第 49 卷第 9 期
2021 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 9
September，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200991

综 合 评 述

连续纤维增强陶瓷基复合材料新型界面相研究进展

张 金，刘荣军，王衍飞，翦英杰，王 甫，万 帆

(国防科技大学空天科学学院，新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室，长沙 410073)

摘 要：作为连续纤维增强陶瓷基复合材料的重要组成部分，界面相直接影响着复合材料的整体性能，因而其一直是该领域的重点研究方向之一。本工作在阐明界面相的基本功能和要求的基础上，介绍了目前备受关注的 $LaPO_4$、$Y_2Si_2O_7$、$CaWO_4$、$AlPO_4$ 和 MAX 相等新型界面相的研究现状，从其晶体结构、热力学性能、制备方法及其在纤维增强复合材料中的抗氧化效果等方面进行了分析和讨论，最后展望了未来新型界面相的发展方向。

关键词：纤维；新型界面相；陶瓷基复合材料；制备；抗氧化
中图分类号：TB332　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)09–1869–09
网络出版时间：2021–07–26



Progress in Research on New Interphases of Continuous Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites

ZHANG Jin, *LIU Rongjun*, *WANG Yanfei*, *JIAN Yingjie*, *Wang Fu*, *WAN Fan*
(State Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers and Composites, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, Hunan, China)

Abstract: As an important part of continuous fiber reinforced ceramic matrix composite (CFRCMCs) materials, the interphase directly influences the overall performance of fabricated composite materials, hence it has always been one of the key research directions in this field. On the basis of clarifying the basic functions and requirements of an interphase, this paper reports the research progress of new interphases such as $LaPO_4$, $Y_2Si_2O_7$, $CaWO_4$, $AlPO_4$ and MAX phases that have attracted great research attention. These emerging interphases are analyzed and discussed from the perspectives of their crystal structures, thermodynamic properties, fabrication techniques and anti-oxidative effects in CFRCMCs respectively, and finally shedding some light on the future developments of new interphases for CFRCMCs.

Keywords: fiber; new interphase; ceramic matrix composite; preparation; antioxidation

连续纤维增强陶瓷基复合材料(CFRCMCs)具有低密度、高强度、高韧性、良好的抗氧化性、相对镍基合金更高的耐温能力，已成为下一代高推重比航空发动机中热端部件极有竞争力的候选材料[1–3]。对于连续纤维增强陶瓷基复合材料而言，其优异的性能不仅取决于纤维和基体的性能，更与纤维–基体间的界面相密切相关。界面相作为连接纤维和基体的桥梁，是影响连续纤维增强陶瓷基复合材料力学性能的重要组元。合适的界面相可提供界面解离、裂纹偏转和纤维拔出等特性，有效发挥纤维增韧机制，提高复合材料整体性能，因此一直是该领域关注和研究的重点[4–6]。

热解碳(PyC)、氮化硼(BN)以及上述两者与 SiC 的多层复合((PyC–SiC)n、(BN–SiC)n)是目前最常用的界面相。PyC 和 BN 均具有特殊的层状结构，且层与层之间为 van der waals 力结合，这有利于基体裂纹

收稿日期：2020–12–31。　修订日期：2021–02–15。
基金项目：装备预研重点实验室基金(6142907200303)；湖南省自然科学基金(2019JJ50720)。
第一作者：张 金(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：王衍飞(1983—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–12–31.　**Revised date:** 2021–02–15.
First author: ZHANG Jin (1996–), female, Master candidate.
E-mail: ZJ18373215017@163.com
Correspondent author: WANG Yanfei (1983–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: Wang_yf1983@163.com

沿着该弱结合方向扩展，进而起到保护纤维的作用并有效改善复合材料的强度和韧性[7–9]，但其应用也存在局限：PyC 极易氧化，其氧化温度低至约 400 ℃；BN 的抗氧化性能略高于热解碳，但在温度达到 850 ℃时，会发生氧化形成挥发性的 B_2O_3，难以在中高温下维持复合材料的抗氧化性能；复合(PyC–SiC)*n* 和(BN–SiC)*n* 界面相可以看作是单层 PyC 或 BN 界面相的拓展。1995 年，Drollard 等[10–11]首次将(PyC–SiC)*n* 多层界面相引入 2D 编织 SiC_f/SiC 复合材料中，其发现当界面相与纤维表面强结合时，能同时提高复合材料的强度和韧性，这就证实了(PyC–SiC)*n* 多层结构可以作为一种优异的界面相材料。与单层 PyC 或 BN 界面相相比，复合(PyC–SiC)*n* 和(BN–SiC)*n* 界面相能在一定程度上提高复合材料的抗氧化性[12–13]，这主要是由于 1) 复合界面相中 PyC 和 BN 含量减少以及 2) 复合界面相中 SiC 亚层氧化生成的 SiO_2 薄层对其它亚层的保护作用。而目前关于复合(PyC–SiC)*n* 和(BN–SiC)*n* 界面相尚缺乏系统研究，并且复合界面相的制备对化学气相渗透(CVI)工艺提出了更高要求；此外，PyC 和 BN 的存在仍将制约其在高推重比航空发动机热端部件上的应用。基于以上，探索可替代 PyC 和 BN 的新界面相，对于纤维增强陶瓷基复合材料的发展和应用意义重大。鉴于目前对界面相的抗氧化性能要求较高，研究者探究的新型界面相多为氧化物界面相，如硅酸钇 $Y_2Si_2O_7$[14–15]、独居石 $LaPO_4$[16–18]、白钨矿 $CaWO_4$[19]、磷酸铝 $AlPO_4$，此外还有具有层状结构的非氧化三元化合物 *MAX* 相等。

从陶瓷基复合材料界面相需具备的功能及其对材料性能的需求出发，概述了新型界面相的结构、热力学性能和制备方法，介绍了最新的研究成果，探讨了其存在的问题，并展望了今后可能的研究方向。

