

氧化物/氧化物陶瓷基复合材料的研究进展

王 义, 刘海韬, 程海峰, 王 军

(国防科学技术大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

摘 要: 氧化物/氧化物陶瓷基复合材料(CMCs)具有很多优良的性能, 如高比强度、高比模量、优异的抗氧化性能等, 可应用于航空发动机燃烧室和尾喷管等热端部件。本文概述了氧化物/氧化物 CMCs 的增强纤维和陶瓷基体, 指出单晶氧化物纤维和莫来石陶瓷基体应用潜力较大; 从改善纤维/基体界面结合程度的角度出发, 综述了从界面相和多孔基体角度提高力学性能的方案; 分析了限制其应用的三个关键问题(缺口敏感度、蠕变容忍度和耐烧蚀性能), 最后对其未来发展进行了展望。

关 键 词: 氧化物; 复合材料; 界面相; 多孔基体; 性能; 综述

中图分类号: TB323 文献标识码: A

Research Progress on Oxide/Oxide Ceramic Matrix Composites

WANG Yi, LIU Hai-Tao, CHENG Hai-Feng, WANG Jun

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Oxide/Oxide ceramic matrix composites (CMCs) possess great potential in combustion environments of gas turbines, such as combustion chamber, scramjet nozzle and so on for their favorable performances (high strength and modulus, excellent oxidation resistive properties, etc.). In this paper, reinforced fibers and ceramic matrices for Oxide/Oxide CMCs are summarized, and it is pointed out that both single crystal oxide fibers and mullite ceramic matrix have great application potential. The improvement approaches of their mechanical properties, interphases and porous matrix, are reviewed based on the adjustment of the fiber/matrix bonding. The key problems, notch sensitivity, creep tolerance and ablation resistance, which limit their applications, are analyzed, and their future development is prospected.

Key words: oxide; composites; interphases; porous matrix; properties; review

随着高速飞行器飞行马赫数的提高, 越来越高的燃气温度和速度对航空发动机及其周边部位材料提出了更高的耐温要求, 热端部件温度可达到 1600 °C 以上^[1]。虽然 SiC 陶瓷基复合材料(CMCs)在航空发动机上已成功通过了演示验证试验, 且在尾喷管调节片和燃烧室内衬等航空发动机组件有了一定的应

用, 但 SiC CMCs 在航空发动机服役环境下(高温、含有氧气、水蒸气和二氧化碳等)容易发生氧化而失效, 极大地限制了其应用^[2-3]。

氧化物陶瓷具有优异的高温性能, 热学和化学稳定性好, 可以在高温氧化环境下长时间使用。但是氧化物陶瓷韧性一般较低, 容易发生灾难性破坏^[4-5]。氧

收稿日期: 2013-10-08; 收到修改稿日期: 2014-01-11

基金项目: 国家自然科学基金(51202291); 湖南省高校科技创新团队支持计划; 国防科技大学创新群体计划

National Natural Science Foundation of China (51202291); Aid Program for Science and Technology Innovative Research Team in Higher Educational Institutions of Hunan Province; Aid Program for Innovative Group of National University of Defense Technology

作者简介: 王 义(1985-), 男, 博士研究生. E-mail: wycfcndt@163.com

通讯作者: 程海峰, 研究员. E-mail: chfcfc@163.com

化物/氧化物 CMCs 具有高韧性、高比强和高比模等优点,可以有效地克服对裂纹和热震的敏感,是目前最有潜力应用于航空发动机和引擎等高温部位的复合材料^[6-7]。

近年来,国外对氧化物/氧化物 CMCs 开展了广泛研究并已进入实用阶段。德国航空中心 Schneider 等^[5]对莫来石纤维增强莫来石($\text{Mu}_f/\text{Mullite}$)CMCs 进行了系统的研究,已能制备和加工异形复杂构件(如图 1(a)所示),制备的燃烧室隔热瓦已通过模拟试验(如图 1(b)所示)。美国加利福尼亚大学 Zok 等^[8]对多孔氧化物 CMCs 的研究较为深入,利用陶瓷浆料浸渍-缠绕工艺(SI-W)制备的 Nextel 720 纤维增强的多孔莫来石和氧化铝(N720/MA)CMCs 的室温拉伸强度约为 149 MPa,1200 °C 处理 1000 h 后强度保留率高达 97.3%;该技术已能制备复杂形状构件,如图 2 所示^[9]。图 3 为该材料体系在航空发动机燃烧室内外衬、直升机用轻质排风管和空间飞行器鼻锥等热端部件的应用实例^[9-10]。此外,美国空军科学院 Ruggles-Wrenn 等^[11]系统研究了多孔氧化物 CMCs 在服役环境中的蠕变行为。由于增强纤维来源受限,国内对氧化物/氧化物 CMCs 的研究较少,且以基础研究为主,离实际应用还有较大差距,采用的增强纤维主要有 Nextel 纤维^[12]和 Nitivy ALF 纤维^[13]。

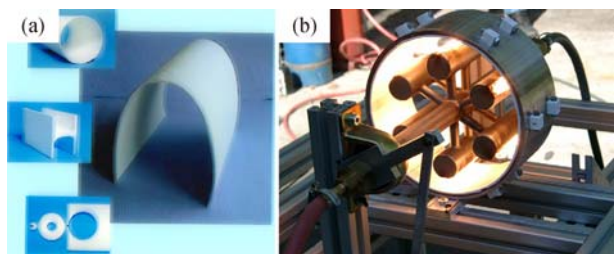


图 1 $\text{Mu}_f/\text{Mullite}$ CMCs 应用实例^[5]

Fig. 1 Application examples for $\text{Mu}_f/\text{Mullite}$ CMCs^[5]

