨层的取向最优，低于或高于此浓度，界面相逐渐转变为无定型态[7]。B 掺杂在影响 PyC 各向异性的同时，当 B 超过在 PyC 中的溶解度(2%～3%[10])时，第二相 B 开始出现。这两个因素共同导致了 PyC 界面相偏转裂纹能力的削弱。因此，相比于 SiC/PyC/SiC 微型复材，SiC/PyC(B)/SiC 微型复材的常温断裂强度和断裂应变明显降低：当掺杂量在 15%时，微型复材断裂强度降低了 1/3，断裂应变降低了 26.6%；掺杂量在 15%～33%时，断裂强度和断裂应变趋于稳定[11]。然而，增加 B 掺杂量可明显改善微型复材的高温寿命：700 ℃空气/600 MPa 载荷条件下，SiC/PyC/SiC 在 24 h 内全部断裂，而掺杂 33%B 的 SiC/PyC(B)/SiC 在 72 h 后，只有 20%发生断裂[11]。

鉴于单层 PyC(B)难以同时兼顾 SiC/SiC 复合材料的抗氧化和力学性能的现实，研究人员设计了图 1 所示的成分梯度的 PyC(B)界面相，取得了良好的调控效果。其常温断裂强度和断裂应变分别比掺杂 33%B 的 SiC/PyC(B)/SiC 提高 38%和 98%；700 ℃空气/600 MPa 载荷条件下，72 h 后也仅有 30%发生断裂[11]。

2) SiC 纳米晶掺杂 PyC(PyC(SiC))

与 PyC(B)不同，SiC 纳米晶掺杂 PyC 后，并未改变 PyC 的结晶性及微观结构，但掺杂量对改性效果影响较大：当掺杂量较适宜时，SiC/PyC(SiC)/SiC 微型复材的常温拉伸强度比 SiC/PyC/SiC 提高 51%，且韧性断裂特征明显；当掺杂量过多时，PyC 界面相脆性增大，微型复材的常温拉伸强度比 SiC/PyC/SiC 降低 14.7%，韧性断裂特征也明显削弱[12]。后续应加强 PyC(SiC)界面相细观结构分析，确定 SiC 纳米晶的分布及控制方法，同时开展 SiC/PyC(SiC)/SiC 复合材料的高温抗氧化性能研究。

1.2　BN 及掺杂 BN 界面相

BN 具有与 PyC 相似的层状晶体结构，可修复纤维表面缺陷同时偏转裂纹，明显改善陶瓷基复合材料的力学性能，且抗氧化性能明显优于 PyC[13]。因此，BN 是研究较多的陶瓷基复合材料抗氧化界面相材料。影响 SiC/SiC 复合材料中 BN 界面相改性效果的因素主要有：BN 的纯度与结晶度、SiC 纤维与 BN 的结合状况。

1) 纯度及结晶度

C、O 是 BN 界面相中常见的两种杂质元素，杂

质的存在影响 BN 高温稳定性，进而影响抗氧化性能。结晶度低、各向同性大的 BN 与 SiC 纤维结合力强，不易脱粘[14–15]，容易与 SiC 纤维形成强结合，符合层状结构界面相的设计理念。但结晶度较低时，BN 无定型、反应活性高，抗氧化性能较差；高结晶度的 BN 有助于提高 SiC/SiC 复合材料在中等温度水氧环境中的耐久性。因此对于 SiC/SiC 抗氧化性能而言，BN 本身的结晶度与 BN 和 SiC 纤维的结合似乎是一对矛盾因素。在 SiC 纤维耐高温性能允许范围内，可通过提高 BN 的生成温度或热处理温度改善 BN 结晶度并降低杂质含量。对于等化学计量比、耐高温性能较好的 SiC 纤维，BN 的制备温度可提高至 1 400~1 600 ℃[16–17]。

2) SiC 纤维与 BN 界面相的结合状况

为调和 BN 本身的结晶度与 SiC 纤维和 BN 的结合之间的矛盾，研究人员探索了以下 3 种改进方式：1) BN 同质双涂层：内亚层结晶度低，与 SiC 纤维结合力强；外亚层结晶度高，抗氧化性能好。其所改性 SiC/SiC 复合材料的裂纹在双涂层内发生偏转，满足层状结构界面相的设计要求[18]。2) 结晶度梯度 BN 涂层：利用温度梯度化学气相沉积法，在 SiC 纤维表面制备结晶度梯度的 BN 界面涂层(图 2 所示，从内向外，BN 逐渐从各向同性向各向异性转变)，目的也是形成靠 SiC 纤维一侧与 BN 结合紧密，靠基体一侧抗氧化性良好的微观结构。其改性 SiC/SiC 微型复材在 700 ℃干燥和湿润空气中的静态拉伸寿命分别是 SiC/PyC/SiC 的 133 倍和 37 倍，而常温下的断裂强度和断裂应变可达到 SiC/PyC/SiC 的 98%和 81%[19]。3) 使用新型 BN 先驱体，如无卤素的有机金属先驱体，其所改性 SiC/SiC 复合材料的界面结合强度较高(界面剪切应力高达 230 MPa)，且裂纹偏转发生在 BN 涂层内，同样符合层状结构界面相的设计理念[20]。

除利用 BN 微观结构与形式调控 BN 与 SiC 纤维的结合状况外，还可通过 SiC 纤维表面预处理改变表面状态达此目的，主要方式有：1)表面刻蚀，用 Cl_2 刻蚀 SiC 纤维使其表面产生丰富的纳米孔，以将 BN 涂层钉扎在纤维表面，提高 BN 与 SiC 纤维的结合力[13]；2)表面除胶，未经表面除胶的 Nicalon–SiC 纤维，在 CVD 法制备 BN 涂层时，BN 与 SiC 纤维之间将形成富 C 亚层，降低纤维与涂层的结合力，而除胶处理会明显增强其结合[18,21]；3)制备 BN 界面涂层前，在 SiC 纤维表面原位生成 BN，也能改善后续所沉积 BN 界面涂层与 SiC 纤维的结合，如 Sylramic–iBN 及 Super Sylramic–iBN 系列 SiC 纤维表面就具有原位生成的 BN，用 CVI 工艺制备的 BN 界面相平行于 SiC 纤维表面取向，其所改性 SiC/SiC 复合材料的裂纹偏转发生在 BN 界面相内或 BN 与 SiC 基体界面处，符合层状结构界面相的设计理念，同时 SiC/SiC 复合材料的抗氧化性能也较优异[22]。

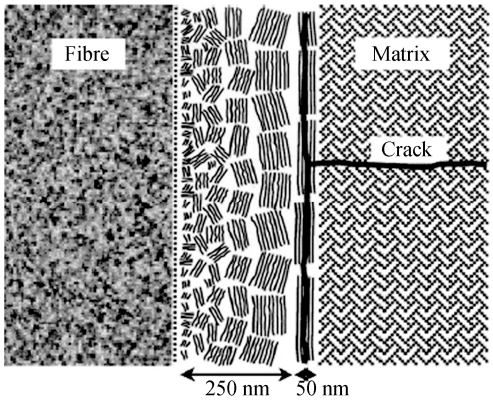


图 2 结晶度梯度 BN 界面相示意图[19]

Fig. 2 Diagram of BN interphase with crystallinity gradient[19]

通常 BN 在中等温度范围以下的干燥环境中具有较好的抗氧化能力，如在干氧 700 ℃氧化 50 h 后，SiC/BN/SiC 复合材料的力学性能未下降[23]，中等以上温度，特别是 1 000 ℃以上，B_2O_3 的生成动力学加速同时挥发性增加，氧化现象明显加剧[13]；而水氧环境可进一步加剧 BN 的腐蚀，原因为氧化生成的 B_2O_3 与水反应生成气态硼酸(HBO_2、H_3BO_3、$H_3B_3O_6$)，同时低结晶度及高氧含量的 BN 更易与水发生反应[24]。因此高温及水氧环境必然削弱 B_2O_3 的自愈合保护作用，从而削弱 SiC/BN/SiC 复合材料的抗氧化性能[25]。

