

化学气相沉积法制备氮化硼界面涂层的研究进展

李琳琳¹ 李爱军¹ 彭雨晴¹ 李照谦² 汤哲鹏¹

(1 上海大学材料复合及先进分散技术教育部工程中心, 上海 200072)

(2 上海航天设备制造总厂, 上海 200245)

文 摘 阐述了 BN 界面的优异性能和 CVD 制备工艺的优缺点, 主要介绍了 CVD-BN 制备过程中沉积温度、源气体比例、热处理温度等各因素的影响, 指出 CVD 法是制备高品质 BN 界面涂层的优选方法。优化 CVD 工艺, 对其制备原理进行深入研究, 将是 BN 界面涂层研究的重点, 获得特定结构、性能稳定、厚度可控的 BN 界面相涂层是 CVD 法制备 BN 界面相涂层的难点。

关键词 界面相涂层, 氮化硼, 化学气相沉积, 三氯化硼, 氨气

中图分类号: TB3

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2016.04.002

Progress on Boron Nitride Interface Coating Achieved by CVD

LI Linlin¹ LI Aijun¹ PENG Yuqing¹ LI Zhaoqian² TANG Zhepeng¹

(1 Research Center for Composite Materials, Shanghai University, Shanghai 200072)

(2 Shanghai Aerospace Equipment Manufacturer, Shanghai 200245)

Abstract The characteristics of BN and CVD are reviewed. Then the deposition process and the effect of deposition temperature, source gases composition, heat treatment during the preparation by CVD are summarized. The stabilization of process conditions and the reaction mechanism will be the trend for the development of BN coatings. The method to obtain uniform, controllable thickness and ordered BN interface coatings will be forced in the future study.

Key words Interface coating, BN, CVD, BCl₃, NH₃

0 引言

陶瓷基复合材料(CMC)具有质轻、耐高温、耐磨损等特点, 能够满足航空发动机长时间使用、抗氧化和耐磨的要求, 是高推动比发动机的首选材料^[1]。但是, 陶瓷材料具有较大的脆性, 使其应用受到限制, 为此, 自增韧、颗粒增强、晶须增强、纤维增强和混杂增强等成为众多研究者获得高性能陶瓷基复合材料的主要方式。其中, 采用纤维增强的方法, 以 SiC 纤维作为增强体, 可以提高 CMC 韧性, 扩大其应用范围。界面对复合材料的影响极其重要^[2-3]。在对界面材料的选择过程中, 具有片层六方结构的氮化硼(BN), 氧化温度高达 850℃, 具有自愈合特性, 成为了界面材料的首选^[4-5]。

界面可以在复合材料制备过程中原位生成, 也可以在纤维表面首先制备出界面, 再将带有界面涂层的纤维作为增强体应用到复合材料中^[4, 6], 采用何种方

法制取, 这取决于生产工艺条件的控制及生产设备的局限性。目前, 制备 BN 界面的方法有很多种, 主要包括液相法(也称为浸渍-涂覆法)、化学气相沉积法(CVD)和碳热还原法^[7]。在众多制备方法中, CVD-BN 涂层均匀致密, 涂层与基底间结合紧密, 沉积速率快, 质量稳定易控制, 对基体纤维的损伤较小, 因而 CVD 法广泛应用于高质量 BN 界面涂层的制备。CVD 法制备 BN 界面涂层过程中, 硼源和氮源经过一系列的气相化学反应和固相化学反应, 最终在沉积基底表面沉积 BN 涂层。本文总结了 CVD 法制备 BN 界面涂层的特点和机理, 阐述了沉积温度、气体比例和热处理对沉积 BN 的影响, 指出了 CVD 法制备 BN 界面涂层的难点, 并展望其发展趋势。

1 氮化硼的性质及特点

BN 具有四种不同的相结构: 六方氮化硼(h-BN)、菱方氮化硼(r-BN)、立方氮化硼(c-BN)和纤

收稿日期: 2016-03-07

基金项目: 航空科学基金 SiC_r/SiC 复合陶瓷浮动壁应用的基础研究(2013ZFS6001)

