

引文格式: 陈旭, 王言, 陈翔, 等. C/C-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>复合材料的制备及性能研究[J]. 航空制造技术, 2025, 68(19): 44-50, 91.

CHEN Xu, WANG Yan, CHEN Xiang, et al. Study on preparation and properties of C/C-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2025, 68(19): 44-50, 91.

# C/C-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>复合材料的制备及性能研究\*

陈旭<sup>1</sup>, 王言<sup>1</sup>, 陈翔<sup>1</sup>, 吕雉<sup>1</sup>, 赵欢<sup>2</sup>, 孙国栋<sup>2</sup>, 张毅<sup>3</sup>

(1. 西安鑫垚陶瓷复合材料股份有限公司, 西安 710117;

2. 长安大学, 西安 710064;

3. 西北工业大学超高温结构复合材料重点实验室, 西安 710072)

**[摘要]** 本文采用反应熔渗法(Reactive melting infiltration, RMI), 以TiC粉、Ti粉、Si粉、Al粉为原材料, 制备C/C-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>复合材料, 研究原料不同摩尔比对复合材料的相组成、微观形貌、抗弯强度、热物理性能、电磁屏蔽效能的影响。结果表明, 摩尔配比为1.8TiC/1.2Ti/1.4Si/0.2Al制得的复合材料中, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>含量较高, 表现出较好的力学性能、导热性能和电磁屏蔽能, 抗弯强度从103.02 MPa±8 MPa提高到150.50 MPa±7 MPa, 热导率在室温至1000℃下为12.651~15.193 W/(m·K), 电磁屏蔽效能可在8.2~12.4 GHz频率范围内从21.40 dB提高到26.68 dB。通过对3组试样的相组成及微观形貌的分析发现, 随着TiC与Ti摩尔比的降低, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>的生成难度逐渐提高, 主要是因为Ti含量在反应过程中对液相的产生及反应的进行程度起到了关键调控作用。

**关键词:** 碳/碳复合材料; 反应熔渗法(Reactive melting infiltration, RMI); 力学性能; 导热性能; 电磁屏蔽效能

中图分类号: V25; TB332

文献标志码: A

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2025.19.044



陈旭

高级工程师, 副总工程师, 研究方向为复合材料。

近年来, 随着航空航天科技的快速发展, 星际空间站、人造卫星、高空隐形歼击机等高端装备领域对高性能材料的需求日益迫切。这类高温结构材料不仅需具备良好的力学性能和优异的电磁屏蔽性能, 还需满足轻质化、长寿命的要求, 以承受更为复杂严苛的服役环境。

C/C复合材料具有低密度、低热膨胀系数、良好的导电性、抗热振性、耐烧蚀、耐热冲击等优良性能<sup>[1-3]</sup>。由于C/C复合材料与多种高温陶瓷材料具有良好的物理-化学相容性, 目前在航天飞机刹车盘、液体火箭发动机推力室、涡轮叶片、火箭喷管出口锥、高温结构部件等方面得到实际应用<sup>[4-5]</sup>。随着C/C复合材料的应用越来越广泛, 使其在作为结构材料

的同时还需满足一些功能性能的要求, 如高导热、电磁屏蔽等性能<sup>[6-7]</sup>。C/C复合材料的屏蔽性能主要表现为反射屏蔽, 但高精度电子设备要求电磁屏蔽材料反射回来的电磁波应尽可能少, 以免影响设备的正常工作。所以, 研究高吸收低反射的电磁屏蔽材料是当前的研究重点<sup>[8]</sup>。MAX相陶瓷为解决这一问题提供了有效途径<sup>[9-10]</sup>, 其中Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>是研究最为广泛的MAX相陶瓷之一<sup>[11-13]</sup>。一方面, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>具有金属的优良性能, 常温下有良好的导电性、导热性, 以及较低的维氏硬度, 高温下有良好的塑性, 在增强增韧基体的同时提高了抵抗裂纹扩展的能力; 另一方面, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>具有陶瓷的高熔点、高热稳定性、低摩擦系数、良好的抗氧化性能、自润滑性和