1 CFRCMCs 中界面相的功能和要求

1.1 界面相的功能

连续纤维增强陶瓷基复合材料中的界面相主要有以下 4 个功能：1) 传递载荷[20]。纤维作为复合材料的载荷承担者，界面相作为桥梁，需将基体上的载荷有效地传递到纤维增强体上。2) 阻止裂纹扩展[21]。当基体裂纹扩展到界面层区域，裂纹会沿着解离的界面层发生偏转，使界面层的应力分布得到调整，阻止裂纹向纤维内部扩展。3) 缓解层作用[6]。引入的界面相可通过滑移有效缓和纤维和基体因热膨胀系数不匹配导致的残余热应力分布。4) 阻挡层作用。陶瓷基复合材料主要是服役于高温有氧气氛环境中，一方面阻挡高温下纤维和基体之间的元素扩散和有害化学反应；另一方面，阻挡氧化性气氛侵蚀纤维，提高复合材料的高温抗氧化性能[22]。

1.2 界面相的要求

根据界面相在陶瓷基复合材料中的作用，对界面相材料及设计提出了以下要求：1) 与纤维和基体之间均具有良好的物理和化学相容性，主要是指纤维、界面相、基体之间的热膨胀系数(CTE)要匹配，表 1 为常用界面相及纤维的氧化温度和热膨胀系数；2) 良好的高温稳定性，即界面相在高温下不出现引起复合材料失效的相变或分解等组织和结构变化；3) 剪切强度适中，既能有效传递载荷，又能有效发挥纤维增韧机制，使复合材料同时具有高强度和高韧性；4) 厚度适中，界面层太薄，界面结合较强，易发生脆性断裂，界面层太厚，界面结合太弱，强度降低，适当的厚度才有适中的界面结合，强度和韧性才能达到最佳匹配[23]。

表 1 常用界面相及纤维的氧化温度和热膨胀系数

Table 1 Oxidation temperature or melting point and thermal expansion coefficient (CTE) of conventional interphase or fibers

Fiber or Interphase	Oxidation temperature or melting point/℃	CTE×10^6/K^{-1}
PyC	About 400–800[24]	2.4–2.8[24]
BN	About 850	
$Y_2Si_2O_7$	1 775	3.5–5.0[25]
$LaPO_4$	2 072[27]	9.6[28]
YPO_4	1 995[27]	6.2[39]
$CaWO_4$	1 580[27]	13.0
Nextel^{TM} 720 fiber		6.6[38]
Nextel^{TM} 610 fiber		7.9[38]
SiC fiber	About 900–1 000[24]	3.5–5.5[26]
C fiber	About 400–600[24]	About 5.5(axial)[24]

2 陶瓷基复合材料新型界面相的研究进展

航空发动机中的热端部件往往面临着复杂极端的服役环境，包括超高温、热冲击、水氧腐蚀等。在这种严苛环境下，传统的 PyC 和 BN 界面相的组织结构退化是引起复合材料性能下降的重要原因之一。因此一些研究者开始探寻可替代 BN 和 PyC 的新型界面相，通过在陶瓷基复合材料中引入 $Y_2Si_2O_7$、$LaPO_4$、$CaWO_4$、$AlPO_4$ 和 MAX 相等新

型界面相，提高复合材料的抗氧化性能，延长其使用寿命。目前关于上述几种新型界面相的研究已经取得一定的进展。

2.1　$LaPO_4$ 界面相

独居石 $LaPO_4$ 是单斜晶系(空间群 P21/c)，为耐火材料，熔点高达 2 072 ℃[27]，硬度相对较低，维氏硬度为 5.5 GPa[28]，其结构如图 1 所示。$LaPO_4$ 在外应力作用下通常会出现滑移、解理、孪晶等微区塑性变形[29–31]，能够有效偏转裂纹，发挥纤维增韧机制，因而 $LaPO_4$ 可作为界面相。

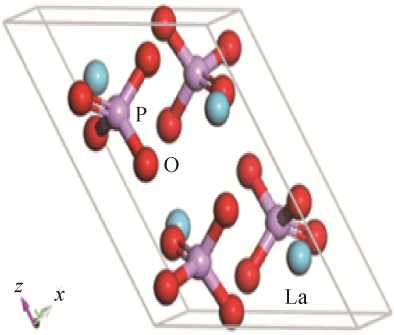


图 1　$LaPO_4$ 的晶体结构

Fig. 1　Crystal structure of $LaPO_4$

$LaPO_4$ 在高温潮湿或干燥的环境下都能与大多数用于陶瓷复合材料的氧化物纤维或基体相容[17, 32]。因此，$LaPO_4$ 最早应用于氧化物–氧化物陶瓷基复合材料。Keller 等[33]将 $LaPO_4$ 界面相引入氧化物–氧化物陶瓷基复合材料中，经过高温热处理和纤维推出测试，表明 $LaPO_4$ 在纤维–基体界面提供弱界面结合，有利于纤维拔出，达到增韧效果；同时复合材料经过 1 200 ℃长达 1 000 h 的热处理仍保留较高的强度，证实了 $LaPO_4$ 具有提高复合材料高温抗氧化性能的优势。

通常情况下，$LaPO_4$ 界面相的制备方法为溶胶–凝胶法，在一定温度下，通过多次在纤维表面涂覆 $LaPO_4{\cdot}nH_2O$ 溶胶形成 $LaPO_4$ 涂层。但是在纤维涂覆过程中，纤维的拉伸强度通常会降低，并且使用不同 $LaPO_4$ 前驱体制备的涂层纤维的拉伸强度存在显著差异[34–35]。Hay 等[36]研究了涂覆温度对 $LaPO_4$ 涂层纤维强度的影响，结果表明：随着涂覆温度的升高，涂层的孔体积分数明显降低，孔径尺寸显著增大，涂覆涂层后纤维的强度严重降低。较佳的涂覆温度为 900 ℃，能较大程度地保留原始纤维强度。Boakye 等[36–37]研究了 $LaPO_4$ 前驱体涂覆过程中纤维降解的机理，排除了涂层与纤维之间固相反应的可能性，并发现由 $LaPO_4$ 前驱体分解的气体产物导致的应力腐蚀是造成涂覆过程中纤维强度降低的原因。了解涂覆涂层后纤维的强度对于确定复合材料的强度和破坏机理以及界面评估非常重要，在 CFRCMCs 中，过度损伤纤维可能会使复合材料出现机械失效，因此，目前很大一部分工作都致力于开发在涂覆或热处理过程中不会损伤 Nextel™ 氧化物纤维的 $LaPO_4$ 前驱体。