3) 掺杂 BN 界面相

除改善 BN 的纯度与结晶度，研究人员通过掺杂方式也能改善 BN 界面相的抗氧化性。如在 1 200 ℃氧气或 1 500 ℃空气中，Si 掺杂 BN[Si：15%~40%(质量分数)]的氧化速率比未掺杂 BN 低 2~3 个数量级[26]。其改性的 SiC/SiC 复合材料在中等温度水氧环境中的耐久性堪比 1 800 ℃制备的 BN 界面相改性的 SiC/SiC 复合材料[16]。然而 Si 掺杂 BN 的工艺温度高达 1 400 ℃[27]，对 SiC 纤维耐高温性能提出了较高要求；同时，Si 掺杂 BN 为无定型态，与层状结构界面相的设计理念有所偏差，因此有人提出内层为高结晶 BN 充当力学调控层、外层为 Si 掺杂 BN 作为抗氧化层的双层界面相设计思路[28]。

1.3 $(X–Y)_n$ 复合界面相

上述调节界面相本身结构与形式或掺杂方式，均是在同质界面相基础上进行调控。$(X–Y)_n$ 型复合界面相的出现，扩展了层状结构界面相的概念，从单层界面相变成多层界面相，调控的尺度也从原子尺度变成微纳米尺度，复合界面相使 SiC/SiC 复合材料的性能变得更加高度可调。基于同时兼顾 SiC/SiC 复合材料力学及抗氧化性能的考量，复合界面相设计需考虑：1) 亚层的成分选择(需能形成自愈合氧化物)与厚度，2) 紧邻 SiC 纤维的首亚层的选择，3) 亚层之间的结合等问题。目前所报道的复合界面相主要为层状晶体结构亚层和自愈合亚层交替的形式，具体有$(PyC–SiC)_n$、$(BN–SiC)_n$、$(PyC–TiC)_n$等。

Droillard 等最先研究了$(PyC–SiC)_n$复合界面相，探讨了不同亚层厚度、亚层数对 SiC/SiC 复合材料力学性能的影响。与纯 PyC 界面相相比，$(PyC–SiC)_n$界面相虽未明显改善 SiC/SiC 的常温力学性能[22]，但形成了较强的纤维–基体界面结合，使裂纹在 PyC 亚层内偏转，在增加裂纹扩展路径的同时，也使氧扩散路径增加，延缓了 SiC 纤维受氧侵蚀的进度[29]。因此，SiC/$(PyC–SiC)_n$/SiC 复合材料的高温静态和动态寿命均比 SiC/PyC/SiC 复合材料明显改善。如在 700 ℃空气/80 N 静态拉伸载荷条件下，有的 SiC/$(PyC–SiC)_{10}$/SiC 微型复材 200 h 仍未断裂，而 SiC/PyC/SiC 最大寿命仅为 114 h[29]。2D–SiC/$(PyC–SiC)_{10}$/SiC 复合材料在 600 ℃和 1 200 ℃的拉伸疲劳寿命(载荷 120 MPa)是 2D–SiC/PyC/SiC 的 3.97 倍和 3.37 倍[30]。$(BN–SiC)_n$复合界面相含 BN，可在中等温度范围愈合裂纹，抗氧化改性效果比$(PyC–SiC)_n$又可进一步改善[29,31]。但 SiC 本身是脆性材料，若 SiC 亚层过厚使微裂纹等缺陷变多[32]，反而不利于改善 SiC/SiC 复合材料的力学及抗氧化性能。另外，首亚层的选择也较重要。如对于$(PyC–SiC)_n$复合界面相，以 PyC 为首亚层可改善 SiC/SiC 复合材料的室温断裂韧性；而以 SiC 为首亚层，可提高 SiC/SiC 复合材料的抗氧化性能[33]。

因氧化钛通常并不认为是自愈合氧化物，$(PyC–TiC)_n$与上述复合界面相不同，其抗氧化机理为每一亚层包含了纳米 TiC 增强的 PyC 层，形成较强的纤维–基体界面结合，从而阻止氧的扩散，保护了 SiC 纤维。因此，其所改性 SiC/SiC 复合材料在 700 ℃空气中的静态拉伸寿命(＞300 h)远高于纯 SiC/PyC/SiC(20 h)[34]。虽然并非有意掺杂，但 PyC 亚层中生成纳米 TiC 的细观结构同上述 SiC 纳米晶掺杂 PyC 的情况极为相似[12]。

1.4 MAX 相界面相

MAX 相(如 Ti_3SiC_2、Ti_3AlC_2)也具有层状晶体结构，可通过各种剥离方式实现层层分离而增加比表面积，因此在能源材料领域的研究逐年增加[35–36]，而层状晶体结构及优异的抗氧化性使其在陶瓷基复合材料领域也逐渐得到重视，但 MAX 相的制备工艺限制了其在陶瓷基复合材料界面相中的研究与应用。如 Ti_3SiC_2，其 CVD/CVI 法制备比较困难，且层状结构倾向于垂直基底生长[22]，熔盐法又很难在 SiC 纤维表面制备出连续、均匀、致密的界面涂层[37]。有研究人员通过电泳沉积法将 Ti_3SiC_2 颗粒沉积至 SiC 纤维表面，并制备了 SiC/SiC 复合材料[38–39]。但当 Ti_3SiC_2 颗粒较大，与 SiC 黏结性较差时，并不能改善 SiC/SiC 复合材料的常温力学性能[38]；而电泳沉积小粒径的 Ti_3SiC_2 界面涂层配合基体热压工艺，可在大直径 SiC 单丝纤维周围形成均匀致密的 Ti_3SiC_2 界面相(图 3)[39–40]，因热膨胀系数差异导致在纤维与界面相的界面处产生径向残余压缩应力，使纤维脱黏强度和界面摩擦力增加，利于纤维–基体形成强结合。而 Ti_3SiC_2 界面相厚度增加，径向残余压缩应力会降低，故薄 Ti_3SiC_2 界面相有望改善 SiC/SiC 复合材料的常温力学性能[40]。Ti_3SiC_2 界面相改性 SiC/SiC 复合材料高温抗氧化性能的研究未见报道。目前 MAX 相主要应用于陶瓷基复合材料基体，以提高耐磨损、耐烧蚀等性能[41–42]。

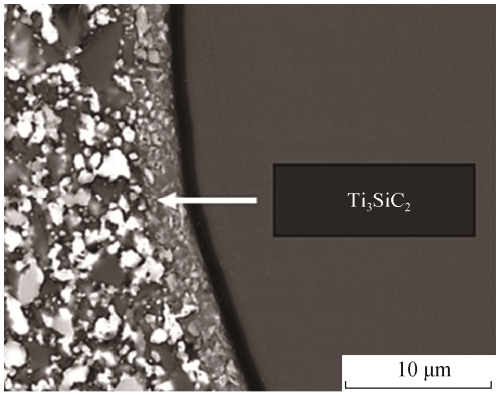


图 3　电泳沉积法制备的 Ti_3SiC_2 界面相[40]
Fig. 3　Ti_3SiC_2 interphase fabricated by EPD[40]

1.5 层状结构盐界面相

一些可解理的层状结构(常规金属元素)盐也是陶瓷基复合材料的备选界面相材料。如 $KMg_3(AlSi_3)O_{10}F_2$、$K(Mg_2Al)Si_4O_{12}$等，其结构与 PyC 或 BN 相似，较弱的层间结合带来了良好的层间分离性[22]，但其制备方法通常为水热法，苛刻的制备条件(如