\* 基金项目: 国家自然科学基金(52272034); 陕西省重点研发计划(2023JBGS-15); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2025JC-QYXQ-019)。

力学性能,能够作为高温结构材料使用<sup>[14-16]</sup>。 $Ti_3SiC_2$ 作为典型的导电陶瓷,凭借其优异的特性,不仅可作为耐高温吸波材料,同时与C/C复合材料具有良好的热物理及化学相容性<sup>[17-18]</sup>。迄今为止,国内外陆续开展了 $Ti_3SiC_2$ 与陶瓷基复合材料的复合研究工作<sup>[19-21]</sup>。德国拜罗伊特大学Lenz等<sup>[22-23]</sup>将TiC和Al粉加入到树脂溶液中,采用前驱体浸渍裂解法(Precursor infiltration and pyrolysis, PIP)结合液相渗硅法(Liquid silicon infiltration, LSI)制备 $Ti_3SiC_2$ 改性C/C-SiC,发现加入Al粉有助于 $Ti_3SiC_2$ 的形成。中科院上海硅酸盐研究所Yang等<sup>[24]</sup>将 $Ti_3SiC_2$ 粉体加入到聚碳硅烷中,采用PIP法制备了 $Ti_3SiC_2$ 改性C/SiC材料,但由于 $Ti_3SiC_2$ 粉体中产生的杂质与碳纤维进行反应,导致碳纤维的强度降低。范晓孟<sup>[25]</sup>采用浆料浸渗(Slurry infiltration, SI)与反应熔体渗透法(Reactive melt infiltration, RMI)结合制备出C/C-SiC- $Ti_3SiC_2$ 复合材料,发现 $Ti_3SiC_2$ 使C/C-SiC复合材料的抗弯强度从178 MPa提高到203 MPa,断裂韧性从 $7.9 MPa \cdot m^{1/2}$ 提高到 $8.8 MPa \cdot m^{1/2}$ ,并表现出高刹车稳定性和低磨损率。然而,目前针对 $Ti_3SiC_2$ 与C/C复合材料复合工艺的研究较少,所制备材料的性能也缺乏系统性研究。

本文采用RMI制备 $Ti_3SiC_2$ 改性C/C复合材料,通过将 $Ti_3SiC_2$ 引入C/C复合材料,实现对C/C复合材料的致密化与强韧化,同时赋予其良好的导热性能和电磁屏蔽性能。

## 1 试验

### 1.1 粉料制备

将碳化钛粉( $<70 \mu m$ , 99.5%, 北京兴荣源科技有限公司)、金属钛粉( $<45 \mu m$ , 99.9%, 北京兴荣源科技有限公司)、硅粉( $<70 \mu m$ , 99.9%, 北京兴荣源科技有限公司)作为原料,将

铝粉( $<75 \mu m$ , 99.5%, 北京兴荣源科技有限公司)作为助熔剂,适量的Al会促进三元反应的进行<sup>[26]</sup>。按照3种不同摩尔比的比例称量(表1),将混合粉料置于研钵中研磨2 h,使其均匀混合。

### 1.2 C/C复合材料的制备

采用化学气相渗透法(Chemical vapor infiltration, CVI)制备低密度的C/C复合材料,具体方法如下:将三维碳纤维预制体置于沉积炉中,以 $C_3H_6$ 为气源,Ar气为稀释气体,通过扩散、流动等方式进入预制体内部,在900~1100 °C温度下发生热解反应,经过多次沉积生成热解碳(PyC)基体,最终制得密度为 $1.4 g \cdot cm^{-3}$ 的C/C复合材料。