由 1.2 节，纤维与涂层之间的热膨胀系数匹配是涂层热稳定性的重要保证，可以避免 CFRCMCs 在热处理过程中涂层的剥落。与 $LaPO_4$ 相似，YPO_4 与常见氧化物纤维的化学相容性较好，具有较低的热膨胀系数($6.2\times10^{-6}{\cdot}K^{-1}$[39])。Mogilevsky 等[40–41]研究了可以调节 CTE 的 $LaPO_4$–YPO_4 两相涂层，结果表明：两相涂层对原始纤维强度没有影响，且两相涂层的晶粒生长速率明显降低，进而提高了界面层的高温稳定性并限制了薄涂层的球化。与 $LaPO_4$ 单相涂层纤维相比，具有 $LaPO_4$–YPO_4 两相涂层纤维的力学性能更好。但是 $LaPO_4$–YPO_4 两相涂层的 CTE 对 Y 的含量和热处理温度具有较强的依赖性，在实际应用中会受到限制。

除了用作氧化物纤维涂层外，研究者也对 SiC 纤维(CTE~$4.5\times10^{-6}{\cdot}K^{-1}$[42])表面的 $LaPO_4$ 涂层进行了研究。Boakye 等[43–44]通过溶胶–凝胶法在 SiC 纤维表面制备了 2 μm 厚的 $LaPO_4$ 涂层，没有发生明显的脱粘现象，同时观察到 $LaPO_4$ 涂层对 SiC 纤维的氧化有一定抑制作用。Cinibulk 等[45]研究发现在不同温度和不同氧分压状态下，SiC 纤维表面的 $LaPO_4$ 涂层会与纤维发生化学反应。这种不稳定性对于 $LaPO_4$ 涂层的制备和复合材料的服役均会造成严重的阻碍。

文献[46–49]对 $LaPO_4$ 等稀土磷酸盐能否替代氧化钇部分稳定氧化锆(YSZ)成为新的高温热障涂层材料进行了研究，发现稀土磷酸盐能与熔融 CMAS 发生化学反应，在表面形成一个致密无裂纹的反应层，可以有效抑制 CMAS 的进一步渗透，其通过大气等离子喷涂制备的纳米 $Gd_2Zr_2O_7$–$LaPO_4$ 热障涂层，在 1 250 ℃经 CMAS 腐蚀 8 h 后，在反应层之下的 TBC 涂层的微观结构仍然保持完整[50]。因此，除了在纤维增强陶瓷基复合材料中用作界面相外，$LaPO_4$ 在高温 TBC 中的应用同样值得关注。

2.2　$Y_2Si_2O_7$ 界面相

稀土硅酸盐($RE_2Si_2O_7$, RE=Y, Sc, Yb, Lu)在水蒸气环境中挥发速率低，能够承受高于 1 482 ℃的温度数千小时[14–15]。$Y_2Si_2O_7$ 的熔点为 1 775 ℃，是

一种耐火材料，其结构中弱 Y—O 键与强刚性 Si—O 键之间的差异，以及柔软的 YO_6 八面体(结构见图 2)，使其在外载下能够发生明显的塑性变形和滑移面上的解理，有利于纤维以较低的滑动应力拔出。此外，$Y_2Si_2O_7$ 具有与 SiC 纤维接近的热膨胀系数(见表 1)以及出色的物理和化学相容性，逐渐成为 SiC 纤维复合材料界面相研究的热点。

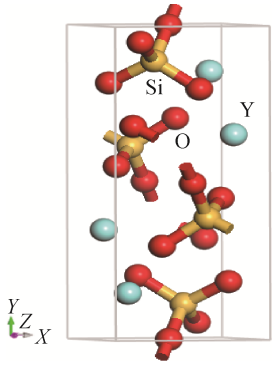


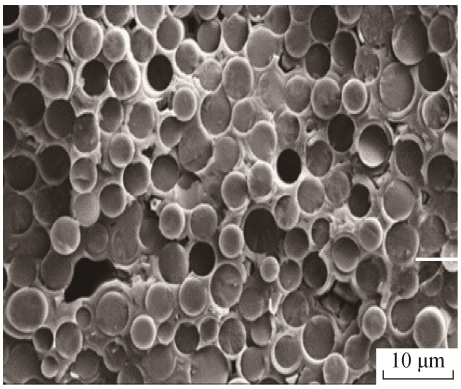
图 2 $Y_2Si_2O_7$ 的晶体结构

Fig.2 Crystal structure of $Y_2Si_2O_7$

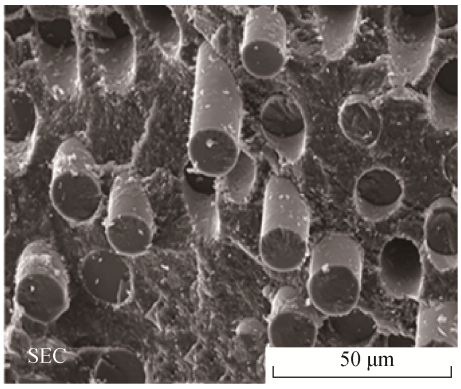
在制备 SiC_f/SiC 复合材料时，如果直接将 SiC 纤维与 SiC 基体进行复合，所得复合材料的纤维与基体之间通常会形成强界面结合，这种强界面结合使得基体裂纹直接越过界面扩展至纤维上，不能有效发挥纤维增韧机制，导致复合材料发生脆性断裂。

图 3a 为 SiC_f/SiC 复合材料纤维–基体强界面结合的断口形貌，裂纹直接越过界面层和纤维束形成平齐断口，为典型的脆性断裂。Boakye 等[51]制备了含 $Y_2Si_2O_7$ 界面相的微 SiC_f/SiC 复合材料，结果表明复合材料的强度和韧性均有显著提高，破坏方式为非灾难性断裂，证实了其可作为弱界面相材料。图 3b 为微 SiC_f/SiC 复合材料中纤维拔出的 SEM 照片。