Products with complex shape (a), and segmented combustor tiles for the use as thermal protection systems (b)

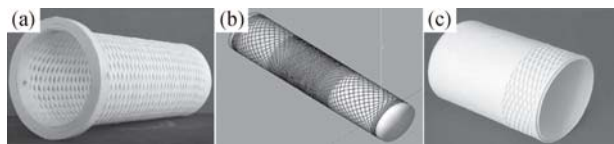


图 2 浆料浸渍-缠绕工艺制备的异形氧化物/氧化物 CMCs 构件^[9]

Fig. 2 Several Oxide/Oxide CMCs with complex shapes prepared by ceramic slurry infiltration and winding process^[9]

(a) Rotation-symmetric WHIPOX component (protection tube); (b) Winding pattern with variable fiber orientation (computer simulation); (c) Combination of continuous fiber layers and grid-type structures as a result of special winding sequence

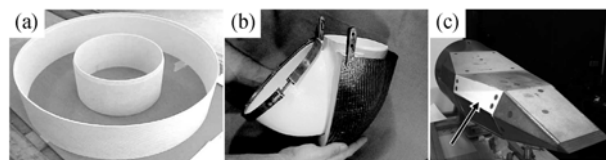


图 3 氧化物/氧化物 CMCs 应用实例^[9-10]

Fig. 3 Application examples for Oxide/Oxide CMCs^[9-10]

(a) Combustor inner and outer liners fabricated by ATK-COI ceramics; (b) A lightweight helicopter exhaust duct; (c) Nose cap of DLR's SHEFEX space vehicle

1 材料体系分析

1.1 纤维

氧化物/氧化物 CMCs 的增强纤维主要基于 Al_2O_3 或 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 陶瓷,具有高的拉伸强度和模量,高温抗氧化性能优异。目前,商用的氧化物纤维主要有美国 3M 公司的 Nextel 系列纤维和 Dupont 公司的 FP 和 PRD-166 系列纤维,日本 Sumitomo 公司的 Altex 系列、Mitsui 公司的 Almax 系列、Denka-Nivity 公司的 Nivity 系列和 Nitivy 公司的 Nitivy ALF 系列纤维,以及英国 ICI 公司的 Saffil 系列纤维等^[14-17]。

大部分氧化物纤维均属于多晶氧化物纤维,滑移面较多,在 1100 °C 载荷作用下容易发生蠕变,且在高温长时间服役过程中,随着晶界扩散容易发生晶粒长大现象,使纤维变脆,因而不能长期应用于 1100 °C 以上的 CMCs 中^[18-19]。其中,3M 公司生产的 Nextel 720 纤维由莫来石和氧化铝组成,具有针状莫来石环绕微晶氧化铝的结构,抗蠕变性能优异,1400 °C 强度保留率约为 86%,是目前国内外研究高性能氧化物 CMCs 的首选增韧纤维^[20-22]。通过多晶氧化物纤维中添加硬质第二相,可以降低其变形速率,从而提高抗蠕变性能^[23]。

此外,单晶氧化物纤维抗蠕变性能较好,在高温下不存在晶粒长大导致纤维性能下降的问题,使用温度较高,有较大的发展潜力。目前,单晶氧化物纤维主要有美国 General Atomics 公司生产的 YAG 单丝纤维、Saphikon 公司生产的 Sapphire 单晶纤维和氧化锆短纤维^[24-26]。其中,单晶立方 YAG 纤维在 1600 °C 表现出良好的结构稳定性和抗蠕变性能,氧化锆纤维强度可达 2 GPa 以上,且使用温度高达 1600 °C^[27]。但单晶氧化物纤维制造工艺复杂,导致价格昂贵,并且直径较粗不易编织,难以大规模地应用。

1.2 陶瓷基体

氧化物/氧化物 CMCs 基体多为高熔点金属氧化物,主要考虑其熔点、结晶性、高温稳定性、抗蠕变和抗氧化等性能。为了降低复合材料制备过程

中纤维的热损伤, 要求基体的烧结温度较低。此外, 为了充分发挥纤维的增韧机制, 纤维/基体 (Fiber/Matrix, F/M) 界面结合应适中。目前, 氧化物 CMCs 的基体主要有: α - Al_2O_3 、Mullite(莫来石)、Cordierite(堇青石)、YAG(钇铝石榴石)、 ZrO_2 、LAS(锂铝硅)和 BAS(钡铝硅)玻璃等^[5, 28]。

α - Al_2O_3 烧结温度适中、熔点高、力学性能优异、耐化学腐蚀, 有优良的高温抗氧化性能而被广泛用作氧化物 CMCs 的基体材料, 但其高温抗蠕变性差, 容易导致复合材料在高温应力作用下发生蠕变破坏^[29]。Cordierite 密度低、线膨胀系数小, 但其熔点低, 且烧结温度和分解温度较接近、烧结温度范围较窄, 导致烧结过程可控性差、难以得到纯 Cordierite 陶瓷^[28]。LAS 和 BAS 等玻璃陶瓷因其高温软化特点, 烧结温度较低, 复合材料制备过程中对纤维热损伤小, 但其使用温度普遍低于 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ^[30-31]。 ZrO_2 被称之为金属陶瓷, 熔点高且力学性能优异, 然而由于升温 and 降温过程发生(t \rightarrow m)相变, 产生的体积收缩会给纤维带来较大的机械损伤, 不适合高温下作为氧化物 CMCs 基体材料^[32]。Mullite 熔点高、密度低、线膨胀系数小, 高温物理化学性能稳定, 具有共格晶界, 可以有效地抑制高温下位错的扩展, 因而具有优良的抗蠕变和抗热震性能^[5]。YAG 线膨胀系数小, 晶粒不易长大, 高温化学稳定性好^[33]。综上所述, Mullite 与 YAG 是重要的氧化物 CMCs 基体材料, 当前对莫来石的研究较为活跃。