### 1.3 C/C- $Ti_3SiC_2$ 复合材料制备

采用RMI法制备得到 $Ti_3SiC_2$ 改性C/C复合材料,具体操作步骤如下:取适量混合粉体平铺于石墨坩埚中,将C/C预制体放入,再取适量混合粉体均匀覆盖在C/C预制体上表面;随后将整个石墨坩埚放置于高温炉内进行熔渗烧结,熔渗温度为1600 °C,升温速率为5 °C/min,保温时间为2 h,整个过程采用氩气气氛保护,烧结完成后随炉冷却至室温。由于Si的熔点比TiC、Ti低,根据润湿原理,在高温下产生的熔融Si在毛细管力的作用下自发渗透进入C/C预制体内并与TiC、Ti反应生成C/C- $Ti_3SiC_2$ 复合材料。

### 1.4 性能表征

对C/C- $Ti_3SiC_2$ 复合材料进行性能测试与微观结构分析,包括体积分

表1 不同摩尔比的 $Ti_3SiC_2$ 混合粉料  
Table 1  $Ti_3SiC_2$  mixed powders with different molar ratios

配方序号	TiC : Ti : Si : Al
1	1.8 : 1.2 : 1.4 : 0.2
2	1.6 : 1.4 : 1.4 : 0.2
3	1.4 : 1.6 : 1.4 : 0.2

度、物相组成、微观形貌、弯曲性能、导热性能、电磁屏蔽效能等。采用阿基米德排水法测试试样的体积密度和开气孔率;采用AXS公司的D8-ADVANC的X射线衍射仪对所制备样品进行物相分析;采用Hitachi S-4800扫描电子显微镜观察试样的微观形貌,分析孔隙结构;采用电子万能试验机三点弯曲法测试试样的弯曲性能,试样尺寸为 $55 mm \times 8 mm \times 4 mm$ ,跨距为45 mm,加载速率为0.5 mm/min;采用激光闪射法测试复合材料的导热性能,试样尺寸为 $\Phi 12.7 mm \times 2 mm$ ,测试过程中以Ar气氛保护,测量温度为常温至1000 °C,升温速率为5 °C/min;采用波导法测试试样电磁屏蔽效能,试样尺寸为 $22.86 mm \times 10.16 mm \times 3 mm$ ,测试频率为8.2~12.4 GHz(X波段),通过微波矢量网络分析仪(MA4644A,安利,日本)测试材料的反射参数( $S_{11}$ )和透射参数( $S_{21}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品密度与增重率

表2列出了按照配方1~3(表1)制得的C/C- $Ti_3SiC_2$ 复合材料(分别标记为F1、F2、F3)的最终体积密度、平均增重率、开气孔率。

可以看出,F1样品的体积密度最高,平均增重率达35.3%,开口孔隙率由初始的25.81%降至12.94%,F2、F3的体积密度也较改性前有所提高,开气孔率降低,但是均不及F1。

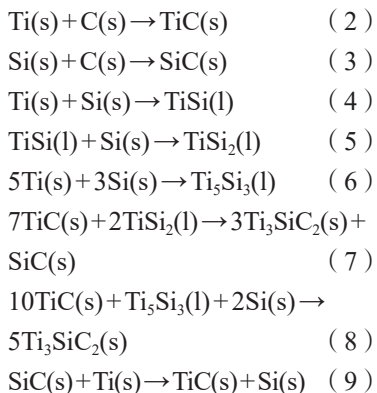
### 2.2 物相分析

采用热力学软件FactSage,依据吉布斯自由能最小化原理计算TiC-Ti-Si三相体系相关反应的吉布斯自由能。生成 $Ti_3SiC_2$ 相的吉布斯自由能可以通过式(1)计算得到。

$$\Delta G_f^0 = -547145 + 24.845T \quad (1)$$

式中, $\Delta G_f^0$ 是吉布斯自由能, kJ/mol; T是热力学温度, K。

以TiC/Ti/Si/C为原料,在熔渗反应过程中,反应由易到难的顺序如下<sup>[27]</sup>。



由图1可知, F1试样的物相主要为SiC和Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, 还有少量中间反应产物TiSi, 反应物TiC完全参与反应, 因此没有看到TiC的特征峰; F2试样中Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>和SiC的特征峰明显降低, TiC相出现, 且特征峰的强度显著升高, 还存在少量TiSi; F3试样中生成了大量的SiC、TiC相, 少量TiSi, 并没有生成Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>相。图2为Jade软件计算的物相半定量结果。