Boakye 等[52]对 $Y_2Si_2O_7$ 作为 SiC_f/SiC 复合材料界面相进行了纳米压痕和纤维推出测试，在 γ-$Y_2Si_2O_7$ 中观察到广泛的断裂和塑性变形，且纤维拔出平均滑动应力低于 $LaPO_4$ 界面相，因此，与 $LaPO_4$ 界面相相比，$Y_2Si_2O_7$ 更有利于纤维增韧机制的发挥，提高复合材料的韧性。Mogilevsky 等[53]对 SiC 纤维上原位 $Y_2Si_2O_7$ 涂层进行了热力学分析，结果表明：低氧分压不会对 $Y_2Si_2O_7$ 的生成有任何影响，也证实了 $Y_2Si_2O_7$ 的高温稳定性优于 $LaPO_4$。Wang 等[54]研究了具有 $Y_2Si_2O_7$ 界面相的 SiC_f/SiC 复合材料在湿氧环境中的抗高温水氧性能，在 1 400 ℃湿氧环境下氧化 80 h 后，具有 1 层或 3 层 $Y_2Si_2O_7$ 界面相的 SiC_f/SiC 复合材料的弯曲强度保留率分别达到 60.38%和 71.93%。因此，$Y_2Si_2O_7$ 界面相可以有效阻止氧化气氛，显著提高复合材料的抗高温水氧性能，从而延长复合材料的使用寿命。



(a) Without interphase



(b) With $Y_2Si_2O_7$ interphase

图 3 无界面相和含 $Y_2Si_2O_7$ 界面相的 SiC_f/SiC 复合材料的纤维拔出形貌[51]

Fig. 3 Fiber pull-out morphology of SiC_f/SiC composites without interphase and with $Y_2Si_2O_7$ interphase[51]

$Y_2Si_2O_7$ 界面相的制备方法主要有溶胶–凝胶法和原位反应法。Boakye 等[55]以胶体 SiO_2，$Y(NO_3)\cdot 6H_2O$ 为原料，$LiNO_3$ 为掺杂剂，配制出溶胶，多次涂覆在 SiC 纤维上，在 SiC 纤维表面制备了约 2 μm 的 $Y_2Si_2O_7$ 涂层。Wang 等[54]通过 $Y(NO_3)\cdot 6H_2O$ 真空浸渍热解成 Y_2O_3，由 Y_2O_3 与 SiO_2 之间的固相反应在 SiC 纤维预制件上生成原位 $Y_2Si_2O_7$ 涂层。除此固相反应外，Boakye 等[56]还通过在预氧化 SiC 纤维上涂覆 YPO_4 涂层，由 YPO_4 与 SiO_2 反应生成原位 $Y_2Si_2O_7$ 涂层，通过该固相反应生成的 $Y_2Si_2O_7$ 界面相是由纤维界面处一层薄而致密的 $Y_2Si_2O_7$ 内层和多孔 $Y_2Si_2O_7$ 外层组成，致密层可以隔绝外界的氧气进入材料内部，保护 SiC 纤维，多孔外层可以缓解涂层与基体材料的热失配引起的热应力，避免涂层因热应力的累积而发生剥离甚至脱落，这种结构有利于界面相起到很好的抗氧

化性和提高涂层与基体材料的连接强度。

2.3　$CaWO_4$ 界面相

白钨矿 $CaWO_4$ 为体心四方晶格，具有由 WO_4 四面体和八配位 Ca 位点组成的层状结构[57]，如图 4 所示。普遍认为，PyC 和 BN 由于具有层状结构且断裂呈各向异性，使它们在纤维增强陶瓷基复合材料中发挥了界面相的作用。Mogilevsky 等[58]研究发现 $CaWO_4$ 在室温下呈现高达 50%的显微硬度和断裂各向异性，这一发现使其成为替代 PyC 和 BN 的新的潜在界面相。

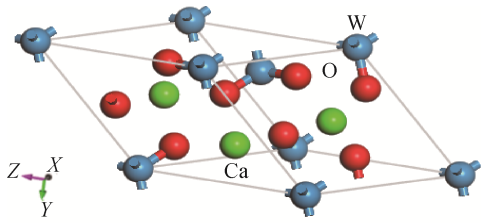


图 4　$CaWO_4$ 的晶体结构

Fig. 4　Crystal structure of $CaWO_4$

Wu 等[59–60]以碳酸钙($CaCO_3$)和钨酸(H_2WO_4)为原料，加入酸添加剂，在 SiC 纤维束上获得连续、致密和均匀稳定的 $CaWO_4$ 涂层(见图 5)。他们还研究了涂覆温度和气氛对涂层纤维拉伸强度的影响，提出通过低温预处理的方法，降低涂覆过程中对纤维的应力腐蚀，从而提高涂覆涂层后纤维的保留强度。但是 $CaWO_4$ 在复合材料中的高温抗氧化能力有待进一步评估。

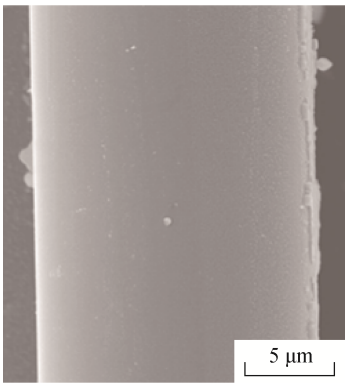


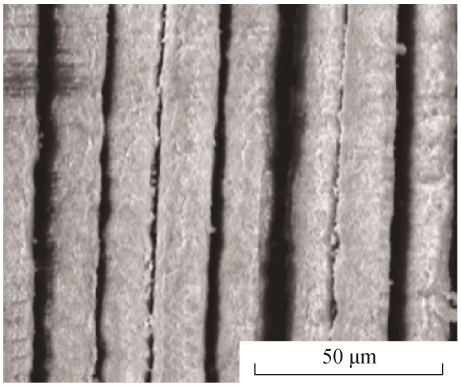
图 5　$CaWO_4$ 涂层 SiC 纤维的表面形貌[60]

Fig. 5　Surface morphology of scheelite coated SiC fiber[60]