2 力学性能优化方案分析

纤维增强陶瓷基复合材料(FRCMCs)的断裂过程中^[34], 基体首先产生裂纹, 当裂纹扩展至 F/M 界面时, 会发生两种竞争效应: 1)裂纹贯穿纤维, 诱发复合材料的脆性断裂; 2)裂纹发生偏转并继续良性扩展, 诱发纤维桥联和纤维拔出等增韧机制。可见, F/M 界面是复合材料极为重要的微观结构, 其结构与性能直接影响复合材料的性能^[35]。若 F/M 界面结

合过强, 即使纤维体积分数高, 变形和初始基体微裂纹的扩展也会引发纤维的脆性断裂; 若 F/M 界面结合过弱, 拉伸应力-应变曲线呈现典型的平台期, 呈现单一长裂纹现象, 载荷无法有效传递至增强纤维, 复合材料强度依然较低。

在氧化物/氧化物 CMCs 中, 改善 F/M 界面结合程度的常用方法主要有两大类^[36]: 在纤维和基体之间引入弱界面相, 或者采用多孔基体。

2.1 界面相

CMCs 界面相种类较多, 分类方法各异。Naslain 从界面相对 CMCs 力学性能的改善效果出发, 将 CMCs 界面相分为四种^[2, 35]: 弱界面、层状晶体界面、(X-Y)_n 多层界面和多孔材料界面。此外, 在氧化物 CMCs 中还有一种特殊的界面相-牺牲涂层^[36]。图 4 和图 5 分别给出了上述五种常用氧化物/氧化物 CMCs 界面相的示意图及实物微观结构照片。

弱界面相通常为玻璃相/各向异性 PyC、BN 以及独居石/氧化铝材料^[41-42]。层状晶体界面相较于常用, 主要有涡轮层状 PyC 和六方 BN, 以及页硅酸盐^[43](如 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}\text{F}_2$ 、 $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$)、六方铝酸盐^[38](如 CaAl_2O_9)和钙钛矿型化合物^[44](如 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 BaZrO_3)等。复合界面相由多层不同物质组成(X-Y)_n, 其优点是(X-Y)_n 以及 X 和 Y 亚层的成分、厚度以及层数等参数可调, 可设计性较强。在非氧化物 CMCs 材料中, (PyC-SiC)_n 和(BN-SiC)_n 是较为常用的复合界面相体系^[45-47]; 而在氧化物 CMCs 材料中, (BN-SiC)_n 复合界面相体系更为适用^[48]。多孔界面相中的微孔可以有效偏转基体裂纹, 消耗复合材料中的断裂能, 应用于氧化物 CMCs 的主要有多孔氧化铝、氧化锆和 YAG 界面相等^[49]。牺牲涂层界面相主要为牺牲碳涂层, 该类复合材料中载荷传递是通过纤维和基体间的机械互锁实现的, 因而其增韧效果受涂层厚度、纤维表面粗糙度和残余应力等因素制约^[50]。

界面相在氧化物/氧化物 CMCs 中的应用情况如表 1 所示。由表 1 可见, 界面相能显著提升氧化

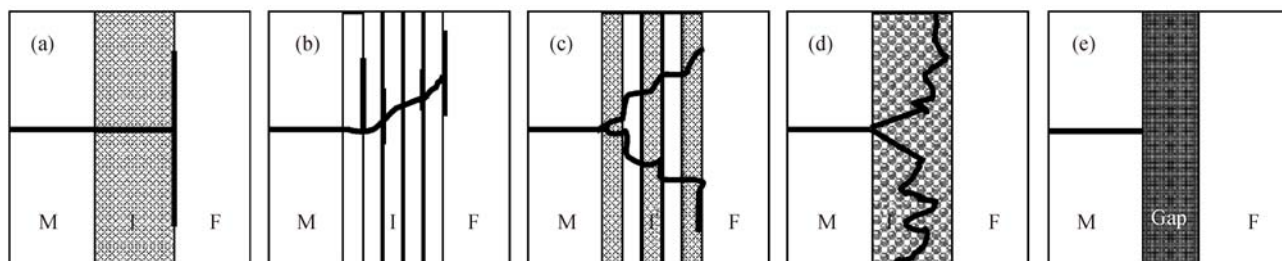


图 4 氧化物/氧化物 CMCs 的界面相类型以及裂纹扩展模式^[2, 35-36]

Fig. 4 Interphase types and crack extending modes of Oxide/Oxide CMCs^[2, 35-36]

M: Matrix; I: Interphase; F: Fiber

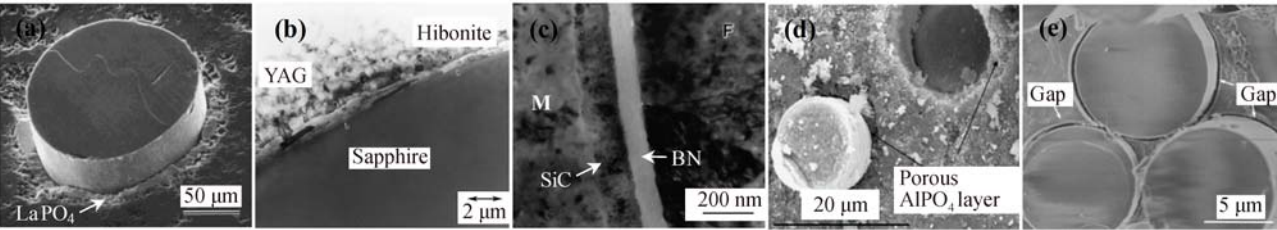


图 5 含界面相氧化物/氧化物 CMCs 的微观结构^[37-40]
Fig. 5 Microstructures of Oxide/Oxide CMCs with interphases^[37-40]
M: Matrix; F: Fiber