作者简介: 李琳琳, 1991 年出生, 硕士研究生, 主要从事 BN 界面涂层的研究工作。E-mail: linlinli1991@163.com

通信作者: 李爱军, 东方学者, 教授, 博士生导师。E-mail: aijun.li@shu.edu.cn

锌矿氮化硼 ($w\text{-BN}$)^[8]。作为界面材料使用的 $h\text{-BN}$ ，与热解碳 (PyC) 结构相比，均具有片层六方结构，面间键能分别为 17 和 7 kJ/mol，面内键能分别为 636 和 524 kJ/mol^[9]，层内结合紧密，层间易剥离，呈白色，因此，被称为“白石墨”，具有抗化学侵蚀性质，不被无机酸和水侵蚀，在热浓碱中 B-N 键断开。具有高的抗氧化性，900℃ 左右开始在空气中氧化，氧化产物 B_2O_3 为黏稠液态，具有流动性，可以防止氧原子向材料内部和增强纤维处扩散，从而起到保护纤维的作用^[10-11]。BN 代替 PyC，应用于火箭发动机及其他航空航天材料中，成为适应恶劣服役条件的复合材料的首选界面材料，以承受高温、氧化、腐蚀等苛刻条件^[12]。BN 作为界面材料使用时，可以通过纤维拔出的方式增大 CMC 的韧性，在多层复合界面中当 BN 作为与纤维直接接触的内层界面时，可以大大降低纤维和界面的脱粘速率^[13]，提高陶瓷基复合材料的韧性^[14]，图 1 为裂纹在 BN 界面中的偏转和扩散。

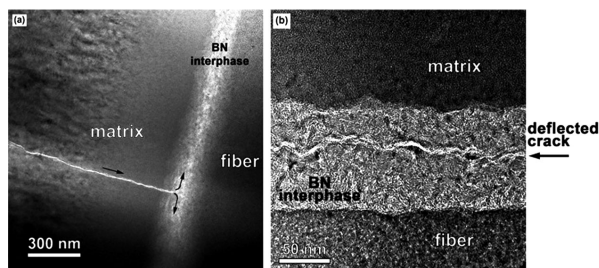


图 1 一维 SiC/BN/SiC 复合材料中裂纹偏转图^[15]

Fig.1 Crack deflection in 1D-SiC/BN/SiC composite^[15]

2 CVD 工艺中源气体的选择

目前，BN 界面涂层的制备大多采用原位纤维表面涂覆的方法，与 CVD 法相比，硼酸-尿素法工艺更简单，且所需原料廉价易得，具有很好的工业应用前景^[16]，但所得 BN 界面连续性不好，厚度不均，易剥离^[17]；碳热还原法对纤维表面有一定的损伤，很少应用。CVD 法凭借自身优势，成为主要的 BN 制备方法。此方法对设备的要求高，制备过程中影响界面性能的工艺参数较多，但所得的涂层质量较高，是制备高质量界面材料的首选^[18-19]。

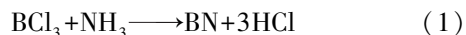
CVD 法是先驱体转化法的一种，根据提供硼源和氮源的种类，可以分为单组元转化和双组元转化。同时含有硼源和氮源的为单组元先驱体，分别提供硼源和氮源的为双组元先驱体。在制备过程中，单组元先驱体因为同时含有硼和氮，没有引入其他物质，因此所得 BN 较纯，可避免腐蚀性气体的产生，但是，有机硼化物中含有 C，使得沉积物中残留少量的游离碳，而游离碳的结构与 $h\text{-BN}$ 相同，熔点较高，不易从沉积 BN 涂层中分离，造成涂层不纯^[20]；而无碳单组元先驱体（如 $B_3N_3H_3$ ）的制备相对比较困难，且产量不高，使得 CVD-BN 成本直接升高^[21]，因此其应用还未得到深入广泛研究。在双组元先驱体制备过程宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 4 期