$K(Mg_2Al)Si_4O_{12}$ 合成条件：700 ℃/50 MPa/48 h)势必带来 SiC 纤维的严重损伤；另外，其本身的热稳定性及其与 SiC 的相容性也备受质疑[43–44]。

掺杂 PyC 界面相、BN 界面相、掺杂 BN 界面相、$(X–Y)_n$ 复合界面相因良好的抗氧化改性效果、成熟的 CVD/CVI 制备工艺，是目前最有望用于稳定批量构建大尺寸 SiC/SiC 复合材料界面相的材料体系；MAX 界面相抗氧化改性潜力巨大，但首先应解决其在 SiC 纤维表面的 CVD/CVI 沉积难题。

层状结构界面相的设计理念最大限度地兼顾了 SiC/SiC 复合材料的力学与抗氧化性能，但界面相的内在本质特点限制了其抗氧化性能的进一步提高。因此研究人员转换了设计思路，将界面相的抗氧化性能摆在首位，于是耐高温抗氧化性能更优异的难熔氧化物、稀有金属盐、多元陶瓷作为 SiC/SiC 复合材料界面相的研究逐渐兴起。此类界面相应满足以下要求：1) 界面相制备过程不对纤维性能带来较大损伤，2) 在基体及界面相制备过程中界面相本身保持稳定，3) 纤维与界面相结合良好，4) 界面相与纤维和基体具有良好相容性，5) 界面相能有效阻挡氧的扩散。

2 难熔氧化物界面相

SiC/SiC 复合材料难熔氧化物界面相主要有 ZrO_2、Al_2O_3、$Al_2O_3–SiO_2$、$MgO–SiO_2$、$ZrO_2–SiO_2$ 等。因难熔氧化物本身无层状晶体结构，“纤维与界面相结合良好”的要求与界面脱黏、裂纹偏转等陶瓷基复合材料增韧机制相违背。因此，研究人员利用相变、多孔形貌、(同质或异质)多层界面相等形式实现弱化纤维–基体结合、偏转裂纹等增韧机制，较好地改善了 SiC/SiC 复合材料的力学性能。

2.1 ZrO_2 界面相

基于应力诱导相变机制[45]，ZrO_2 被用于 SiC/SiC 复合材料界面相。目前制备 ZrO_2 界面相的方法主要有 CVD 法和溶胶凝胶法，优化工艺条件所制备的 ZrO_2 界面涂层对 SiC 纤维强度带来的损伤较小[46–47]，但工艺条件、SiC 纤维表面状态、掺杂物对界面相本身的结构、形貌、稳定性及与 SiC 纤维的结合影响较大。

CVD 法制备 ZrO_2 界面相时，当空气流量(氧分压)较低时，生成的 ZrO_2 粒径较小且均匀，因 t-ZrO_2 达到临界尺寸，相变产生的体积膨胀使界面相与 SiC 纤维的结合较弱；而空气流量(氧分压)较高时，成核过程放缓，生成的 t-ZrO_2 达不到临近尺寸，无马氏体相变，因此界面相与纤维的结合较强。与 SiC 纤维弱结合且结构致密的 ZrO_2 界面相可使纤维免受基体制备过程的影响，同时有利于裂纹的偏转，在 950 ℃和 1 200 ℃空气中，其所改性 SiC/SiC 复合材料的破坏寿命与 BN 界面相改性的 SiC/SiC 复合材料相当甚至更高[46]。ZrO_2 相变效应除了通过界面相制备过程调节界面相与纤维的结合从而调控性能外。在服役过程中，t-ZrO_2 晶粒的粗化及与水的反应，也会导致马氏体相变从而使表面粗糙度发生变化，进而影响 SiC/SiC 复合材料的力学及抗氧化性能；同时也应注意到界面相本身的不均匀性(晶粒尺寸、与水的反应活性、缺陷、晶粒内的应力水平、元素组成)会导致纤维不同区域相变程度的差异[48]，从而使改性效果产生较大的离散性。

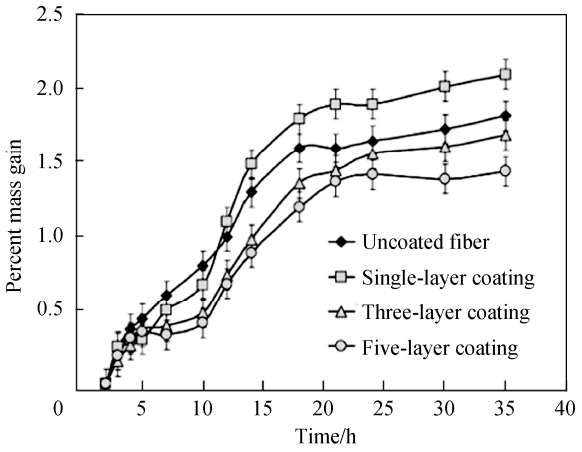


图 4 含不同亚层数 ZrO_2 界面涂层的 SiC 纤维在 1 000 ℃空气处理后的氧化质量增加情况[51]

Fig. 4 Percent weight gain of SiC fibers with different ZrO_2 sub-layer number oxided under 1 000 ℃ in air[51]

溶胶–凝胶法制备 ZrO_2 界面相时，SiC 纤维表面物理化学性质差异也会影响产物的形貌及稳定性。如同一种制备条件下，在 Hi-Nicalon 和 Tyranno-SA 型 SiC 纤维上的 ZrO_2 界面相粗糙度就不一致，且在 1 000 ℃空气暴露后，这种差异更加明显，原因是纤维表面性质差异引发了 ZrO_2 的生长及相变过程[48]。溶胶–凝胶制备 ZrO_2 界面相时，氧化钇掺杂量对 ZrO_2 的相组成及稳定性也会带来不同程度的影响。如未掺杂氧化钇时，产物中含几乎等量的 t-ZrO_2 和 m-ZrO_2，空气 1 000 ℃处理后，t-ZrO_2 几乎全转变为 m–ZrO_2；掺杂 3 %氧化钇的 m-ZrO_2 在同一单丝的不同区域及不同单丝上的相变程度是不均匀的，且 1 000 ℃空气处理后，只含 t-ZrO_2 和 c-ZrO_2，无相变发生，c-ZrO_2 较高的氧空位浓度及较大晶粒保证了其高温稳定性[49]。这些因素都会影

响界面相对 SiC/SiC 复合材料的力学及抗氧化性能改性效果。

SiC 纤维表面含有 Si—OH 键，与 ZrO_2 易形成 Zr—O—Si 结合键，使纤维和界面相形成强结合[47]，且 ZrO_2 本身无弱结合的解理面，氧化钇掺杂的 ZrO_2 虽有分层现象，却是以晶粒粗化，孔隙变多为代价，这与抗氧化的初衷相违背[50]。因此研究人员制备了 ZrO_2 同质多层界面相，其最内侧和最外层的 ZrO_2 亚层与 SiC 纤维和 SiC 基体结合较强；ZrO_2 亚层之间结合较弱，且亚层数越多，SiC 纤维从 SiC 基体中的脱黏应力越低；脱黏和滑动发生在多层界面相内部，其所改性 SiC/SiC 复合材料表现出非脆性断裂特点，纤维拔出现象也较明显。同时，ZrO_2 亚层数越多，对 SiC 纤维的抗氧化改性效果越好(图 4)[51–52]。

2.2　Al_2O_3 界面相

研究人员用溶胶凝胶法在 SiC 纤维上制备了均匀致密的 Al_2O_3 界面涂层，涂层厚度与提拉速率和溶胶黏度关系不大，但严重依赖于浸涂时间。1 200 ℃空气处理后，无涂层处理的 SiC 纤维强度保留率只有 67.6%，而 Al_2O_3 界面涂层的 SiC 纤维强度保留率达 83.5%[53]。