综合式(2)~(9)可以看出, 反应熔渗生成Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>的过程中, Ti-Si共晶液相与TiC发生反应是形成Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>三元相的主要路径, Ti-Si(l)的生成是合成Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>的关键<sup>[28]</sup>。Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>与TiC的含量关系呈负相关。根据XRD结果发现, 熔渗温度足够高时, 随着TiC摩尔比的降低, Ti摩尔比的上升, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>相越难以生成, 是因为Si与PyC有着良好的润湿性, 熔渗温度升高, Si包裹着TiC、Ti颗粒熔渗至C/C复合材料中, Ti、Si易与PyC反应生成TiC和SiC, SiC会阻碍Ti-Si液相的生成以及Ti与PyC之间的反应。结合式(9), SiC与Ti也会发生反应生成TiC和Si, Si再继续参与反应, 但产生的Si不足以支撑Ti-Si化合物融于液相形成Ti-Si(l)。若整个反应进行程度不够彻底, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>便无法从TiC/Ti-Si(l)界面中析出形核并发育成层状结构。

### 2.3 微观形貌分析

在反应熔渗过程中, 由于C/C复合材料本身制备不均匀, 导致液相传质方向不一、流动速率不同等, 造成

熔渗结束后出现表面颜色不一致的现象。

图3(a)为配方1改性后制得的C/C-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>复合材料背散射电子图像以及二次电子图像, 不同成分在

图像中呈现为不同的颜色(黑色为C相、灰色为SiC相、白色为含Ti物质), 3种颜色区域区分较为明显, 烧结试样表面较致密。结合其XRD结果(图1), Si除了与Ti反应外, 还会与PyC

表2 改性处理前、后样品的密度、平均增重率及开口孔隙率

Table 2 Sample density, average weight gain rate and open porosity of samples before and after modification

样品	测量密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	平均增重率/%	开口孔隙率/%
未改性	1.40	—	25.81
F1	1.95	35.3	12.94
F2	1.88	31.9	13.12
F3	1.67	23.6	17.06

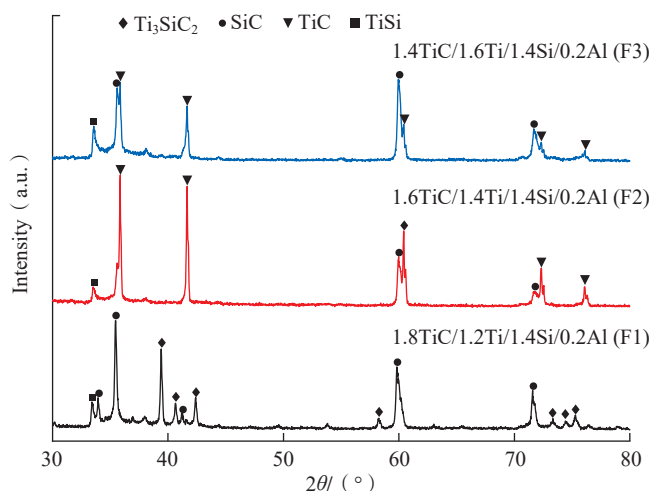


图1 改性后制得的C/C-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>复合材料XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of C/C-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> composites prepared after modification