中，一般采用 $BX_3\text{-NH}_3$ 体系。此体系在沉积过程中，可以通过控制先驱体组成、沉积压强、沉积温度、流量等工艺对 CVD-BN 界面涂层的厚度及光滑性进行控制，从而得到光滑致密、性能较稳定的界面材料。但此体系也存在以下不足：首先，沉积反应都会形成腐蚀性的尾气 HF、HCl 或 HBr，尤其在高温状态下，对炉体材料、阀门、管路、真空泵、沉积基底等都有严重的腐蚀破坏，而且需要对尾气进行净化处理，防止环境污染；其次，热解反应还会形成固态副产物 NH_4F 、 NH_4Cl 或 NH_4Br ，容易造成排气管路堵塞，因此，该类先驱体对设备的要求十分苛刻。在研究初期，研究者们主要采用 $BF_3+NH_3+H_2$ 反应体系，所得的 BN 有序性好，随着研究的进行，发现采用此体系存在很大的弊端，主要反应副产物气体 HF，具有很强的腐蚀性，不仅腐蚀沉积炉及其附加器件，并会对沉积基底产生一定的破坏性^[22]。因此，目前采用 CVD 法制备 BN 界面涂层中，所采用的主要是以 NH_3 和 BCl_3 作为氮源和硼源的双组元体系，以制得性能相对稳定的 BN 涂层。

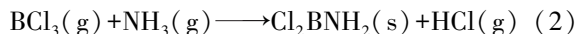
3 CVD-BN 沉积机理

采用 $NH_3+BCl_3+N_2/H_2/Ar$ 体系，在 CVD-BN 制备过程中， BCl_3 和 NH_3 都具有很高的活性，两者反应迅速，在常温下即可剧烈反应，与单组元相比，其沉积过程更为复杂。CVD 工艺是气体组分在空间中发生化学反应并在基体表面生成固体物质的过程，包括气相化学反应、气体组分向固体表面的扩散、气体分子等在固体表面的吸附、表面反应和表面脱附以及向气相主体扩散等几个步骤^[23]。研究每个过程，反应气的吸附、解吸及相应的化学反应过程，是研究 CVD 法制备 BN 界面涂层机理的重点。

与一般 CVD 法沉积过程相同，BN 的沉积也可以分为两个过程，气相化学反应和表面化学反应，其总的生成反应为：



实际上，总生成反应是由成百上千个基元反应组成的。在 20 世纪 80 年代，Kwon 和 McGee^[24] 通过飞行时间质谱仪研究了在室温下 BCl_3 和 NH_3 反应的过程，最终得出其反应过程如反应 (2) 所示：



室温下， Cl_2BNH_2 为白色不稳定粉末，易分解，大量粉末聚集，易发生爆炸。因此，对反应气体的控制成为沉积过程的一大难点。一般，实验过程中均采用管式炉作为沉积反应器，反应气体在沉积区域内混合反应。但是，1991 年首次采用先混合后沉积的方法在石墨表面成功制备出了 $h\text{-BN}$ ^[25]，由此可知， BCl_3 和 NH_3 反应不能直接得到 BN，在此过程中，化学反应复杂，BN 是由含有 B、N 或者同时含有两种元素的中间产物而得。

通过热力学计算得出, BCl_3 和 NH_3 为放热反应^[26],且在沉积温度低于 1 125 K 时,最为重要的一种中间产物为 Cl_2BNH_2 ,可以作为提供 B 和 N 的重要物质。A. H. McDaniel 等^[24]通过对比实验研究了 BCl_3 和 NH_3 的反应机理,对管式炉出气口处气体的种类及百分比研究发现,有 Cl_2BNH_2 生成,BN 的沉积可能是通过沉积基体对 NH_3 的吸附实现的。1994 年建立了简单的反应扩散模型,计算得出所得 BN 的均匀度受基底的比表面积决定^[27],说明气相反应对整个沉积过程有很大的影响。但是,关于 BCl_3 和 NH_3 的