2.3　Al_2O_3–SiO_2 界面相

研究人员使用溶胶–凝胶法在 SiC 纤维上制备了连续均匀的 $3Al_2O_3$–$2SiO_2$ 界面涂层，1 200 ℃空气处理 1 h 后，SiC 纤维拉伸强度和拉伸模量保留率为 99%和 100%，而相同条件下无涂层的 SiC 纤维只有 72.3%和 85.2%，说明涂层对 SiC 纤维起到了较好的抗氧化保护作用。制备界面涂层时必须控制好凝胶烧制的升温速率，因升温速率过快会产生涂层裂纹。烧制温度对涂层中孔的尺寸大小及尺寸分布有较大影响：600 ℃空气烧制的界面涂层中介孔尺寸小且孔几乎是单分散的，而 1 200 ℃空气烧制的界面涂层介孔尺寸较大且尺寸离散型较大，但介孔只占总体比表面积的一部分，烧制温度在 1 000 ℃以上时，界面涂层开始晶化并致密化，比表面积开始明显下降[54]；600 ℃制备的介孔界面相改性的 SiC/SiC 复合材料拉伸强度较低，呈脆性断裂，无纤维脱粘现象。因此，研究人员在 SiC 纤维上制备了内层介孔层、外层微孔层的孔隙梯度界面相。其中，介孔层烧结温度低较疏松，与纤维接触紧密并可偏转裂纹，而微孔界面相烧结较致密，可屏蔽基体制备过程对纤维的影响。其改性 SiC/SiC 复合材料的常温拉伸强度比介孔界面相改性的 SiC/SiC 提高 39%以上，但仍呈脆性断裂[55]。Al_2O_3–SiO_2 界面相改性 SiC/SiC 复合材料的高温及水氧环境中的抗氧化性能鲜见报道。总之，多孔界面相影响陶瓷基复合材料力学性能的因素众多，包括孔的尺寸、形貌、数量及界面相与纤维和基体的反应或结合情况[54–56]，因而极不易把控。

2.4　MgO–SiO_2 界面相

研究人员用溶胶凝胶法在 SiC 纤维表面制备了 MgO–SiO_2 涂层，涂层在 1 400 ℃空气中生成 MgO、$MgSiO_3$、Mg_2SiO_4、SiO_2。空气高温处理后，含涂层的 SiC 纤维强度保留率较高(1 300 ℃保留 85%，1 400 ℃保留 80%)，而未涂覆的出现明显下降，说明涂层对 SiC 纤维起到了良好的抗氧化作用[57]。其改性 SiC/SiC 复合材料常温下的载荷–位移曲线上出现明显的载荷平台，纤维拔出现象明显，复合材料表现出显著的非脆性断裂特征，但研究人员未对相关机理做出解释[58]。

2.5　SiO_2–ZrO_2 界面相

研究人员使用 CVD 法制备了 $SiO_2/ZrO_2/SiO_2$ 异质复合界面相(图 5)改性的 SiC/SiC 微型复合材料。 960 ℃空气处理 10 h 后，微型复合材料仍表现出非脆性断裂行为，裂纹偏转和纤维拔出优先在复合界面相内发生，说明复合界面相起到了抗氧化效果，同时 SiO_2 与 ZrO_2 亚层形成了弱结合[59]。另外，首 SiO_2 亚层可保护 SiC 纤维在后续 CVD–ZrO_2 过程中免受制备环境侵蚀[60]。

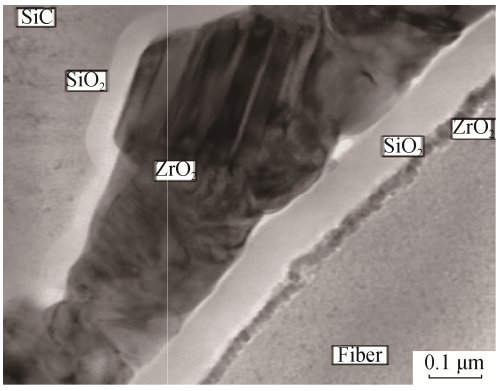


图 5　$SiO_2/ZrO_2/SiO_2$ 异质复合界面相的 TEM 形貌[59]

Fig. 5　TEM morphology of $SiO_2/ZrO_2/SiO_2$ multiple interphase[59]

难熔氧化物界面相也可显著改善 SiC 纤维或 SiC/SiC 复合材料的抗氧化性能。但复合材料最终的性能调控效果对难熔氧化物界面相的微观结构与形貌、厚度、形式(特别是多孔形式)极为敏感，工艺影响因素众多，难以精确把控。另外，其常用的溶胶凝胶法难以适用于大尺寸构件的高效制备，同时

先驱体溶胶无法长时间存储也是阻碍其实际应用的主要难题。

3 稀有金属盐界面相

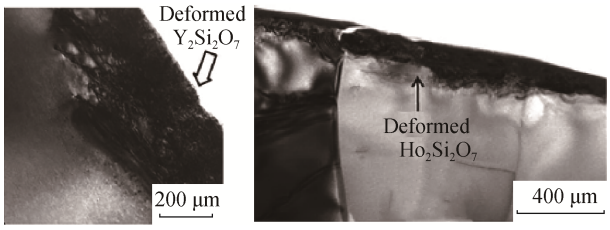
SiC/SiC 复合材料稀有金属盐界面相的研究较少，主要有磷酸盐($LaPO_4$)、硅酸盐($Y_2Si_2O_7$、$Ho_2Si_2O_7$)、锗酸盐($ZrGeO_4$、$HfGeO_4$)，目前仍处于可行性论证阶段。研究重点集中在改进工艺方法制备高质量界面相、与 SiC 纤维及 SiC 基体的相容性，以及对 SiC/SiC 复合材料常温力学性能的改性效果方面，界面相的高温抗氧化改性效果则少见于报道。与 1.5 节中的层状结构盐类相似，此类材料晶体结构也具有弱结合面，但其塑性变形能力更强，有望借此效应提升对 SiC/SiC 复合材料的力学改性效果。

3.1 磷酸盐界面相

$LaPO_4$ 耐高温性能优异，与氧化物的相容良好，通常用于氧化物–氧化物复合材料[60–62]。但 $LaPO_4$ 也具有明显的弱结合解理面，虽然其层间结合并不像 PyC 或 BN 那么弱[63]，但低温应力下可通过孪晶和位错发生塑性变形[64]，从而缓解外部应力提高陶瓷基复合材料的断裂韧性。因此，研究人员也将其引入 SiC/SiC 复合材料界面相。结果表明，尽管用溶胶凝胶法制备的 $LaPO_4$ 与 SiC 热膨胀系数不匹配，但与 SiC 纤维结合良好，同时溶胶凝胶工艺也并未削弱 SiC 纤维的力学性能。然而 $LaPO_4$ 界面相用于 SiC/SiC 复合材料衍生了诸多问题：1) 1 200 ℃空气中，$LaPO_4$ 界面相与 SiC 纤维不发生反应，但在 1 200 ℃氩气环境下，反应生成 $La_2Si_2O_7$，因此无法在氩气气氛下继续制备或使用 SiC/SiC 复合材料[63]；2) $LaPO_4$ 界面相对 SiC 纤维的抗氧化作用，严重依赖与 P 元素及 SiC 纤维本身的掺杂元素(如 Al、Zr)，对于纯 SiC 或未掺杂的单晶，观察不到 $LaPO_4$ 的抗氧化性[65]；3) $LaPO_4$ 涂层只能在很窄的温度及氧分压范围内与 SiC 保持相容，超出此范围，$LaPO_4$ 将与 SiC 生成 La_2O_3/$La_2Si_2O_7$ 及 SiO_2[66]。