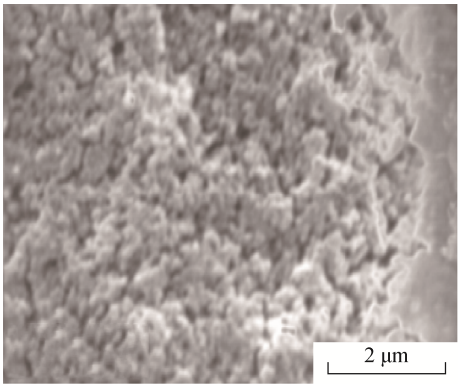
2.4　$AlPO_4$ 界面相

$AlPO_4$(正磷酸铝)是一种耐火化合物，熔点约为 2 000 ℃，在 1 300~1 600 ℃烧结后呈现多孔结构，这种多孔结构提供了基体微裂纹在界面层偏转的途径，增加了断裂能吸收机制，有利于提高复合材料的断裂韧性。在温度高达 1 600 ℃时，$AlPO_4$ 能够与 Al_2O_3 和莫来石保持良好的热稳定性，因此多孔结构的 $AlPO_4$ 能在氧化物–氧化物复合材料中作为弱界面相。

Bao 等[61]通过静电吸引法将 $AlPO_4$ 纳米颗粒逐层铺设在氧化铝/莫来石纤维上，然后真空浸渍于固含量为 10%的 Al_2O_3 水基浆液中，经干燥、热压(1 250 ℃保温 1 h)制备出含 $AlPO_4$ 界面相的 Al_2O_3/Al_2O_3 复合材料。该复合材料的断口显示出明显的纤维拔出，表明 $AlPO_4$ 可以作为弱界面相。但其多孔结构无法保护纤维免受氧化气氛的侵蚀(见图 6)，因此还需进一步优化制备工艺，使得 $AlPO_4$ 涂层表面呈致密态，阻止氧气的扩散。



(a) Al_2O_3 fibers with $AlPO_4$ coating



(b) Morphology of $AlPO_4$ coating

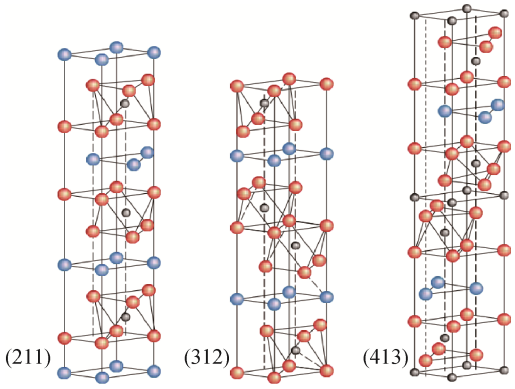
图 6　正磷酸铝在纤维上的涂层形态[61]

Fig. 6　Aluminum orthophosphate coating morphology on fibers[61]

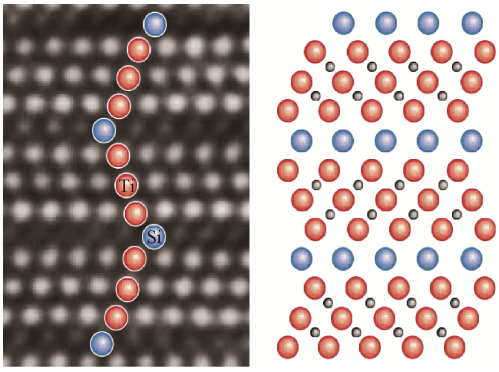
2.5　MAX 相

MAX 相是一类新型的具有特殊层状结构的三元化合物，分子式为 $M_{n+1}AX_n$，其中：M 为前过渡族金属元素；A 主要为ⅢA 族和ⅣA 族元素；X 为 C 或 N 元素。通常情况下，n=1，2 或 3，M2AX1、M3AX2 和 M4AX3 可以分别简称为 211 相、321 相

和 413 相[62]。MAX 相由 $M_{n+1}X_n$ 单元与 A 原子层交错堆叠而成，其中相邻 $M_{n+1}X_n$ 单元呈孪晶位向，X 原子位于 M 原子构成的八面体间隙中，如图 7 所示。MAX 相具有类似 PyC 和 BN 界面相的层状结构，但层间结合强度更高，MAX 相既能有效促使基体微裂纹发生偏转，消耗大量断裂能，提高复合材料韧性，又可以提高载荷传递效率，提高复合材料强度。因此，MAX 相可以作为纤维增强陶瓷基复合材料的弱界面相。



(a) Crystal structure



(b) High-resolution transmission-electron micrograph

图 7　MAX 相的晶体结构和高分辨透射电子显微图[62]

Fig. 7　Crystal structure and a high-resolution transmission-electron micrograph of MAX phases [62]

目前国内外关于 MAX 相界面涂层的制备方法主要有化学气相沉积(CVD)[63–64]、电泳沉积法(Electrophoresis Deposition，EPD)[65–66]、熔盐法[67–68]等。Filbert 等[66]通过电泳沉积法在 SiC 纤维上制备了均匀的 Ti_3SiC_2 界面层，发现随着界面层厚度增加，由热失配引起的纤维–基体残余热应力明显减小。Li 等[65]以高温熔盐为介质，利用 C 与 Ti、Al 之间的原位反应在碳纤维布表面生成了 TiC/TiAlC 复合界面层，该界面层在 800 ℃以下能够起到很好的抗氧化作用，但在温度超过 1 000 ℃时，界面层会迅速被氧化掉，失去对纤维的保护作用。与 PyC 和 BN 界面相相比，MAX 相的制备方法还不够成熟，化学气相沉积过程会有较多的副产物产生，熔盐反应过程会对纤维产生一定的损伤，因此还需对制备方法进行一定的优化。

MAX 相材料由于具有滑移、晶粒屈曲和断裂、形成扭结等断裂能量吸收机制，断裂韧性可高达 16 MPa•$m^{1/2}$[69–70]，除了在纤维增强陶瓷基复合材料中用作界面相以外，还可以将其引入脆性陶瓷基体中，提高基体的损伤容限，从而使复合材料表现出更好的韧性。