反应过程及 BN 的沉积机理,目前的研究工作还未给出一个比较完整的理论,因此,深入探究其沉积机理,是不断完善工艺条件的基础,也是以后的研究重点和难点。

4 影响 CVD 的工艺条件

CVD 法制备 BN 过程中,各工艺参数对沉积 BN 的结构、沉积速率及结晶度都有很大的影响,研究各参数对其影响规律,是实现制备质量稳定 BN 界面涂层的关键。表 1 中给出了 V. Cholet 和 L. Vandembulcke 结合多年实验经验给出的各实验参数范围^[28]。

表 1 CVD 法制备 BN 界面的实验参数控制¹⁾

Tab.1 Preparation conditions of CVD-BN films

温度/K	系统压力/kPa	总流量/ $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$	流量比 NH_3/BCl_3	流量比 H_2/BCl_3	沉积时间/h
673~1173(773)	0.13~13.3(0.27)	1~21(3.5)	0~30(3)	0~100(10)	2~5(5)

注:1)括号内数据为标准参数。

4.1 沉积温度的影响

温度直接影响了反应气体 BCl_3 和 NH_3 的反应速率,即影响了 BN 的沉积速率。文献[29]中指出,CVD/CVI(化学气相渗透)制备 h-BN 涂层界面的温度应在 1 500℃ 以上,但大量实验证明,采用 CVD/CVI 法制备界面涂层,由于制备温度过高,体系反应速率较大,一方面导致界面涂层沉积速率过快而造成涂层厚度不易控制;另一方面,会导致界面涂层渗透能力下降,不利于纤维编织件内部生成厚度均匀的界面涂层^[30-31]。一般 BN 的沉积在高温下进行,通过研究表明^[32],在适当的压力下,当沉积温度为 800℃ 时,可以顺利沉积 BN 涂层。沉积温度显著影响了沉积速率,在一定温度范围内,随着沉积温度的升高,沉积薄膜表面原子迁移率大,基底表面反应物浓度增大,沉积速率增大。250~700℃ 下采用 CVD 法制备 BN 涂层,随着沉积温度的升高,所得涂层的厚度增大,如图 2 中所示,由 1 μm 增大到 5.8 μm ^[33]。

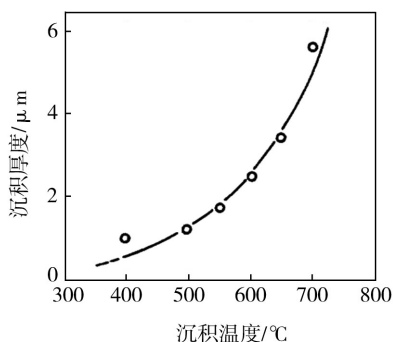


图 2 沉积厚度与温度的关系^[33]

Fig.2 Relationship between thickness of BN and deposition temperatures^[33]

升高沉积温度,同时会造成一些其他负面影响,可能使沉积所得 BN 涂层中有其他杂相。E. Pawlas-Foryst 等^[34]在石墨表面成功制得 BN,但所得 BN 的

形态呈现不均匀分布的蕨类形状,为无定形态,且所得 BN 非完全六方结构,有杂相生成。为解决这一问题,首先,在增加沉积温度的同时,应增加 NH_3 的比例,使得 BCl_3 的分压降低;其次,降低整个沉积系统的压力,降低反应气体活性,从而降低沉积速率。温度是化学反应的一个重要参数,深入研究温度对沉积 BN 的影响,对 BN 的沉积温度进行系统控制,是制得高质量 BN 界面涂层的难点。

4.2 气体比例的影响

目前,CVD-BN 制备过程中,应用最为广泛的是采用双组元气体 BCl_3 和 NH_3 ,与单组元气体沉积 BN 相比,双组元沉积过程更为复杂,反应过程不易控制,法国科学院的 Cholet 和 Vandembulcke 等^[28]通过多年研究,研究了不同 NH_3/BCl_3 的反应气体比对沉积结果的影响,发现在沉积温度为 773 K 条件下,当 NH_3/BCl_3 等于 3 时,沉积速率最大可达 92 nm/h。合理控制 NH_3/BCl_3 流量比,在较低的气体流速下可以得到均相 BN,当流速过高时,所得 BN 为非均相^[35]。 BCl_3 浓度是影响其沉积速率的最主要因素,在适当的沉积压力、温度和 BCl_3 浓度下,BN-CVD 的沉积速率可达到 1~15 $\mu\text{m}/\text{h}$ ^[36-37]。由于生成 BN 的化学反应过程很容易进行,特别是在高温条件下,因此,一般会加入稀释气体,以更好的控制反应过程,加入不同稀释气体(H_2 、 N_2),对 BN 涂层的结构不会产生明显的影响^[38]。多种气体同时通入,在沉积反应过程中每种气体所起到的作用不同,因此,控制每种气体的比例及通入气体的方式,是成功有效沉积 BN 涂层的重要方法。