3.2 稀土硅酸盐界面相

γ-$Y_2Si_2O_7$ 和 γ-$Ho_2Si_2O_7$ 是目前研究最多的 SiC/SiC 复合材料稀土硅酸盐界面相材料。这得益于以下优点：1) 熔点高($Y_2Si_2O_7$ 熔点 1 775 ℃)，耐高温性能好[67]；2) 因 Y—O 弱结合键，晶体结构具有弱结合面，硬度低(5.6～6.9 GPa)、剪切模量低、损伤容限大，可通过位错滑移发生塑性变形，是一种准韧性陶瓷[67–69]。研究也确实发现了 γ-$Y_2Si_2O_7$ 和 γ-$Ho_2Si_2O_7$ 在靠近 SiC 纤维附近剧烈的塑性变形(图 6)[69]，而界面相塑性变形可缓解外部应力，有利于提高陶瓷基复合材料的断裂韧性；3) γ-$Y_2Si_2O_7$ 热膨胀系数(4×10^{-6}/K)与 SiC 相似，且在较宽温度范围内与 SiC 和 SiO_2 保持热力学相容[63,68]；4) SiC 纤维在 γ-$Y_2Si_2O_7$ 和 γ-$Ho_2Si_2O_7$ 基体中的脱粘能较低(2～4 J/m^2，接近于 PyC 和 BN)，有利于形成纤维–基体间的弱结合[69]。其它构型稀土硅酸盐界面相的潜力也逐渐被挖掘。如起初 SiC 纤维在 α-$Y_2Si_2O_7$ 和 β-$Y_2Si_2O_7$ 基体中的脱黏能较高[(9.6±2) J/m^2、(7.3±5) J/m^2)]，似乎不适用于 SiC/SiC 复合材料界面相[69]，但研究人员通过改变烧结方式、烧结温度、材料体系，发现 SiC 纤维在 β-$Y_2Si_2O_7$ 基体中的脱黏能可降低至 0.4～1.8 J/m^2[70]，α-$Y_2Si_2O_7$ 在 SiC/SiC 微型复材中的脱黏能可降为(4.5～4.6±3) J/m^2[71]。



(a) γ-$Y_2Si_2O_7$ (b) γ-$Ho_2Si_2O_7$

图 6 γ-$Y_2Si_2O_7$ 和 γ-$Ho_2Si_2O_7$ 在 SiC 纤维附近的塑性变形[69]

Fig. 6 Plastic deformation of γ-$Y_2Si_2O_7$ and γ-$Ho_2Si_2O_7$ near by SiC fiber[69]

但稀土硅酸盐的缺点也较明显：在水蒸气中的稳定性不佳，且较难合成单相 $Y_2Si_2O_7$[68]。目前 $Y_2Si_2O_7$ 和 $Ho_2Si_2O_7$ 复合材料界面相/界面涂层的制备方法主要是溶胶凝胶法，虽然掺杂 Li 可促进 $Y_2Si_2O_7$ 和 $Ho_2Si_2O_7$ 的合成，但制备温度一般都要＞1 200 ℃[68–71]，对 SiC 纤维的耐高温性能提出了较高要求。尽管如此，$Y_2Si_2O_7$ 和 $Ho_2Si_2O_7$ 表现出良好的常温力学改性效果。研究人员在 1 200 ℃制备 SiC 纤维表面 α-$Y_2Si_2O_7$ 界面涂层后，虽然纤维的拉伸强度比无涂层的降低，但 SiC/SiC 微型复材的常温拉伸强度是无界面涂层的 2~3 倍，且发现了裂纹偏转和纤维拔出现象；另外，脱黏处发生在界面相–纤维界面处或界面相内部，拔出位置的划痕形貌也表明界面相发生了塑性变形，这说明 $Y_2Si_2O_7$ 界面相带来了 SiC/SiC 复合材料的弱界面结合，界面相的塑性变形机制也得到了有效发挥[71]。

3.3 难熔金属锗酸盐界面相

$ZrGeO_4$ 和 $HfGeO_4$ 也有望成为 SiC/SiC 复合材料界面相材料。优点有：1) 抗氧化性、热稳定性高(熔点 2 300 ℃、分解温度 1 840 ℃)；2) 因 M—O 化

学弱键，具有与白钨矿 $CaWO_4$ 相似的层状晶体结构，可形成弱结合面；3) 热膨胀系数及力学性能都具有明显的各向异性，增加了陶瓷基复合材料界面相的可设计性；4) 其良好的中子吸收特性也有望用于核方向。目前其研究内容主要集中在 $ZrGeO_4$ 和 $HfGeO_4$ 的合成与结构分析方面。但已有研究人员通过溶胶凝胶法制备了 SiC/SiC 复合材料的 $ZrGeO_4$ 和 $HfGeO_4$ 界面涂层。结果表明：制备工艺对 SiC 纤维力学性能未带来较大影响，虽然 $ZrGeO_4$ 和 $HfGeO_4$ 界面相引入有利于界面脱黏和纤维拔出，但力学改性效果不明显[64,72]。研究人员同样利用了上述同质多层界面相的设计思路，制备了 $ZrGeO_4$ 和 $HfGeO_4$ 多层界面相，SiC/SiC 复合材料的纤维拔出现象明显增加，韧性断裂特征明显呈现。两者的弱结合层状晶体结构并未起到弱化纤维–基体界面结合的作用，同质多层界面亚层之间的弱结合才是弱化界面结合的关键因素。另外，可通过亚层数来调控纤维–基体的脱黏应力[64]。

稀有金属盐界面相对 SiC/SiC 复合材料常温力学改性效果尚可。但限制其进一步研究或实际应用的主要难题为：1) 原材料昂贵；2) 先驱体溶胶存储期限短及溶胶凝胶法对大尺寸复杂构件生产制备的较差适应性。

4　多元陶瓷界面相

多元陶瓷指由 3 种及 3 种以上元素组成的多元素陶瓷材料，因高温稳定性、抗氧化性、低氧扩散系数，也被认为是陶瓷基复合材料界面相的候选材料。多元陶瓷中加入的典型元素为 B 和 Al，原因同样为 B 元素在较宽温度范围内可生成流动的 B_2O_3 阻碍氧在深度方向的扩散，也能填充基体裂纹等缺陷；而 Al 的氧化物和氮化物均难熔且稳定，同时 Al 的掺杂产生了意想不到的抗氧化效果。随原料、制备工艺的不同，多元陶瓷的组分往往不确定，这反而增加了其作为界面相的可设计性。目前见诸报道或有望应用于 SiC/SiC 复合材料界面相的多元陶瓷材料主要有 AlON、AlOBN、SiBN、SiBCN、SiAlCN 等，制备方法主要为溶胶凝胶法、CVD 法。

4.1　AlON 和 AlOBN 界面涂层

研究人员在 SiC 纤维上制备了 AlON 和 AlOBN 界面涂层，以满足 400~600 ℃的热力环境应用。研究表明，低浓度的先驱体溶液利于生成均匀致密无裂纹的涂层[73]；200 nm 的 AlON 界面涂层与 SiC 纤维结合较强，SiC 纤维的力学性能未受影响，反而显著提高(强度提高 65%，模量增加 3 倍)[74]。600 ℃/300 d 的氧化实验表明，AlON 和 AlOBN 涂层明显降低了生成的 SiO_2 氧化膜厚度，说明起到了较好的抗氧化作用[73]。

4.2　SiBN 界面涂层

研究人员在 SiC 纤维上制备了 SiBN 涂层，涂层的内外两侧表面含薄 BN 层及少量 Si，中间亚层的 Si 含量可通过先驱体浓度来调节。当硅含量低于 7%，N/B 比几乎不增加；硅含量高于 7%，产物为 BN 和 Si_3N_4 混合相，对界面涂层 1 400 ℃热处理可进一步提高抗氧化性并降低水解速率[75]。