表 1 界面相在氧化物/氧化物 CMCs 中的应用概况
Table 1 Applications of interphases in Oxide/Oxide CMCs

Samples	Interphases		Mechanical properties/MPa	Reference
	Composition	Fabrication		
2D-N480/M*	None BN	None CVD	104 (FS, RT); 322 (FS, RT)	[48]
2D-N550/M	BN/SiC	CVD	182 (FS, RT)	[51]
2D-N720/M	NdPO ₄	EPD	279 (FS, RT); 266 (FS, 1300 °C); 142 (TS, RT)	[52]
2D-N720/M	Porous AlPO ₄	EPD	175 (FS, RT); 160 (FS, 1300 °C-100 h)	[40]
2D-N720/CAS	None fugitive carbon	None CVD	21 (FS, RT); 85 (FS, RT)	[53]

*N480: Nextel 480, M: Mullite, CAS: Calcium aluminosilicate, CVD: Chemical vapor deposition, EPD: Electrophoretic deposition, FS: Flexural strength, TS: Tensile strength, RT: Room temperature

物 CMCs 的室温和高温力学性能,尤其是独居石类界面相,由于具有优异的高温稳定性,可以有效延长复合材料的高温服役寿命。

2.2 多孔基体

多孔基体可以有效偏转裂纹,提高复合材料强度,且制备工艺简单,无须制备纤维表面涂层,被广泛应用于氧化物 CMCs 中。多孔氧化物 CMCs 通常采用浆料浸渍-热压工艺(SI-HP)制备粗坯,采用 PIP 工艺进行后续致密化处理,具体过程如下:1)以合适粒径的莫来石和氧化铝粉制备水性陶瓷浆料;2)以上述陶瓷浆料浸渍纤维布并干燥;3)将一定层数的经浸渍干燥的纤维布叠层并热压烧结,得到复合材料坯体;4)以铝先驱体对上述坯体进行后续致密化,得到成品(如图 6(a)和(b)所示)。在陶瓷浆料

制备过程中,为了确保浆料的稳定性,需要调节 pH,必要时还需添加表面活性剂等助剂。在陶瓷浆料浸渍纤维布的过程中,为了确保均匀浸渍,有时需要采用超声或振动等辅助手段。

近年来,一些新技术和新工艺也被提出并用于制备多孔氧化物 CMCs。Boccaccini 等^[54]提出了电泳沉积技术(EPD)在纤维布表面沉积陶瓷颗粒,Krüger 等^[55]采用 EPD 技术在 Nextel720 纤维布表面沉积了氧化铝颗粒,并热压制备了多孔氧化铝 CMCs。Schneider 等^[9]设计了纤维连续浸渍设备(如图 7 所示),通过缠绕工艺(Winding)制备了复杂形状的产品,实现了连续化生产。此外,Sol-Gel 和胶态成型技术(CR)也在多孔氧化物 CMCs 中得到了一定的应用。

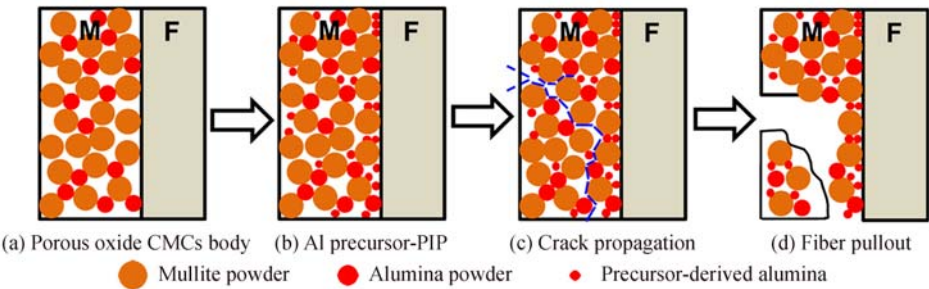


图 6 多孔氧化物 CMCs 的制备过程以及裂纹扩展示意图^[36]
Fig. 6 Schematic diagrams for the preparation and crack extending of porous oxide CMCs^[36]
M: Matrix; F: Fiber

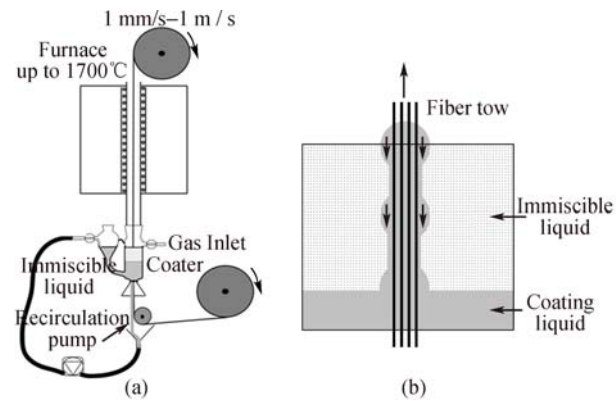


图 7 纤维涂层装置(a)和不互溶的液体溶液(b)^[9]
Fig. 7 Fiber coating apparatus (a) and immiscible liquid solution (b)^[9]

由于多孔基体模量和韧性较低,基体裂纹首先在多孔基体中颗粒间的微孔进行偏转(如图 6(c)所示);其次,由于多孔氧化物 CMCs 中纤维和基体界面结合较弱,基体裂纹在界面会发生偏转,随后发生纤维桥联和纤维拔出等现象(如图 6(d)所示),进一步耗散能量。图 8 给出了多孔氧化物 CMCs 的微观形貌,由图可见,纤维拔出较长,且拔出纤维表面粘附着较多的基体,充分证实了基体裂纹在多孔基体中的偏转过程。