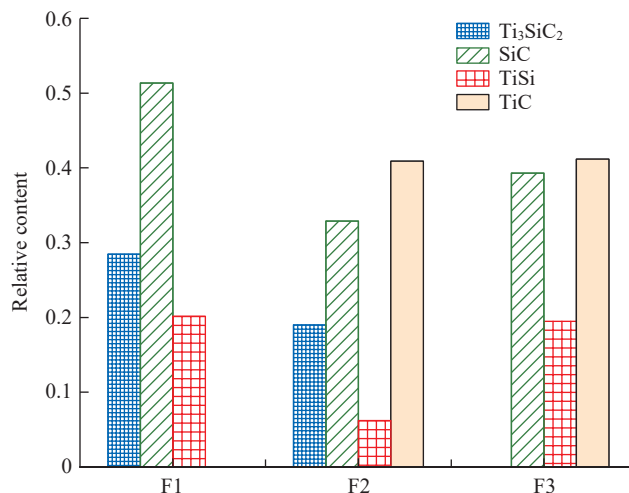


图2 各试样中物相的相对的摩尔百分比

Fig.2 Relative molar percentage of phases in each sample

反应生成 SiC。从图 3 (a) 中能够看到纤维束间层状的  $Ti_3SiC_2$  相存在; 层状  $Ti_3SiC_2$  的放大图中, 基体内部能够看到类似金属的扭结, 扭结带的形成有利于抑制裂纹在基体内部的扩展。

图 3 (b) 为配方 2 改性后制得的 C/C- $Ti_3SiC_2$  复合材料背散射电子图像及二次电子图像, 可以观察到有大量碳纤维裸露, 熔渗反应过程中 Ti 颗粒、熔融 Si 与 PyC 基体反应生成了较多的 TiC 以及 SiC, 还有少量层状的  $Ti_3SiC_2$  相。

图 3 (c) 为配方 3 改性后制得的 C/C- $Ti_3SiC_2$  复合材料背散射电子图像及二次电子图像, 能够看到 TiC (白色相)、SiC (灰色相) 分布在基体内部, 并没有生成  $Ti_3SiC_2$  相。没有形成  $Ti_3SiC_2$  的原因有以下 4 点。(1) Ti 与 PyC 的合成反应产生大量的热可能促使原料中 Si 蒸发损耗<sup>[29]</sup>, 影响  $Ti_3SiC_2$  最终的形成。(2) 基于 Ti-Si-C 三元系化学平衡相图, 并结合热力学、动力学物质守恒原则<sup>[25]</sup>, 一方面, 随着原料中 Ti 含量增多, 熔渗反应生成的 SiC 会对 Ti-Si(l)、

TiC 的形成产生阻碍作用; 另一方面, 熔渗温度足够高时 SiC 与部分 Ti 发生置换反应生成 TiC。整个熔渗过程热量积累不足, 反应进行的不彻底, 导致 TiC 无法与 Ti-Si(l) 合成  $Ti_3SiC_2$  而沉积在复合材料表面。(3) 原料中存在适量的 Ti 才能使制备试样中出现  $Ti_3SiC_2$ 。(4) 随着温度的升高, 熔渗反应过程中生成液相的量对三元相的合成有直接的影响。

#### 2.4 弯曲性能分析

图 4 为改性前、后 C/C 复合材料三点弯曲试验载荷-位移曲线。改性前、后的 C/C 复合材料均表现出假塑性断裂行为。随着载荷的提高, 未经改性处理的 C/C 复合材料基体首先开裂, 其基体开裂应力较低, 而经 3 组配方改性后制得的复合材料则需要更大应力才能使基体开裂。载荷-位移曲线分成 3 部分: 首先是线弹性阶段; 随后基体发生开裂, 随着基体裂纹的扩展, 碳纤维脱粘; 最后是纤维拔出阶段。

图 4 中, F1、F2 样品的线弹性阶段斜率几乎相等, 但是 F1 材料线弹性阶段最长, 受载最大, 说明与原始

C/C 复合材料相比, 经配方 1 改性后制得的 C/C- $Ti_3SiC_2$  复合材料基体抵抗裂纹扩展能力、基体开裂强度以及纤维承载能力得到显著提高。具体原因为引入的  $Ti_3SiC_2$  具有明显层状结构, 裂纹在层间扩展、偏转, 没有损伤的层可继续承受载荷, 直至在达到最大载荷后, 材料缓慢破坏失效。结合图 3 高倍率 SEM 图片可以看到, 层裂部分因严重变形而形成弯曲和类似金属的扭结, 扭结带的存在能够有效抑制裂纹的扩展, 同时原料反应生成的 SiC 起协同作用, 从而提高复合材料的力学性能。