Fan 等[71–74]对 Ti_3SiC_2 相改性纤维增强陶瓷基复合材料开展了许多研究工作，通过浆料浸渍结合液相渗硅工艺实现了在复合材料中原位生成 Ti_3SiC_2 基体，研究表明：引入 Ti_3SiC_2 可以有效提高复合材料的抗弯强度和断裂韧性、耐摩擦磨损性能和电磁屏蔽效能。Lenz 等[75–76]在酚醛树脂溶液中加入 TiC 粉，采用先驱体浸渍裂解工艺(PIP)和液相渗硅结合的方法制备了 Ti_3SiC_2 改性的 C_f/C 复合材料，研究发现 Ti_3SiC_2 的含量随 TiC 含量的增加而增加，但未见其力学性能的报道。Yang 等[77–78]将 Ti_3SiC_2 粉末与聚碳硅烷(PCS)混合制成浆料，采用先驱体浸渍裂解工艺(PIP)制备了 C_f/Ti_3SiC_2–SiC 复合材料，发现该复合材料的抗弯强度略低于 C_f/SiC 复合材料。Mu 等[79]同样使用 PIP 工艺制备了 SiC_f/Ti_3SiC_2–SiC 复合材料，将该材料的抗弯强度从 217 MPa 提高到了 295 MPa。此外，还可以直接通过热压法将纤维与 MAX 相粉末的混合物在高温下制成复合材料[80–82]，但是在热压法制备的过程中，MAX 相易与 SiC 纤维发生反应，导致复合材料的性能难以进一步提升。

综上可以看出，与在纤维表面制备 MAX 相界面层相比，目前，在陶瓷基体中引入 MAX 相的制备方法更加容易且较为成熟，因而对 MAX 相在 CFRCMCs 的应用研究主要是改性脆性基体，提高其损伤容限。近年来，随着对 MAX 相的深入研究，MAX 相的元素种类和组合一直在陆续增加，无论用作界面改性还是基体改性，都有望进一步提高 CFRCMCs 的力学性能和拓展其应用范围。

除了上述几种新型界面相外，研究者对 SiO_2 系、Al_2O_3 系、ZrO_2 系等难熔氧化物作为抗氧化界面相也进行了研究，尤其是具有相变特性的 ZrO_2 系[83]，但到目前为止，都未达到实际应用的程度。

3　结语

随着连续纤维增强陶瓷基复合材料在航空热结

构部件的应用越来越广泛，人们对其高温抗氧化能力的要求也愈高，而界面相对于提高陶瓷基复合材料的高温抗氧化性能具有十分重要的作用。对界面相而言，既要利于纤维脱黏和纤维拔出，改善复合材料的强度和韧性，又要具备高熔点、低氧气渗透率和耐腐蚀性，以保护纤维不被氧化性气体侵蚀，从而增强复合材料的高温抗氧化能力。

与 PyC 和 BN 界面相相比，$LaPO_4$、$Y_2Si_2O_7$、$CaWO_4$、$AlPO_4$ 和 MAX 相均显示出用作抗氧化界面相的潜力，但是在热膨胀系数匹配、高温稳定性和制备方法等方面都存在一定的问题。基于以上，未来界面相的研究应集中在：1) 需要根据不同纤维和陶瓷基体选择不同的抗氧化新型界面相；2) 需要优化制备方法，在提高陶瓷基复合材料整体性能的同时不损害纤维强度而制备出连续、均匀、致密的界面相；3) 需要针对含新型界面相的纤维增强陶瓷基复合材料的抗氧化机理进行更深入的研究。

参考文献:

[1] 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, 2018, 46(12): 1700–1706.

[2] Ohnabe H, Masaki S, Onozuka M, et al. Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components[J]. Compos Appl Sci Manuf, 1999, 30(4): 489–496.

[3] 刘巧沐, 黄顺洲, 何爱杰. 碳化硅陶瓷基复合材料在航空发动机上的应用需求及挑战[J]. 材料工程, 2019, 47(2): 1–10.
LIU Qiaomu, HUANG Shunzhou, HE Aijie. J Soc Mater Eng(in Chinese), 2019, 47(2): 1–10.

[4] 卢国锋. 含 Si–O–C 界面层的 C/Si–C–N 复合材料的抗氧化性能[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(8): 1169–1173.
LU Guofeng. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(8): 1169–1173.

[5] 任江, 赵英娜, 张萌. 纤维增强陶瓷基复合材料界面及增韧机制的进展[J]. 现代技术陶瓷, 2013(2): 3–6.
REN Jiang, ZHAO Yingna, ZHANG Meng. J Adv Ceram(in Chinese), 2013(2): 3–6.

[6] NASLAIN R R. The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites[J]. Com Appl Sci Manuf, 1998, 29(9): 1145–1155.

[7] 施鹰, 荒木弘, 杨文, 等. 纤维表面涂层对 SiC_f/SiC 复相陶瓷力学性能和界面结构的影响[J]. 无机材料学报, 2001(5): 883–888.
SHI Ying, HUANG Muhong, YANG Wen, et al. J Soc Inorg Mater(in Chinese), 2001(5): 883–888.

[8] 刘海韬, 程海峰, 王军, 等. SiC_f/SiC 复合材料界面相研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(1): 10–14.
LIU Haitao, CHENG Haifeng, WANG Jun, et al. J Mater Rev, 2010, 24(1): 10–14.

[9] 李俊生, 张长瑞, 李斌. 陶瓷基复合材料中氮化硼界面相研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(17): 14–21.
LI Junsheng, ZHANG Changrui, LI Bing. J Mater Rev(in Chinese), 2011, 25(17): 14–21.

[10] DROILLARD C, LAMON J, BOURRAT X. Strong interface in CMCs, a condition for efficient multilayered interphases[J]. Mater Res Soc Symp Proc, 1995, 365: 371–376.

[11] DROILLARD C, LAMON J. Fracture toughness of 2-D woven SiC_f/SiC CVI-composites with multilayered interphase[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(4): 849–858.

[12] PASQUIER S, LAMON J, NASLAIN R. Tensile static fatigue of 2D SiC_f/SiC composites with multilayered (PyC-SiC)*n* interphases at high temperatures in oxidizing atmosphere[J]. Com Appl Sci Manuf, 1998, 29 (9-10): 1157–1164.

[13] WANG L Y, LUO L Y, CUI G Y, et al. Oxidation resistance of SiC_f/SiC composites with a PyC/SiC multilayer interface at 500 ℃ to 1100 ℃[J]. Corros Sci, 2020, 167.

[14] XU Y, HU X, XU F, et al. Rare earth silicate environmental barrier coatings: present status and prospective[J]. Ceram Int, 2017, 43(8): 5847–5855.

[15] 靳磊, 崔向中, 王纯, 等. 钇硅酸盐材料力学性能的第一性原理研究[J]. 材料工程, 2017, 45(7):48–53.
JIN Lei, CUI Xiangzhong, WANG Chun, et al. J Soc Mater Eng(in Chinese), 2017, 45(7): 48–53.