4.3　SiBCN 界面相

SiBCN 是目前研究最多的多元陶瓷，其产物多为非晶形态，但内部原子的键合方式多为共价键，因此高温稳定性较好，在 1 700 ℃(无氮环境)才开始结晶，2 000 ℃(氩气气氛)仍能保持稳定性[76]。研究人员制备了 SiC 纤维表面均匀致密的 SiBCN 界面相，其所改性 SiC/SiC 复合材料的常温弯曲强度是无涂层的 2.5 倍，纤维拔出及界面脱黏现象明显，脱黏发生于纤维与界面相的界面处。1 000 ℃空气氧化 1 h 后，SiC/SiBCN/SiC 复合材料的强度保留率(77%)比 SiC/BN/SiC 优异(63%)，且强度随时间延长变化不大[77]，说明 SiBCN 界面相有助于改善 SiC/SiC 复合材料的抗氧化性。

4.4　SiAlCN 陶瓷

传统硅基陶瓷(如 SiC、Si_3N_4)在高温氧化环境，特别是腐蚀性环境中(如碱金属元素及水汽环境)，会产生严重的性能退化[78]。因传统硅基材料暴露于高温水汽环境中，会同时发生 2 个反应：与水反应生成 SiO_2，SiO_2 进一步与水反应生成高度挥发性产物，如 $Si(OH)_4$[79]。而碱金属元素通过生成非桥联氧破坏纯 SiO_2 网络结构的方式加速了 SiO_2 保护层的破坏，从而使硅基陶瓷产生更加严重的性能退化[75]，而 SiAlCN 有可能是破解此困局的有效方式之一。

在 900 ℃空气中，SiAlCN、SiCN、SiBCN 与传统的 SiC 和 Si_3N_4 有相似的氧化行为，符合典型的抛物线动力学，但更高温度下，SiAlCN 氧化速率随时间延长而降低[80]。在 1 200 ℃干燥空气中，掺杂 1.4%Al 的 SiAlCN 陶瓷比 CVD–SiC 和 CVD–Si_3N_4 的氧化速率低 1 个数量级[78]。在 1 100 ℃水蒸气环境中，SiCN、SiC、Si_3N_4 表面产生裂纹，1 200 ℃水蒸气环境下，SiCN 表面出现大量孔洞；而在 1 100 ℃~1 200 ℃水蒸气环境中，SiAlCN 表面仍较光滑，无

裂纹和孔洞产生[78–79]。另外，SiCN 浸泡 NaCl 后暴露于 1 200 ℃空气中，表面出现大量裂纹及凸起，而相同条件下，掺杂 1.4%Al 的 SiAlCN 陶瓷表面仍保持光滑状态[78]。陶瓷表面的裂纹、粗糙度加剧是材料性能退化的主要机制。SiAlCN 陶瓷在耐高温、水蒸气、碱金属腐蚀方面的优异性能，主要得益于 Al 溶解在氧化产物 SiO_2 中形成了特殊的网络结构，导致了比纯 SiO_2 更低的氧传输速率和更高的活化能[78]。这些优异表现使 SiAlCN 极有望成为 SiC/SiC 复合材料的界面相材料。

相比上述 3 大类界面相，多元陶瓷界面相在抗高温水氧腐蚀方面具有明显的优势。但多元陶瓷的成分较复杂，而抗氧化改性效果又对界面相的成分、微观结构较敏感，因此多元陶瓷界面相的设计与制备难度相对较大。

5 结语

界面相是影响 SiC/SiC 复合材料抗氧化性能的关键因素之一。SiC/SiC 复合材料界面相研究经历了从单纯追求力学性能向兼顾抗氧化与力学性能的转变，界面相形式也从单组分向复杂多组分、单层形式向多层组合形式转变，所研究界面相的材料种类也逐年增多。但仍存在以下关键问题：

1) 性能数据缺失较多，热/力/水/氧等复杂耦合环境下材料的损伤演化机理等基础研究仍较薄弱。

2) 界面相制备方法创新不足，除较成熟稳定的 CVD/CVI 法外，其它工艺较难满足实际工程运用。

未来航空航天领域的发展势必对 SiC/SiC 复合材料提出更高的耐高温抗氧化要求。因此，SiC/SiC 复合材料抗氧化界面相的发展趋势可能为：

1) 构建不同界面相 SiC/SiC 复合材料完整可靠的性能数据库，阐明相关损伤机理，构建合理评价机制，探索关键控制方法，为 SiC/SiC 复合材料的实际应用提供设计参数和理论支撑。

2) 对现有界面相制备技术进行大胆革新，如深挖溶胶凝胶法的技术潜力，提高其对实际工程应用的适应性。

3) 继续探索更多的界面相材料种类，如抗氧化性较好的多元陶瓷、稀有金属盐界面相。

4) 在现有界面相形式上继续创新，如可将现有不同类型的界面相进行更复杂的组合，充分发挥不同类型材料的协同作用，以期获得更优异的抗氧化改性效果。

参考文献:

[1] 邓楚燕, 罗瑞盈. 自愈合基体改性 SiC/SiC 复合材料的制备与性能研究[J]. 中国陶瓷工业, 2017, 24(6): 1–4.
DENG Chuyan, LUO Ruiying. China Ceram Ind (in Chinese), 2017, 24(6): 1–4.

[2] 刘巧沐, 许建锋, 刘佳. 碳化硅陶瓷基复合材料基体和涂层改性研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(12): 1700–1706.
LIU Qiaomu, XU Jianfeng, LIU Jia. J Chin Ceram Soc, 20118, 46(12): 1700–1706.

[3] 丁海东, 王晶, 肖国庆. SiC 纤维增强 SiC 高温结构吸波材料研究现状[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(1): 132–142.
DING Haidong, WANG Jing, XIAO Guoqing. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(1): 132–142.

[4] NASLAIN R. The concept of layered interphases in SiC/SiC[C]. International conference on high temperature ceramic matrix composites, Santa Barbara, 1995.

[5] WINDISCH C F, HENAGER C, SPRINGER G D, et al. Oxidation of the carbon interface in Nicalon fiber reinforced silicon carbide composite[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(3): 569–574.

[6] MCKEE D W, SPIRO C L, LAMBY J L, et al. The effects of boron additives on the oxidation behavior of carbons[J]. Carbon, 1984, 22(6): 507–511.

[7] JACQUES S, GUETTE A, BODRRAT X, et al. LPCVD and characterization of boron-containing pyrocarbon materials[J]. Carbon, 1996, 34(9): 1135–1143.

[8] LIU Yongsheng, WAN Jiajia, ZHANG Litong, et al. Chemical vapor deposition of boron-doped carbon coating from BCl_3–C_3H_6–H_2–Ar gas mixture[J]. Ceram Trans, 2014, 248: 357–370.

[9] LIU Yongsheng, ZHANG Litong, CHENG Laifei, et al. Effect of deposition temperature on boron-doped carbon coatings deposited from a BCl_3–C_3H_6–H_2 mixture using low pressure chemical vapor deposition[J]. Appl Surf Sci, 2009, 255(21): 8761–8768.

[10] LOWELL C E. Solid solution of boron in graphite[J]. J Am Ceram Soc, 1967, 50(3): 142–144.

[11] JACQUES S, GUETTE A, LANGLAIS F, et al. C(B) Materials as interphases in SiC/SiC model microcomposites[J]. J Mater Sci, 1997, 32(4): 983–988.

[12] WANG Haoran, CHEN Zhaoke, ZHANG Rruiqian, et al. Preparation and tensile behavior of SiC_f/SiC mini composites containing different types and thicknesses of interphase[J]. Ceram Int, 2020, 46(14): 22297–22306.