通过对比载荷-位移曲线(图 4), F3 样品相较于 F1、F2 样品线弹性阶段斜率最小, F3 与 F2 材料基体承受最大载荷几乎相等, 表明熔渗反应生成的 TiC 和 SiC 陶瓷相分散保护了碳纤维, 使得 F2、F3 复合材料纤维承载能力一致。TiC 和 SiC 充当增强相并有助于提高复合材料的抗弯性能, 但是 F2 材料基体抵抗裂纹扩展能力比 F3 高, 是由于 F2 样品基体中还含有少量层状  $Ti_3SiC_2$ 。

图 5 为改性前、后 C/C 复合材料

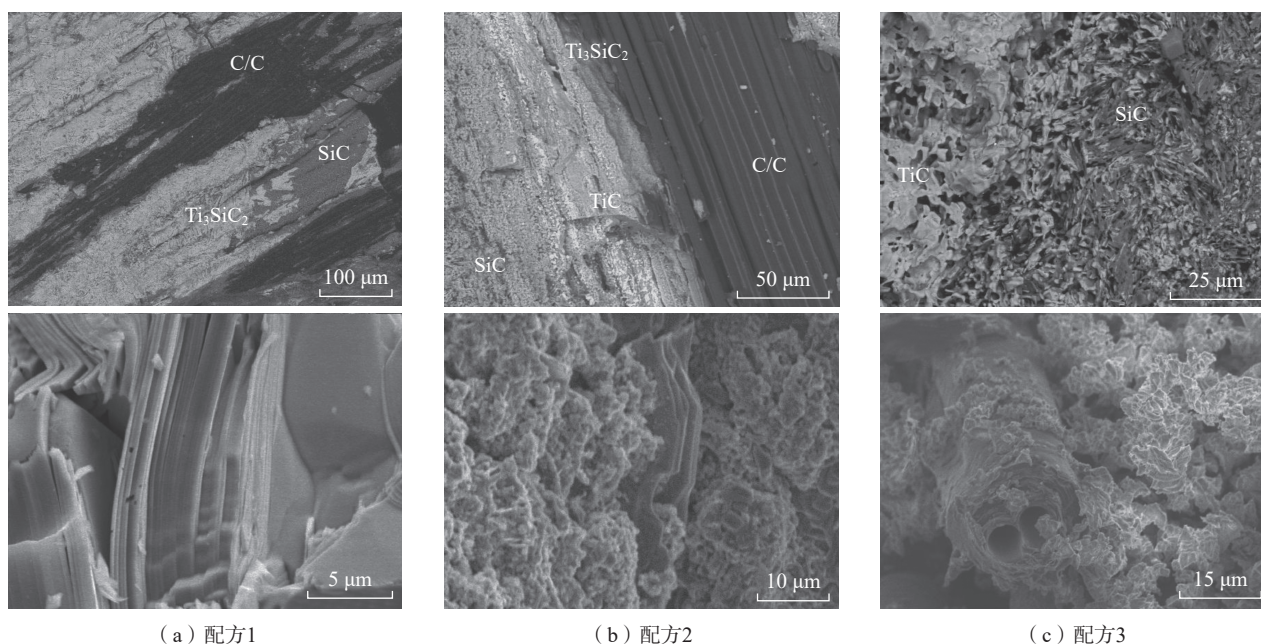


图 3 改性后制得的 C/C- $Ti_3SiC_2$  复合材料 SEM 照片  
Fig.3 SEM micrograph of C/C- $Ti_3SiC_2$  composites prepared after modification