文献报道的多孔氧化物 CMCs 的力学性能如表 2 所示,由表可见,多孔氧化物 CMCs 力学性能较优,且当多孔基体为纯莫来石或莫来石-氧化铝体系时,复合材料具有较好的高温服役性能;当多孔基体中含有氧化硅时,在高温服役过程中,由于氧化硅的熔融烧结,导致基体孔隙率逐渐降低,因而复合材料强度逐渐降低。微观结构分析也表明:随着烧结温度的升高或烧结时间的延长,多孔基体致密化程度逐渐提高,基体裂纹贯穿纤维的倾向性逐渐增强^[56]。在此过程中,氧化物纤维还会发生晶粒长大以及与基体的扩散反应,导致纤维强度降低^[57]。

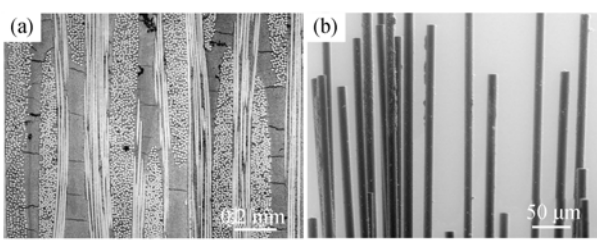


图 8 多孔氧化物 CMCs 的扫描电镜照片^[8]
Fig. 8 SEM images of porous oxide CMCs^[8]

3 限制应用的关键问题

界面相制备工艺复杂,且高温结构稳定性较差,使含界面相氧化物 CMCs 的应用受限。而多孔氧化物 CMCs 的室温和高温力学性能优异,高温服役寿命较长且制备工艺简单,具有广阔的应用前景。然而,多孔氧化物 CMCs 对缺口较为敏感,高温下容易发生蠕变破坏,且耐烧蚀性能不够理想,使其大规模应用受限。

3.1 缺口敏感度

Kramb 等^[62]对 N610/AS 复合材料的缺口破坏行为进行了研究,结果表明:含缺口复合材料的室温和高温拉伸强度分别为不含缺口复合材料的 65%和 35%;且随着温度的升高,含缺口复合材料的拉伸强度下降了约 50%。断口分析得到了不同的裂纹扩展模式:室温断裂过程中,复合材料中纤维束丝间的大量基体裂纹可以诱使缺口附近应力的重新分配;而高温断裂过程中,缺口附近应力集中较为显著,基体裂纹主要沿着缺口深度方向扩展。可见,缺口对多孔氧化物 CMCs 的力学性能,尤其是高温力学性能具有较大的影响。

3.2 蠕变容忍度

对于大多数非氧化物 CMCs 而言,疲劳损伤较为显著,而多孔氧化物 CMCs 却有所不同,其蠕变

表 2 多孔氧化物 CMCs 的力学性能
Table 2 Mechanical properties of porous oxide CMCs

Samples	Fabrication	Mechanical properties/MPa		Reference
		Original	After heat-treatment	
2D-N720/(M+A+PDA)*	SI-HP+PIP	177(FS)	189(FS)(1200 °C-100 h)	[6]
2D-N720/(M+A+PDA)	SI-HP+PIP	148(TS)	145(TS)(1200 °C-1000 h)	[58-59]
2D-N720/(A+S)	SI-HP+PIP	175(TS)	50(TS)(1200 °C-1000 h)	[59]
2D-N720/(M+PDA)	CR	200(TS)	220(TS)(1200 °C-1000 h)	[60]
2D-N720/AS	Sol-Gel	204(FS)	180(FS)(1000 °C-100 h)	[61]
1D-N720/M	SI-W	165(FS)	148(FS)(1250 °C-400 h)	[7]

*A: Alumina; PDA: Polymer-derived alumina; S: Silica; AS: Aluminosilicate; FS: Flexural strength; TS: Tensile strength

损伤更为突出。Ruggles-Wrenn 等^[63]对 N720/A 复合材料在 1200 °C、空气中的疲劳和蠕变行为进行了研究, 结果表明: 复合材料在 170 MPa 的疲劳载荷下(1200 °C 实测拉伸强度的 88%)、经过 10⁵ 次循环后, 强度保留率几乎为 100%, 而在蠕变应力(100 MPa, 1200 °C 实测拉伸强度的 50%)作用 100 h 后复合材料即发生破坏。

Ruggles-Wrenn 等^[63-65]研究还表明, 高温蠕变损伤对多孔氧化物 CMCs 的拉伸强度和层间剪切强度影响较大, 对压缩强度影响并不显著。在相同温度和蠕变载荷下, 当基体为氧化铝时, 氩气中复合材料的服役时间最长^[66]; 当基体为莫来石-氧化铝时, 空气中复合材料的服役时间最长, 且蠕变应变较小(<1%)^[67]; 当基体为硅酸铝时, 空气中复合材料的服役时间最长。可见, 多孔氧化物 CMCs 的蠕变行为受其服役环境(气氛和温度)以及基体成分的制约, 较优的服役气氛为空气、服役温度为 1200 °C、基体组成为硅酸铝或莫来石-氧化铝。

3.3 耐烧蚀性能

当前, 氧化物 CMCs 主要采用氧化铝基体, 但在航空发动机高温服役过程中, 氧化铝容易发生晶粒长大和二次烧结现象^[68], 且在发动机燃烧气流(含有 O₂/H₂O/CO₂ 等)的高速冲刷作用下, 氧化铝会形成 Al(OH)₃ 等挥发相^[69], 均会导致复合材料的性能降低。