[13] 蔡利辉, 马青松, 刘海韬, 等. 连续纤维增强碳化硅复合材料界面区研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(5): 878–883, 889.
CAI Lihui, MA Qingsong, LIU Haitao, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2013, 32(5): 878–883, 889.

[14] UDAYAKUMAR A, GANESH A S, RAJA S, et al. Effect of intermediate heat treatment on mechanical properties of SiCf/SiC composites with BN interphase prepared by ICVI[J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31(6): 1145–1153.

[15] WU Haitang, CHEN Mingwei, WEI Xi, et al. Deposition of BN interphase coatings from B-trichloroborazine and its effects on the mechanical properties of SiC/SiC composites[J]. Appl Surf Sci, 2010, 257(4): 1276–1281.

[16] MORSCHER G N, BRYANT D R, TRESSLER R E. Environmental durability of BN-based interphases (for SiC_f/SiC_m Composites) in H_2O containing atmospheres at intermediate temperatures[J]. Ceram Eng

Sci Proc, 1997, 18(3): 525–534.

[17] SUZUKI M, TANAKA Y, INOUE Y. Uniformization of boron nitride coating thickness by continuous chemical vapor deposition process for interphase of SiC/SiC composites[J]. J Ceram Soc Jpn, 2003, 111(12): 865–871.

[18] REBILLAT F, LAMON J, GUETTE A. The concept of a strong interface applied to SiC/SiC composites with a BN interphase [J]. Acta Mater, 2000, 48(18): 4609–4618.

[19] JACQUES S, MARURE A L, VINCENT C, et al. SiC/SiC minicomposites with structure-graded BN interphase[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20(12): 1929–1938.

[20] JACQUES S, BONNETOT B, BERTHER M P. BN-Interphase processed by LPCVD from tris(Dimethylamino) borane and characterized using SiC/SiC minicomposites[J]. Ceram Eng Sci Proc, 2004, 25(4): 123–128.

[21] CHRISTINE D, JACQUES L. Fracture toughness of 2D woven SiC/SiC CVI-composites with multilayered interphases[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(4): 849–858.

[22] NASLAIN R R, PAILLER R J F, LAMON J L. Single- and multilayered interphases in SiC/SiC Composites exposed to severe environmental conditions: an overview[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2010, 7(3): 263–275.

[23] 马良来. SiCf/SiC 复合材料 BN 界面相的 CVD 制备及性能研究[D]. 中国科学院大学, 2017.
MA Lianglai. CVD fabrication and performance study of BN interphase of SiCf/SiC composites (in Chinese, dissertation), Ningbo: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.

[24] NATHAN S J, ELIZABETH J O, KANG N L. Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites [J]. Curr Opin Solid State Mater Sci, 2001, 5(4): 301–309.

[25] JACOBSON N S, MORSCHER G N, BRYANT D R, et al. High-temperature oxidation of boron nitride: II boron nitride layers in composites[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(6): 1473–1482.

[26] MOORE A M, SAYIR H, FARMER S C, et al. Improved interface coatings for SiC fibers in ceramic composites[J]. Ceram Eng Sci Proc, 1995, 16(4): 409–416.

[27] MORSCHER G N, CAWLEY J D. Intermediate temperature strength degradation in SiC/SiC Composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22(14–15): 2777–2787.

[28] MORSCHER G N. The effect of static and cyclic tensile stress and temperature on failure for precracked Hi-Nicalon/BN/CVD SiC minicomposites in Air[J]. Ceram Eng Sci Proc, 1997: 18(3): 737–745.

[29] SEBASTIEN B, RENE P, JACQUES L. Influence of strong fiber/coating interfaces on the mechanical behavior and lifetime of Hi-Nicalon/$(PyC/SiC)_n$/SiC minicomposites[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(4): 787–794.

[30] BERTRAND S, GERMAIN F, Pailler R, et al. Thermomechanical behavior of 2D-SiC/SiC composites with nanoscale-multilayered $(PyC/SiC)_n$ interphases[J]. Adv Compos Lett, 1999, 8(6): 1–7.

[31] BERTRAND S, BOISRON O, PAILLER R, et al. $(PyC–SiC)_n$ and $(BN–SiC)_n$ nano-scale multilayered interphases by pressure pulsed-CVI[C]. International conference on high temperature cermic matrix composites, Osaka, 1998.

[32] 贾林涛, 王梦千, 徐海明, 等. SiC 纤维表面$(BN–SiC)_n$ 复合涂层的制备及单丝拉伸性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(8): 1873–1878.
JIA Lintao, WANG Mengqian, XU Haiming, et al. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2019, 36(8): 1873–1878.

[33] 于海蛟. 多层界面制备表征及其对 SiCf/SiC 复合材料性能的影响[D]. 国防科学技术大学, 2011.
YU Haijiao. Fabrication and characterization of multilayer interfaces and their effects on bulk properties of the SiC_f/SiC composites (in Chinese, dissertation), Changsha: National University of Defense Technology, 2011.

[34] RAPAUD O, JACQUES S, DI-MURO H, et al. SiC/SiC minicomposites with $(PyC/TiC)_n$ interphases processed by pressure-pulsed reactive CVI[J]. J Mater Sci, 2004, 39(1): 173–180.

[35] PERSSONE I, GHAZALY A E, TAO Q Z, et al. Tailoring structure, composition, and energy storage properties of MXenes from selective etching of in-plane, chemically ordered MAX phases[J]. Small, 2018, 14(17): 1703676.

[36] LIU Anmin, YANG Qiyue, REN Xuefeng, et al. Energy- and cost-efficient NaCl -assisted synthesis of MAX-phase Ti_3AlC_2 at lower temperature[J]. Ceram Int, 2020, 46(5): 6934–6939.

[37] 李勉. MAX 相涂层的制备及其作为复合材料界面层的研究[D]. 中国科学院大学, 2018.
LI Mian. Investigation on preparation of MAX phase coatings and their performances as the interphase of composites (in Chinese, dissertation), Ningbo: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.

[38] LEE H G, KIM D, Park J Y, et al. Formation of Ti_3SiC_2 interphase coating on SiC_f/SiC composite by electrophoretic deposition[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2018, 15(3): 602–610.

[39] INA F D, TRAVITZKY N, MOTZ G, et al. Polymer derived ceramics reinforced with Ti_3SiC_2 coated SiC fibers: A feasibility study[J]. Mater Lett, 2015, 145(15): 229–231.

[40] INA F D, BEI G P, HOSCHEN T, et al. Influence of Ti_3SiC_2 fiber coating on interface and matrix cracking in an SiC fiber-reinforced polymer-derived ceramic [J]. Adv Eng Mater, 2015, 17(8): 1142–1148.

[41] FAN Xiaomeng, YIN Xiaowei. Microstructure and properties of carbon fiber reinforced SiC matrix composites containing Ti_3SiC_2[J]. Adv Eng Mater, 2014, 16(6): 670–683.

[42] OMID Y, ARMAN S, HAMID R. Investigation of the effect of various parameters on the amount and morphology of nano-laminate MAX phase in C_f–CSiC–Ti_3SiC_2 composite[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2018, 71: 292–300.

[43] REIG P, DEMAZEAU G, NASLAIN R. $KMg_2AlSi_4O_{12}$ phyllosiloxide as potential interphase material for ceramic matrix composites: Part 1 Chemical compatibility[J]. J Mater Sci, 32(16): 4189–4194.

[44] REIG P, DEMAZEAU G, NASLAIN R. $KMg_2AlSi_4O_{12}$ phyllosiloxide as potential interphase material for ceramic matrix composites: Part II Coated fibres and model composites[J]. J Mater Sci, 1997, 32(16): 4195–4200.

[45] BOCANEGRA M H, DIAZ D L T S. Review: Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics[J]. J Mater Sci, 2002, 37(23): 4947–4971.