4.3 热处理工艺的影响

高温下沉积过程不易控制,但低温下沉积制备的 BN 结晶性能不好,易分解,易被氧化,对 H_2O 和 O_2 比较敏感,可以与其反应^[39-41],进而降低复合材料

的力学性能和抗氧化性能。低温所得 BN 对 H_2O 和 O_2 的敏感度随着结晶度的提高而降低,在高温下可以转变为 h-BN^[9]。因此,通过热处理工艺(1 000~1 700℃),可以使得未反应完全的一些中间产物分解,提高 BN 的结晶度,片层间距达到 0.334 nm 左右,形成类石墨结构,提高其稳定性。

沉积得到的 BN 涂层,必须经过热处理才能实现稳定使用。法国科学院 Chollon 等人^[9]通过 CVD 法在 Hi-Nicalon 表面成功制备出 BN 涂层,结果发现,热处理升温过程中样品质量损失,说明未进行热处理的 BN 涂层中存在不稳定化合物,通过热处理,使得原样品中的不稳定化合物发生分解,BN 发生转变,最后以稳定形式存在。同时,热处理过程中 O 的参与有利于 BN 结晶度的提高。通过热处理,沉积所得 BN 涂层的晶型发生转变,由非稳态趋向于稳定态,最终转化为 h-BN。西北工业大学热结构复合材料国家重点实验室^[42]采用 $BCl_3-NH_3-H_2-Ar$ 混合气体,按照一定比例,在石墨基体表面沉积 BN 涂层,1 000~1 600℃ 热处理 2 h 后,BN 涂层结晶度提高,图 3 中所示,热处理温度高于 1 300℃ 时,涂层基本转化为 h-BN,所得界面涂层中 N/B 比接近于 1,且氧含量降低^[43]。热处理后的 BN 界面为平行于纤维表面的片层六方结构,结晶度的增大,与纤维间结合力低,有助

于纤维的拔出,从而提高了 $SiC_f/BN/SiC$ 复合材料力学性能^[44-45]。对比热处理前后 $SiC_f/BN/SiC$ 复合材料的常温力学性能,通过拉伸弯曲等力学测试发现,热处理后的复合材料的拉伸强度是未进行热处理的 4.5 倍,同时断裂强度提高,纤维大量拔出^[46]。选择合适的热处理工艺,有助于提高 $SiC_f/BN/SiC$ 复合材料的力学性能。图 4 为未进行热处理和 $SiC_f/BN/SiC$ 复合材料成形前后进行热处理的断面图对比^[46]。