利用环障涂层(EBC)将氧化物 CMCs 和发动机燃气气流隔离, 有望提升氧化物 CMCs 的服役寿命。常用的 EBC 材料有 Y₂O₃、ZrO₂、YAG、YSZ、Mullite 和锆酸盐等^[70-71], 其中, Y₂O₃ 和 YAG 的热膨胀系数和氧化铝接近, 且高温稳定性优异, 更适用于氧化物 CMCs。Mechnich 等^[72]通过等离子喷涂(APS)工艺在 N610/A 复合材料表面制备了 Y₂O₃ 涂层, 1200 °C 处理 416 h 后 Y₂O₃ 涂层无明显结构变化, 复合材料高温服役寿命显著延长, 即使 1400 °C 退火处理后, 涂层和复合材料结合依然紧密。

4 结束语

氧化物/氧化物陶瓷基复合材料(CMCs)具有优异的化学稳定性和抗氧化特性, 通过选择合适的纤维和基体, 合理的界面相设计, 可以实现优异的室温、高温力学性能和较长的高温服役寿命, 是应用于高温有氧环境的理想材料。在航空发动机燃烧室和尾喷管等热端部件有着巨大的应用潜力。

1) 目前, 可供选取的商业化氧化物纤维较少,

且以多晶氧化铝纤维为主, 其高温强度和抗蠕变性能较差, 极大地限制了氧化物 CMCs 的使用温度。利用掺杂和合理的晶体结构设计等手段, 有望实现多晶氧化铝纤维的高温结构和性能稳定化。此外, 还应加大单晶氧化物纤维如 YAG 和 Sapphire 纤维等研究力度, 加快其商业化进程。

2) 传统的氧化物陶瓷基体的烧结温度较高, 导致增强纤维在复合材料制备过程中的热损伤较大。此外, 氧化物陶瓷基体与纤维在高温下的扩散反应较强, 对纤维的化学损伤较大, 且容易形成强界面结合, 通常需要进行界面改性, 导致复合材料制备过程繁琐且成本较高。因而, 开发烧结温度低且高温性能稳定的新型氧化物陶瓷基体显得尤为必要。

3) 氧化物 CMCs 的高温力学性能稳定性有待提高。对于含界面相的氧化物 CMCs, 在高温服役过程中, 界面相会发生氧化或与纤维或基体发生扩散反应而导致界面结合变强, 最终导致复合材料高温服役寿命变短; 而对于不含界面相的多孔氧化物 CMCs, 由于多孔氧化物陶瓷基体优异的高温稳定性, 复合材料高温服役寿命较长, 但其高温蠕变性能较差, 复合材料在高温服役过程中容易发生蠕变破坏。通过多孔基体和界面相的联合使用, 有望制备出高温力学性能稳定的氧化物 CMCs。

4) 氧化物 CMCs 多采用浆料浸渍-缠绕或热压工艺制备粗坯, 成型产品多为一维或二维复合材料, 难以成型大型复杂构件, 且二维复合材料层间剪切强度较低, 使其应用严重受限。利用合适的液相先驱体浸渍纤维织物, 制备三维氧化物 CMCs, 可以提高复合材料层间剪切强度并实现近净尺寸成型。

参考文献:

- [1] MA QING-SONG, LIU HAI-TAO, PAN YU, *et al.* Research progress on the application of C/SiC composites in scramjet. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(3): 247-255.
- [2] NASLAIN R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview. *Composites Science and Technology*, 2004, **64**(2): 155-170.
- [3] NASLAIN R, GUETTE A, REBILLAT F, *et al.* Oxidation mechanisms and kinetics of SiC-matrix composites and their constituents. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**(24): 7303-7316.
- [4] MEDVEDOVSKI E. Alumina-mullite ceramics for structural applications. *Ceramics International*, 2006, **32**(4): 369-375.
- [5] SCHNEIDER H, SCHREUER J, HILDMANN B. Structure and properties of mullite-a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**(2): 329-344.
- [6] HOLMQUIST M G, LANGE F F. Processing and properties of a porous oxide matrix composite reinforced with continuous oxide fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, **86**(10): 1733-1740.