[16] MORGAN P E D, MARSHALL D B, HOUSLEY R M. High-temperature stability of monazite-alumina composites[J]. Mater Sci Eng A, 1995, 195(1-2): 215–222.

[17] KUO D H, KRIVEN W M, MACKIN T J. Control of interfacial properties through fiber coatings: monazite coatings in oxide-oxide composites[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(12): 2987–2996.

[18] KERANS R J, HAY R S, PARTHASARATHY T A, et al. Interface design for oxidation-resistant ceramic composites[J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(11): 2599–2632.

[19] GOETTLER R W, SAMBASIVAN S, DRAVID V P. Isotropic complex oxides as fiber coatings for oxide-oxide CFCC[J]. Ceram Eng Sci Proc, 1997, 18(3): 279–286.

[20] 刘毅佳, 马拯. 陶瓷基复合材料界面相设计[J]. 固体火箭技术, 2003(4): 63–66.
LIU Yijia, MA Zheng. J Solid Rocket Technol(in Chinese), 2003(4): 63–66.

[21] 卢国锋, 乔生儒, 许艳. 连续纤维增强陶瓷基复合材料界面层研究进展[J]. 材料工程, 2014(11): 107–112.
LU Guofeng, QIAO Shengru, XU Yan. J Soc Mater Eng(in Chinese), 2014(11): 107–112.

[22] 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其设计[J]. 硅酸盐通报, 1999(3): 23–28.
YIN Hongfeng, XU Yongdong, ZhANG Litong. J Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 1999(3): 23–28.

[23] LEWIS M.H, MURTHY V S R. Microstructural characterization of interfaces in fiber-reinforced ceramics[J]. Compos Sci Technol, 1991, 42(1-3): 221–249.

[24] 王延斌, 苏勋家, 候根良, 等. 碳纤维增韧陶瓷基复合材料界面的研究[J]. 材料导报, 2007(A3): 431–433.
WANG Yanbing, SU Xunjia, HOU Genliang, et al. J Mater Rev(in Chinese), 2007(A3): 431–433.

[25] DOLAN M D, HARLAN B, WHITE J S, et al. Structures and anisotropic thermal expansion of the *α, β, γ*, and *δ* polymorphs of $Y_2Si_2O_7$[J]. Powder Diffr, 2008, 23(1): 20–25.

[26] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si_3N_4 ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25(10): 1705–1715.

[27] HIKICHI Y, NOMURA T. Melting temperatures of monazite and

xenotime[J]. J Am Ceram Soc, 1987, 70(10): C252–C253.
[28] MORGAN P E D, MARSHALL D B. Ceramic composites of monazite and alumina[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(6): 1553–1563.
[29] HAY R S, MARSHALL D B. Deformation twinning in monazite[J]. Acta Mater, 2003, 51(18): 5235–5254.
[30] HAY R S. Climb-dissociated dislocations in monazite at low temperature[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(6): 1149–1152.
[31] HAY R S. Monazite and scheelite deformation mechanisms[J]. Ceram Eng Sci Proc, 2000, 21(4): 203–217.
[32] MARSHALL D B, MORGAN P E D, HOUSLEY R M, et al. High-temperature stability of the Al_2O_3-$LaPO_4$ system[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(4): 951–956.
[33] KELLER K A, MAH T, PARTHASARATHY T A, et al. Effectiveness of monazite coatings in oxide/oxide composites after long-term exposure at high temperature[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(2): 325–332.
[34] BOAKYE E E, HAY R S, PETRY M D. Continuous coating of oxide fiber tows using liquid precursors: monazite coatings on Nextel 720™[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(9): 2321–2331.
[35] HAY R S, BOAKYE E E, PETRY M D. Effect of coating deposition temperature on monazite coated fiber[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20(5): 589–597.
[36] HAY R S, BOAKYE E E. Monazite coatings on fibers: I, effect of temperature and alumina doping on coated-fiber tensile strength[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(12): 2783–2792.
[37] BOAKYE E E, HAY R S, MOGILEVSKY P, et al. Monazite coatings on fibers: II, coating without strength degradation[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(12): 2793–2801.
[38] WILSON D M. New High Temperature Oxide Fibers[M]. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2001.
[39] YASUO H, TOSHITAKA O, KEIJI D, et al. Thermal, mechanical, and chemical properties of sintered xenotime-type RPO_4 (R = Y, Er, Yb, or Lu)[J]. J Am Ceram Soc, 1998. 81(8): 2216–2218.
[40] MOGILEVSKY P, BOAKYE E E, HAY R S. Solid solubility and thermal expansion in a $LaPO_4$-YPO_4 system[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(6): 1899–1907.
[41] BOAKYE E E, HAY R S, MOGILEVSKY P, et al. Two phase monazite/xenotime 30$LaPO_4$-70YPO_4 coating of ceramic fiber tows[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(1): 17–25.
[42] LI Z, BRADT R C. Thermal expansion and thermal expansion anisotropy of SiC polytypes[J]. J Am Ceram Soc, 1987, 70(7): 445–448.
[43] 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.
[44] MOGILEVSKY P, BOAKYE E E, HAY R S, et al. Monazite coatings on SiC fibers II: oxidation protection[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(11): 3481–3490.
[45] 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, 2010, 91(7): 2290–2297.
[46] WANG F, GUO L, WANG C, et al. Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistance characteristics of $LnPO_4$ (Ln=Nd, Sm, Gd) thermal barrier oxides[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(1): 289–296.
[47] GUO L, LI M, CHENG Y, et al. Plasma sprayed nanostructured $GdPO_4$ thermal barrier coatings: preparation microstructure and CMAS corrosion resistance[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(9): 4209–4218.
[48] GUO L, YAN Z, LI Z, et al. $GdPO_4$ as a novel candidate for thermal barrier coating applications at elevated temperatures[J]. Surf Coat Technol, 2018, 349: 400–406.
[49] GUO L, YAN Z, DONG X, et al. Composition-microstructure-mechanical property relationships and toughening mechanisms of $GdPO_4$-doped-$Gd_2Zr_2O_7$ composites[J]. Compos B Eng, 2019, 161: 473–482.
[50] LI M Z, CHEN Y, GUO L, et al. Preparation of nanostructured $Gd_2Zr_2O_7$-$LaPO_4$ thermal barrier coatings and their calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistance[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(10): 3425–3434.
[51] 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, 2018, 101(1): 91–102.
[52] 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, 2015, 99(2): 415–423.
[53] MOGILEVSKY P, BOAKYE E E, KEY T S, et al. In situ $Y_2Si_2O_7$ coatings on SiC fibers: thermodynamic analysis and processing[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(1): 167–177.
[54] 王鹏, 王庆雷, 张翔宇, 等. 层状硅酸钇改性 SiC_f/SiC 复合材料湿氧化行为研究[J]. 无机材料学报, 2019, 34(8): 904–908.
WANG Peng, WANG Qinglei, ZHANG Xiangyu, et al. J Soc Inorg Mater(in Chinese), 2019, 34(8): 904–908.
[55] 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.
[56] BOAKYE E E, MOGILEVSKY P, KEY T S, et al. In situ $Y_2Si_2O_7$ coatings on Hi-Nicalon-S SiC fibers: phase formation and fiber strength[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(10): 5725–5737.
[57] HAZEN R M, FINGER L W, MARIATHASAN J W E. High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates[J]. J Phys Chem Solids, 1985, 46(2): 253–263.
[58] MOGILEVSKY P, PARTHASARATHY T A, PETRY M D, Anisotropy in room temperature microhardness and fracture of $CaWO_4$ scheelite[J]. Acta Mater, 2004, 52(19): 5529–5537.
[59] WU B B, NI N, ZHAO X F, et al. Strength retention in scheelite coated SiC fibers: effect of the gas composition and pre-heat treatment[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(8): 2801–2810.
[60] WU B B, NI N, ZHAO X F, et al. Scheelite coatings on SiC fiber: effect of coating temperature and atmosphere[J]. Ceram Int, 2021, 47(2): 1693–1703.
[61] BAO Y, NICHOLSON P S. $AlPO_4$ coating on alumina/mullite fibers as a weak interface in fiber-reinforced oxide composites[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 89(2): 465–470.
[62] BARSOUM M W, EL-RAGHY T, et al. The MAX phases: unique new carbide and nitride materials[J]. Am Sci, 2001,89(4): 334–344.
[63] FAKIH H, JACQUES S, Dezellus O, et al. Phase equilibria and reactive chemical vapor deposition (RCVD) of Ti_3SiC_2[J]. J. Phase Equilib Diffus, 2008, 29(3): 239–246.
[64] JACQUES S, FAKIH H, VIALA J C. Reactive chemical vapor deposition of Ti_3SiC_2 with and without pressure pulses: effect on the ternary carbide texture[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(18): 5071–5077.
[65] FILBERT D I, 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.