[46] LI H, MORSCHER G N, LEE J, et al. Tensile and stress-rupture behavior of SiC/SiC minicomposite containing chemically vapor deposited zirconia interphase[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(9): 1726–1733.

[47] BAKLANOVA N I, KISELYOVA O I, TITOV A T, et al. Microstructural features of the ZrO_2 interfacial coatings on SiC fibers before and after exposition to air at high temperatures[J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28(8): 1687–1696.

[48] BAKLANOVA N I, ZAITSEV B N, TITOV A T. Atomic force and scanning electron microscopy study of zirconia-coated silicon carbide fibers[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(6): 2503–2511.

[49] BAKLANOVA N I, KOLESOV B A, ZIMA T M. Raman study of yttria-stabilized zirconia interfacial coatings on Nicalon^{TM} fiber[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(1): 165–171.

[50] BAKLANOVA N I, TITOV A T, BORONIN A I, et al. The yttria-stabilized zirconia and interfacial coating on Nicalon^{TM} fiber[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(9): 1725–1736.

[51] UTKIN V, MATVIENKO A A, TITOV A T, et al. Preparation and characterization of multilayered ZrO_2 coatings on silicon carbide fibers for SiC/SiC composites[J]. Neorg Mater, 2011, 47(10): 1176–1181.

[52] UTKIN A V, MATVIENKO A A, TITOV A T, et al. Multiple zirconia interphase for SiC/SiC$_f$ composites[J]. Surf Coat Technol, 2011, 205(8-9): 2724–2729.

[53] PAROLA A S, VERDENELLI M, SIGALA C, et al. Sol–gel coatings on non-oxide planar substrates and fibers: a protection barrier against oxidation and corrosion[J]. J Sol–Gel Sci Technol, 2003, 26(1): 803–806.

[54] VERDENELLI M, PAROLA S, CHASSAGNEUX F, et al. Sol–gel preparation and thermo-mechanical properties of porous xAl$_2$O$_3$–ySiO$_2$ coatings on SiC Hi-Nicalon fibres[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(8): 1207–1213.

[55] VERDENELLI M, PAROLA S, CHASSAGNEUX F. Sol–gel elaboration of porous oxide coatings as interphase in SiC/SiC ceramic matrix composites[C]. Symposium on Self-Assembled Nanostructured Materials held at the 2003 MRS Spring Meeting, San Francisco, 2003.

[56] PAROLA S, VERDENELLI M, SCHARFF J P, et al. Sol–gel coated Hi-Nicalon fibers for reinforced ceramic matrix composites[C]. 104th Annual Meeting of the American Ceramic Society, St Louis, Missouri, 2002.

[57] IGAWA N, TAGUCHI T, YAMADA R, et al. Preparation and characterization of magnesium-silicon based oxide coating on high-crystalline SiC fiber as an interphase in SiC/SiC composite[J]. Ceram Eng Sci Proc, 2006, 26(2): 27–34.

[58] IGAWA N, TAGUCHI T, YAMADA R, et al. Mechanical properties of SiC/SiC composite with magnesium-silicon oxide interphase[J]. J Nucl Mater, 2007, 367-370: 725–729.

[59] LEE W Y, LARA C E, MORE K L. Multilayered oxide interphase concept for ceramic-matrix composites[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(3): 717–720.

[60] LEE J I, LI H, LIBERA M, et al. Role of first SiO_2 layer in a multilayer SiO_2/ZrO_2/SiO_2 fiber coating for SiC/SiC ceramic composites[C]. 102nd Annual Meeting of the American Ceramic Society, St Louis, 2000.

[61] MORGAN P E D, MARSHALL D B. Ceramic Composites of monazite and alumina[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 78(6): 1553–1563.

[62] DAVIS J B, HAY R S, MARSHALL D B, et al. Influence of interfacial roughness on fiber sliding in oxide composites with La-Monazite Interphases[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(2): 305–316.

[63] BOAKYE E E, MOGILEVSKY P, PARTHASARATHY T A, et al. Monazite coatings on SiC fibers I: fiber strength and thermal stability[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(11): 3475–3480.

[64] PROKIP, V E, UTKIN A V, BATRAEV I S, et al. The design of zirconium and hafnium germanate interphase in SiC$_f$/SiC composites[J]. Ceram Int, 2017, 43(5): 4166–4174.

[65] MOGILEVSKY P, BOAKYE E E. Monazite coatings on SiC fibers II: oxidation protection[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(11): 3481–3490.

[66] CINIBULK M K, FAIR G E, KERANS R J. High-temperature stability of lanthanum orthophosphate (monazite) on silicon carbide at low oxygen partial pressures[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(7): 2290–2297.

[67] SUN Ziqi, ZHOU Yanchun, WANG Jingyang, et al. γ-$Y_2Si_2O_7$, a machinable silicate ceramic: mechanical properties and machinability[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(8): 2535–2541.

[68] BOAKYE E E, MOGILEVSKY P, HAY R S, et al. Rare-earth disilicates as oxidation-resistant fiber coatings for silicon carbide ceramic-matrix composites[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(6): 1716–1724.

[69] BOAKYE E E, MOGILEVSKY P, PARTHASARATHY T A, et al. Processing and testing of $RE_2Si_2O_7$ fiber-matrix interphases for SiC–SiC composites[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(2): 415–423.

[70] LV Xirui, YUE Mengkun, YANG Wenfan, et al. Tunable strength of SiC$_f$/β-$Yb_2Si_2O_7$ interface for different requirements in SiC$_f$/SiC CMC: Inspiration from model composite investigation[J]. J Mater Sci Technol, 2021, 67: 165–173.

[71] BOAKYE E E, KEY T S, PARTHASARATHY T A, et al. Evaluation of SiC/SiC minicomposites with yttrium disilicate fiber coating[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 101(1): 91–102.

[72] UTKIN A V, PROKIP V E, BAKLANOVA N I. Zirconium and hafnium germanate-based thin films on SiC fibers[J]. Inorg Mater, 2015, 51(10): 1054–1059.

[73] DELCAMP A, MAILLE L, MARTIN S S, et al. Al—O—N and A—O—B—N thin films applied on Si—O—C fibers[J]. Compos Sci Technol, 2010, 70(4): 622–626.

[74] CHEN Linlin, GOGOTSI Y. Carbothermal Synthesis of Al—O—N coatings increasing strength of SiC fibers[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2004, 1(1): 68–75.

[75] STOCKEL S, MARX G, GOEDE W A. Coating of ceramic SiC, SiBNC, and Al_2O_3 fibers with SiBN using a continuous CVD process-influence of stoichiometry on stability against oxidation and hydrolysis [J]. Chem Vap Depos, 2007, 13(10): 553–560.

[76] 赵振宁, 朱世步, 李崇俊, 等. SiBCN 陶瓷制备及性能研究进展[J]. 航天制造技术, 2018, (5): 4–9.
ZHAO Zhening, ZHU Shibu, LI Chongjun, et al. Aeron Manuf Technol (in Chinese), 2018, (5): 4–9.

[77] SUN Xun, LIU Haitao, LI Junsheng, et al. Effects of CVD SiBCN interphases on mechanical and dielectric properties of SiC$_f$/SiC composites fabricated *via* a PIP process[J]. Ceram Int, 2016, 42(1): 82–89.

[78] AN Linan, WANG Yiguang, BHARADWAJ L, et al. Silicoaluminum carbonitride with anomalously high resistance to oxidation and hot corrosion[J]. Adv Eng Mater, 2004, 6(5): 337–340.

[79] WANG Yiguang, FEI Weifeng, AN Linan. Oxidation/corrosion of polymer-derived SiAlCN ceramics in water vapor [J]. J Am Ceram Soc, 2006, 8(3): 1079–1082.

[80] WANG Yiguang, AN Linan. Oxidation of polymer-derived SiAlCN ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(11): 3075–3080.