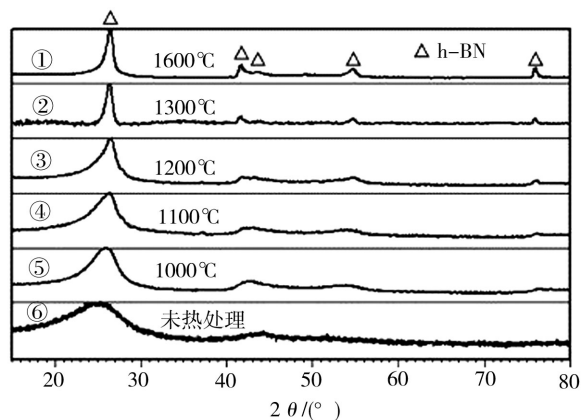
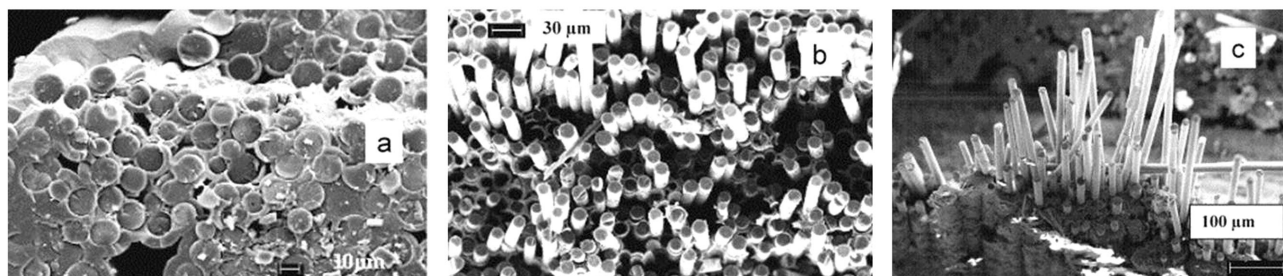


图 3 热处理温度对 BN 结晶度的影响^[42]

Fig.3 Effect of heat treatment temperatures on crystalline degree of BN^[42]



(a) 未热处理 (b) 复合材料成型后热处理 (c) 复合材料成型前热处理

图 4 不同工艺条件下热处理前后 $SiC_f/BN/SiC$ 复合材料的断面图

Fig.4 Tensile fracture surfaces of $SiC_f/BN/SiC$ composites heat-treated at different condition

5 结语

BN 界面作为目前较佳的界面候选材料,其结构、厚度、均匀性及连续性直接关系到复合材料的性能。采用 CVD 技术制备 BN 界面涂层,以双组元气体 NH_3 和 BCl_3 提供氮源和硼源,该反应沉积过程较快,反应不易控制,沉积过程对工艺参数的变化比较敏感,且对其影响作用机理尚不明确,稳定工艺条件及研究各影响参数的作用机理是获得性能稳定 BN 界面的难点。因此,深入研究 BN 涂层的沉积动力学,建立完善的 BN 界面材料性能影响的物理模型,构建 BN 界面相的测试表征技术,是 CVD 法制备 BN 界面涂层的重点,多层及梯度 BN 界面的制备,将是今后 BN 界面的发展方向。

参考文献

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 4 期

[1] 胡海峰, 张玉娣, 邹世钦, 等. SiC/SiC 复合材料及其在航空发动机上的应用[J]. 航空制造技术, 2010(6):90-91.
 [2] 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]. 工业技术与职业教育, 2013(2):3-6.
 [3] 李建章, 张立同, 成来飞, 等. 纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料的界面区研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(9):1539-1544.
 [4] NASLAIN R R. The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 1998, 29(s9/10):1145-1155.
 [5] 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(17):14-21.
 [6] 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, 26(4):60-63.
 [7] 郭胜光, 吕波, 王积森, 等. 氮化硼合成及应用的研

究[J]. 现代制造技术与装备, 2004(6):16-19.

[8] ZHANG X, DENG J, WANG L, et al. Phase transformation in BN films by nitrogen-protected annealing at atmospheric pressure[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(21):7109-7113.

[9] GALLET S L, CHOLLON G, REBILLAT F, et al. Microstructural and microtextural investigations of boron nitride deposited from $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ gas mixtures[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(1):33-44.

[10] KOSTOGLU N, POLYCHRONOPOULOU K, REBHOLZ C. Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets[J]. Vacuum, 2015(112):42-45.

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

[12] 周洋, 周万城, 罗发, 等. SiC_f/SiC 复合材料 BN 界面相研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(13):10-14.

[13] MORSCHER G N, YUN H M, DICARLO J A, et al. Effect of a boron nitride interphase that debonds between the interphase and the matrix in SiC/SiC composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(87):104-112.

[14] UDAYAKUMAR A, BALASUBRAMANIAN M, GOPALA H B, et al. Influence of the type of interface on the tribological characteristics of ICVI generated SiC_f/SiC composites[J]. Wear, 2011, 271(s5/6):859-865.