- [7] KANKA B, SCHNEIDER H. Aluminosilicate fiber/mullite matrix composites with favorable high-temperature properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20(5)**: 619–623.
- [8] CARELLI E A V, FUJITA H, YANG J Y, *et al.* Effects of thermal aging on the mechanical properties of a porous-matrix ceramic composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85(3)**: 595–602.
- [9] KRENKEL W (Eds.). *Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and Their Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008: 205–229.
- [10] JURF R A, BUTNER S C. Advances in all-oxide CMC. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2000, **122(2)**: 202–205.
- [11] RUGGLES-WRENN M B, MUSIL S S, MALL S, *et al.* Creep behavior of Nextel™610/monazite/alumina composite at elevated temperatures. *Composites Science and Technology*, 2006, **66(13)**: 2089–2099.
- [12] CHEN Z F, ZHU X R, LIU Z L, *et al.* Microstructure and mullitization of aluminosilicate matrix in Nextel 720/aluminosilicate composites prepared by LPCVI at 550°C. *Ceramics International*, 2006, **32(6)**: 687–690.
- [13] WANG Y, CHENG H F, LIU H T, *et al.* Effects of sintering temperature on mechanical properties of 3D mullite fiber (ALF FB3) reinforced mullite composites. *Ceramics International*, 2013, **39(8)**: 9229–9235.
- [14] 3M Nextel™ Ceramic Textiles Technical Notebook. 3M Center, 2004.
- [15] SCHNEIDER H, KOMARNENI S (EDS.). *Mullite*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005: 141–156.
- [16] CHAWLA K K. Interface Engineering in Oxide Fiber/Oxide Matrix Composites. Contract No. N0014-89-J1459, annual report for the period 1992 to 1993.
- [17] KAUFMANN H, MORTENSEN A. Wetting of Saffil alumina fiber preforms by aluminum at 973 K. *Metallurgical Transactions A*, 1992, **23A(7)**: 2071–2073.
- [18] SCHMÜCKER M, FLUCHT F, MECHNICH P. Degradation of oxide fibers by thermal overload and environmental effects. *Materials Science and Engineering A*, 2012, **557(15)**: 10–16.
- [19] WANG Y, CHENG H F, LIU H T, *et al.* Microstructure and room temperature mechanical properties of mullite fibers after-heat-treatment at elevated temperatures. *Materials Science and Engineering A*, 2013, **578(20)**: 287–293.
- [20] DASSIOS K G, STEEN M, FILIOU C. Mechanical properties of alumina Nextel™ 720 fibres at room and elevated temperatures: tensile bundle testing. *Materials Science and Engineering A*, 2003, **349(1/2)**: 63–72.
- [21] SCHMÜCKER M, SCHNEIDER H, MAUER T, *et al.* Kinetics of mullite grain growth in aluminosilicate fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88(2)**: 488–490.
- [22] DELÉGLISE F, BERGER M H, JEULIN D, *et al.* Microstructural stability and room temperature mechanical properties of the Nextel 720 fibre. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21(5)**: 569–580.
- [23] TOWATA A, HWANG H J, YASUOKA M, *et al.* Fabrication of fine YAG-particulate-dispersed alumina fiber. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **81(9)**: 2469–2472.
- [24] TOWATA A, HWANG H J, YASUOKA M, *et al.* Preparation of polycrystalline YAG/alumina composite fibers and YAG fiber by Sol-Gel method. *Composites Part A*, 2001, **32(8)**: 1127–1131.
- [25] QUISPE-CANCAPA J J, DE ARELLANO-LÓPEZ A R, Martínez-Fernández J. Tensile strength of directionally solidified chromia-doped sapphire. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25(8)**: 1259–1268.
- [26] CLAUSSE B, GRÜB A, OPPERMAN W. Continuous yttria-stabilized zirconia fibers. *Advanced Materials*, 1996, **8(2)**: 142–146.
- [27] MARSHALL D B, LANGE F F, MORGAN P D. High-strength zirconia fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, **70(8)**: C-187-C-188.
- [28] EL-BUAISHI N M, JANKOVIC-CASTVAN I, JOKIC B, *et al.* Crystallization behavior and sintering of cordierite synthesized by an aqueous Sol-Gel route. *Ceramics International*, 2012, **38(3)**: 1835–1841.
- [29] OCHIAI S, UEDA T, SATO K, *et al.* Deformation and fracture behavior of an Al₂O₃/YAG composite from room temperature to 2023 K. *Composites Science and Technology*, 2001, **61(14)**: 2117–2128.
- [30] ARVIND A, KUMAR R, DEO M N, *et al.* Preparation, structural and thermo-mechanical properties of lithium aluminum silicate glass-ceramics. *Ceramics International*, 2009, **35(4)**: 1661–1666.
- [31] EICHLER K, SOLOW G, OTSCHIK P, *et al.* BAS (BaO·Al₂O₃·SiO₂) glasses for high temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19(6/7)**: 1101–1104.
- [32] MA W M, WEN L, GUAN R G, *et al.* Sintering densification, microstructure and transformation behavior of Al₂O₃/ZrO₂(Y₂O₃) composites. *Materials Science and Engineering A*, 2008, **477(1/2)**: 100–106.
- [33] JIMÉNEZ-MELENDO M, HANEDA H, NOZAWA H. Ytterbium cation diffusion in yttrium aluminum garnet (YAG)-implications for creep mechanisms. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84(10)**: 2356–2360.
- [34] MARTIN E, PETERS P W M, LEGUILLON D, *et al.* Conditions for matrix crack deflection at an interface in ceramic matrix composites. *Materials Science and Engineering A*, 1998, **250(2)**: 291–302.
- [35] NASLAIN R. The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites. *Composites Part A*, 1998, **29(9/10)**: 1145–1155.
- [36] ZOK F W. Developments in oxide fiber composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89(11)**: 3309–3324.
- [37] KUO D H, KRIVEN W M, MACKIN T J. Control of interfacial properties through fiber coatings: monazite coatings in oxide-oxide composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, **80(12)**: 2987–2996.
- [38] CINIBULK M K. Hexaluminates as a cleavable fiber-matrix interphase: synthesis, texture development, and phase compatibility. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20(5)**: 569–582.
- [39] CHAWLA K K. Interface engineering in mullite fiber/mullite matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28(2)**: 447–453.
- [40] BAO Y H, NICHOLSON P S. AlPO₄-coated mullite/alumina fiber reinforced reaction-bonded mullite composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28(16)**: 3041–3048.
- [41] DAVIS J B, MARSHALL D B, MORGAN P E D. Monazite-containing oxide/oxide composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20(5)**: 583–587.
- [42] CHAWLA K K, LIU H, JANCZAK-RUSCHC J, *et al.* Microstructure and properties of monazite (LaPO₄) coated saphikon fi-