平均抗弯强度图, F2、F3 样品抗弯强度近似一致, 未经改性的 C/C 复合材料抗弯强度最低, F1 样品的抗弯强度最高。改性后制得的 C/C 复合材料表现出了良好的抗弯曲性能, 相比于未改性的 C/C 复合材料, 其抗弯强度由  $103.02 \text{ MPa} \pm 8 \text{ MPa}$  提高到  $150.50 \text{ MPa} \pm 7 \text{ MPa}$ 。

### 2.5 复合材料的热导率

图 6 为改性前、后 C/C 复合材料热导率与温度的关系。C/C 复合材料的热导率均随温度的升高而增大, 晶格的热振动在 C/C 复合材料整体热导率中起主导作用。在由室温升高至  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 热导率急剧增大, 当温度达到  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  后, 热导率增大幅度逐渐减小。F1 材料的热导率最高, 随着复合材料气孔率降低, 致密度提高。由于  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  常温热导率可达  $37 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 比金属钛热导率高<sup>[30]</sup>,

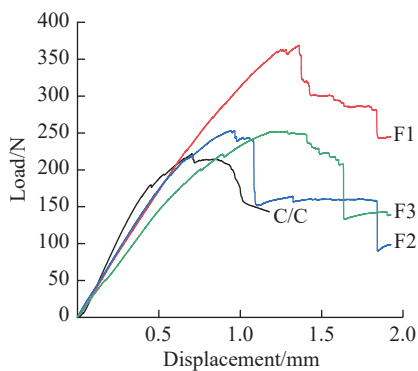


图 4 改性前、后 C/C 复合材料三点弯曲试验载荷-位移曲线

Fig.4 Load-displacement curves of three-point bending tests for C/C composites before and after modification

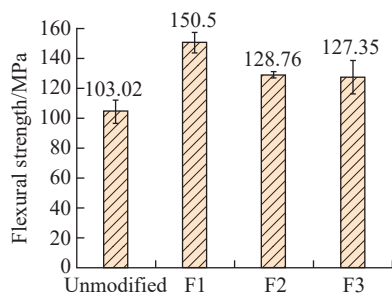


图 5 改性前、后 C/C 复合材料平均抗弯强度图  
Fig.5 Chart of average flexural strength of C/C composites before and after modification

$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  含量的增高显著提高了热量在材料内的传递速度, 减少了热量的积累。F3 材料的热导率最低, 原因是该试样主要生成了 TiC 和 SiC, 中间产物 (TiSi) 较多, 熔渗反应过程未能完全进行, 影响了样品的致密性, 结合图 3 (c) 可以看到, F3 材料表面有大量孔隙, 物相分布不均, 界面结合力低。在材料内部的热传导过程中, 孔洞、裂纹等缺陷都会起到热阻作用, 降低了 F3 材料的热导率。而未经改性的 C/C 复合材料基体表面平整均匀、裂纹较少、碳纤维保护完整, 随着温度升高, 热量在基体内传播时所受到的热阻就少, 使未经改性的 C/C 复合材料的热导率比 F3 材料高。

### 2.6 材料电磁屏蔽效能分析

电磁总屏蔽效能 (SET) 由吸收屏蔽效能 (SEA) 和反射屏蔽效能 (SER) 表征。吸收屏蔽效能指进入屏蔽材料内部的电磁波被吸收转化为热能或因电磁波干涉而消耗的部分; 反射屏蔽效能包含材料外表面的一次反射和进入材料内部被内表面二次反射的电磁波。

图 7 为改性前、后 C/C 复合材料的总屏蔽效能随频率变化的曲线图。F1 材料在  $8.2\sim 12.4 \text{ GHz}$  频段内的总屏蔽效能可在  $22.99\sim 26.68 \text{ dB}$ , 其吸波性能最高。与未经改性的 C/C 复合材料相比, F2 的屏蔽效能稍低, F3 材料最低, 说明引入  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  总体上提高了 C/C 复合材料的总屏蔽效能。