[66] FILBERT D I, JOHANN R, PETER G, 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.

[67] LI M, WANG K, WANG J, et al. Preparation of TiC/Ti_2AlC coating on carbon fiber and investigation of the oxidation resistance properties[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(11): 5269–5280.

[68] 王凯. C_f/SiC 复合材料层状碳化物界面层的制备,调控和性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2018.
WANG Kai. Preparation, Modification and Properties of C_f/SiC composites with layered carbides interphase(in Chinese dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2018.

[69] SUN Z M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds[J]. Int Mater Rev, 2011, 56(3): 143–166.

[70] GILBERT C, BLOYER D, BARSOUM M, et al. Fatigue-crack growth and fracture properties of coarse and fine-grained Ti_3SiC_2[J]. Scr Mater, 2000, 42(8): 761–767.

[71] YIN X W, HE S S, ZHANG L T, et al. Fabrication and characterization of a carbon fibre reinforced carbon-silicon carbide-titanium silicon carbide hybrid matrix composite[J]. Mater Sci Eng A, 2010, 527(3): 835–841.

[72] FAN X M, YIN X W, HE S S, et al. Friction and wear behaviors of C/C–SiC composites containing Ti_3SiC_2[J]. Wear, 2012, 274: 188–195.

[73] FAN X M, YIN X W, CAO X Y, et al. Improvement of the mechanical and thermophysical properties of C/SiC composites fabricated by liquid silicon infiltration[J]. Compos Sci Technol, 2015, 115: 21–27.

[74] FAN X M, YIN X W, CAI Y Z, et al. Mechanical and electromagnetic interference shielding behavior of C/SiC composite containing Ti_3SiC_2[J]. Adv Eng Mater, 2018, 20(2): 1438–1656.

[75] LENZ F, KRENKEL W. Fabrication of fiber composites with a MAX phase matrix by reactive melt infiltration[J]. IOP Conf Ser Mater Sci Eng, 2011, 18(20): 202030.

[76] LENZ F, KRENKEL W. Carbon fiber reinforced ceramics based on reactive melt infiltration processes[J]. J Korean Ceram Soc, 2012, 49(4): 287–294.

[77] Yang J S, Dong S M, He P, et al. Fabrication and properties of C_f/Ti_3SiC_2-SiC composites using Ti_3SiC_2 as inert filler[J]. Key Eng Mate, 2012, (512–515): 681–684.

[78] YANG J S, DONG S M, XU C Y. Mechanical response and microstructure of 2D carbon fiber reinforced ceramic matrix composites with SiC and Ti_3SiC_2 fillers[J]. Ceram Int, 2016, 42(2): 3019–3027.

[79] MU Y, ZHOU W C, WAN F, et al. High-temperature dielectric and electromagnetic interference shielding properties of SiC_f/SiC composites using Ti_3SiC_2 as inert filler[J]. Com Appl Sci Manuf, 2015, 77: 195–203.

[80] SPENCER C B, CORDOBA J M, Obando N H, et al. The reactivity of Ti_2AlC and Ti_3SiC_2 with SiC fibers and powders up to temperatures of 1550 ℃[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(6): 1737–1743.

[81] GUO S Q, HU C F, GAO H, et al. SiC(SCS-6) fiber-reinforced Ti_3AlC_2 matrix composites: interfacial characterization and mechanical behavior[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(5): 1375–1384.

[82] GUO S Q. Improvement of mechanical properties of SiC(SCS-6) fibre-reinforced Ti_3AlC_2 matrix composites with Ti barrier layer[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(6): 1349–1358.

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