[15] 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]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010, 7(3):263-275.

[16] DING D, ZHOU W, LUO F, et al. Dip-coating of boron nitride interphase and its effects on mechanical properties of SiC_f/SiC composites [J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 543(5):1-5.

[17] LI D F, HUANG J L, TSUI L J, et al. Formation of BN films on carbon fibers by dip-coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 150(s2/3):269-276.

[18] 杨西, 杨玉华. 化学气相沉积技术的研究与应用进展[J]. 甘肃水利水电技术, 2008, 44(3):211-213.

[19] CHOY K L. Chemical vapour deposition of coatings [J]. Progress in Materials Science, 2003, 48(2):57-170.

[20] 张俊宝, 雷廷权, 温广武, 等. 先驱体法合成氮化硼研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2000(2):1-7.

[21] WU H, CHEN M, 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.

[22] REBILLAT F, GUETTE A, BROSSE C R. Chemical and mechanical alterations of SiC nicalon fiber properties during the CVD/CVI process for boron nitride [J]. Acta Materialia, 1999, 47(5):1685-1696.

[23] 张伟刚. 化学气相沉积:从烃类气体到固体碳[M]. 北京:科学出版社, 2007.

[24] MCDANIEL A H, ALLENDORF M D. Flow-tube investigation of the high-temperature reaction between BCl_3 and NH_3 [J]. Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(40):7804-7812.

[25] PAVLOVIĆ VLADIMIR, KTTER H R, MEIXNER A C. Chemical vapor deposition of boron nitride using premixed borontrichloride and ammonia[J]. Journal of Materials Research (United States), 1991(11):2393-2396.

[26] ALLENDORF M D, MELIUS C F. Understanding gas-phase reactions in the thermal CVD of hard coatings using computational methods [J]. Surface & Coatings Technology, 1998, (s108/109):191-199.

[27] EINSET E O, PATIBLA N B, LUTHRA K L. Processing conditions for boron nitride coatings in fiber bundles via chemical vapor deposition [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(12):3081-3086.

[28] CHOLET V, VANDENBULCKE L. Chemical vapor infiltration of boron nitride interphase in ceramic fiber preforms: discussion of some aspects of the fundamentals of the isothermal chemical vapor infiltration process [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(76):2846-2858.

[29] TRESSLER R E. Recent developments in fibers and interphases for high temperature ceramic matrix composites [J]. Composites:Part A, 1999; 30: 429-437.

[30] HU Z, HÜTTINGER K J. Chemical vapor infiltration of carbon-revised. part ii: experimental results [J]. Carbon, 2001, 39(7):1023-1032.

[31] 闫桂沈, 李贺军, 张守阳, 等. 热梯度化学气相沉积动力学过程的探讨[J]. 复合材料学报, 2003, 20(2):64-70.

[32] CHOI B J. Chemical vapour deposition of hexagonal boron nitride films [J]. Materials Research Bulletin, 1999; 34(14-15): 2215-2220.

[33] MOTOJIMA S, TAMURA Y, SUGIYAMA K. Low temperature deposition of hexagonal BN films by chemical vapour deposition [J]. Thin Solid Films, 1982, 88(3):269-274.

[34] PAWLAS-FORYST E, FITZNER K. Deposition of boron nitride on graphite at 1300 K [J]. Microchimica Acta, 1997, 125(1-4):73-77.

[35] PAWLAS-FORYST E, PRZYBYO W, KOPYTO M, et al. Attempts of boron nitride deposition on different substrates under the influence of the electric field present in the reaction zone [J]. Materials Research Bulletin, 2001; 36: 915-923.

[36] LEE W Y, LACKEY W J, AGRAWAL P K. Kinetic analysis of chemical vapor deposition of boron nitride [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(10):2642-2648.

[37] PATIBANDLA N. Chemical vapor deposition of boron nitride [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139(12):457-462.

[38] HUANG J L, PAN C H, LI D F. Investigation of the BN films prepared by low pressure chemical vapor deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122: 166-175.

(下转第 28 页)