- ber/alumina matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20**(5): 551–559.
- [43] REIG P, DEMAZEAU G, NASLAIN R. $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ phyllosiloxide as a potential interphase material for ceramic-matrix composites. *Journal of Materials Science*, 1997, **32**(16): 4195–4200.
- [44] CHEN Z C, TAMACHI T, KULKARNI R, *et al.* Interfacial reaction behavior and thermal stability of barium zirconate-coated alumina fiber/alumina matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**(6): 1149–1160.
- [45] BERTRAND S, DROILLARD C, PAILLER R, *et al.* TEM structure of $(\text{PyC}/\text{SiC})_n$ multilayered interphases in SiC/SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20**(1): 1–13.
- [46] YU H J, ZHOU X G, ZHANG W, *et al.* Mechanical properties of 3D KD-I SiC/SiC composites with engineered fibre-matrix interfaces. *Composites Science and Technology*, 2011, **71**(5): 699–704.
- [47] BHATT R T, CHEN Y L, MORSCHER G N. Microstructure and tensile properties of BN/SiC coated Hi-Nicalon, and Sylramic SiC fiber preforms. *Journal of Materials Science*, 2002, **37**(18): 3991–3998.
- [48] SCHMÜCKER M, SCHNEIDER H, CHAWLA K K. Thermal degradation of fiber coatings in mullite-fiber-reinforced mullite composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, **80**(8): 2136–2140.
- [49] CINIBULK M K, PARTHASARATHY T A, KELLER K A, *et al.* Porous yttrium aluminum garnet fiber coatings for oxide composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85**(11): 2703–2710.
- [50] KERANS R J, HAY R S, PARTHASARATHY T A, *et al.* Interface design for oxidation-resistant ceramic composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85**(11): 2599–2632.
- [51] CHAWLA K K, XU Z R, HA J S. Processing, structure, and properties of mullite fiber/mullite matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 1996, **16**(2): 293–299.
- [52] KAYA C, KAYA F, BUTLER E G, *et al.* Development and characterisation of high-density oxide fibre-reinforced oxide ceramic matrix composites with improved mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29**(9): 1631–1639.
- [53] KELLER K A, MAH T, PARTHASARATHY T A, *et al.* Fugitive interfacial carbon coatings for oxide/oxide composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83**(2): 329–336.
- [54] BOCCACCINI A R, KAYA C, CHAWLA K K. Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass matrix composites: a review. *Composites Part A*, 2001, **32**(8): 997–1006.
- [55] STOLL E, MAHR P, KRÜGER H G, *et al.* Progress in the characterisation of structural oxide/oxide ceramic matrix composites fabricated by electrophoretic deposition (EPD). *Advanced Engineering Materials*, 2006, **8**(4): 282–285.
- [56] GOUSHEGIR S M, GUGLIELMI P O, SILVA J G P D, *et al.* Fiber-matrix compatibility in an all-oxide ceramic composite with RBAO matrix. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(1): 159–164.
- [57] SCHMÜCKER M, MECHNICH P. Improving the microstructural stability of Nextel™ 610 alumina fibers embedded in a porous alumina matrix. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93**(7): 1888–1890.
- [58] CARELLI E V A, FUJITA H, YANG J Y, *et al.* Effects of thermal aging on the mechanical properties of a porous-matrix ceramic composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85**(3): 595–602.
- [59] ZOK F W, LEVI C G. Mechanical properties of porous-matrix ceramic composites. *Advanced Engineering Materials*, 2001, **3**(1/2): 15–23.
- [60] SIMON R A. Progress in processing and performance of porous-matrix oxide/oxide composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2005, **2**(2): 141–149.
- [61] ANTTI M L, CURZIO E L, WARREN R. Thermal degradation of an oxide fibre (Nextel 720)/aluminosilicates composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**(3): 565–578.
- [62] KRAMB V A, JOHN R, ZAWADA L P. Notched fracture behavior of an oxide/oxide ceramic-matrix composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82**(11): 3087–3096.
- [63] RUGGLES-WRENN M B, MALL S, EBER C A, *et al.* Effects of steam environment on high-temperature mechanical behavior of Nextel™ 720/alumina (N720/A) continuous fiber ceramic composite. *Composites Part A*, 2006, **37**(11): 2029–2040.
- [64] RUGGLES-WRENN M B, BRAUN J C. Effects of steam environment on creep behavior of Nextel™ 720/alumina ceramic composite at elevated temperature. *Materials Science and Engineering A*, 2008, **497**(1/2): 101–110.
- [65] RUGGLES-WRENN M B, LAFFEY P D. Creep behavior in interlaminar shear of Nextel™ 720/alumina ceramic composite at elevated temperature in air and in steam. *Composites Science and Technology*, 2008, **68**(10/11): 2260–2266.
- [66] RUGGLES-WRENN M B, KOUTSOUKOS P, BAEK S S. Effects of environment on creep behavior of two oxide/oxide ceramic-matrix composites at 1200°C. *Journal of Materials Science*, 2008, **43**(20): 6734–6746.
- [67] RUGGLES-WRENN M B, GENELIN C L. Creep of Nextel™ 720/alumina-mullite ceramic composite at 1200°C in air, argon, and steam. *Composites Science and Technology*, 2009, **69**(5): 663–669.
- [68] MATTONI M A, YANG J Y, LEVI C G, *et al.* Effects of combustor rig exposure on a porous-matrix oxide composite. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2005, **2**(2): 133–140.
- [69] OPILA E J, MYERS D L. Alumina volatility in water vapor at elevated temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, **87**(9): 1701–1705.
- [70] CAO X Q, VASSEN R, STOEVEER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**(1): 1–10.
- [71] HUA JIA-JIE, ZHANG LI-PENG, LIU ZI-WEI. Progress of research on the failure mechanism of thermal barrier coatings. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(7): 680–686.
- [72] MECHNICH P, BRAUE W. Air plasma-sprayed Y_2O_3 coatings for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33**(13/14): 2645–2653.