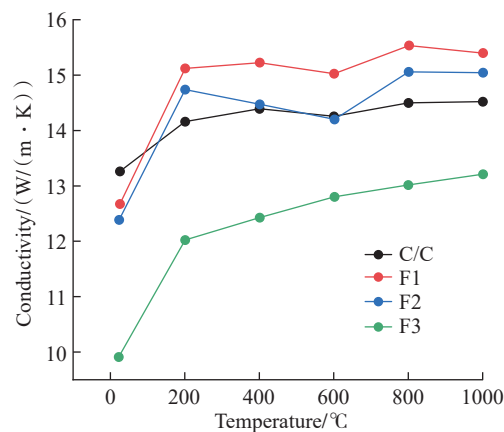


图 6 改性前、后 C/C 复合材料热导率与温度的关系

Fig.6 Relationship between thermal conductivity and temperature of C/C composites before and after modification

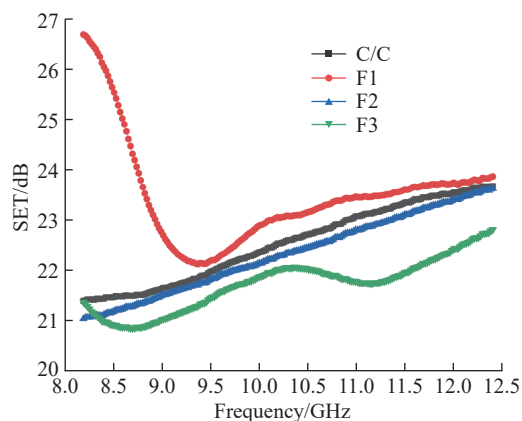


图 7 改性前、后 C/C 复合材料总屏蔽效能随频率变化曲线

Fig.7 Curves of total shielding effectiveness of C/C composites as function of frequency before and after modification

因为  $Ti_3SiC_2$  具有多层状结构以及良好的导电性,很容易形成导电网络,使得电磁波在层间产生多重内反射。 $Ti_3SiC_2$  的吸波性能也与纯度有关,样品中  $Ti_3SiC_2$  含量越多,生成的杂质相越少,其电磁屏蔽性能越好。并且熔渗反应过程生成的 SiC 纯度低,电阻率较高,吸收电磁波的效率不高,其对于复合材料的电磁屏蔽性能影响可忽略不计<sup>[31]</sup>。

图 8 为改性前、后 C/C 复合材料的吸收屏蔽效能随频率变化曲线图。改性后的复合材料的吸收屏蔽效能均高于未经改性的 C/C 复合材料, F1 材料对入射电磁波的吸收是最强的,说明  $Ti_3SiC_2$  层状微结构增加了电磁波在材料内部的传输路径,使更多的人射电磁波能够进入材料内部,增大

了吸收屏蔽效能。F2 与 F3 材料吸收电磁波的能力几乎一致。原因为 F2 和 F3 样品中残余的 TiC 含量几乎一致(图 2), TiC 是典型的金属陶瓷, TiC 可用于做高温吸波剂<sup>[32]</sup>,虽然 F3 材料没有形成  $Ti_3SiC_2$  相,但材料表面存在诸多缺陷,这些缺陷在电磁波的作用下也会产生损耗,促进了复合材料对电磁波的吸收。

图 9 为改性前、后 C/C 复合材料的反射屏蔽效能随频率变化曲线图。电磁波进入未经改性的 C/C 复合材料内部时吸收屏蔽效能很小,除了透射的一部分,还有很多电磁波被二次反射出材料表面,导致未经改性的 C/C 复合材料的反射屏蔽效能最高。相反,  $Ti_3SiC_2$  相含量高的 F1 材料反射屏蔽效能低,吸收屏蔽效能高,说

明 F1 材料以吸收屏蔽效能为主。

### 3 结论

(1) 以 TiC/Ti/Si 为原料时,原料中 TiC 含量的提高更有利于  $Ti_3SiC_2$  相的生成,同时 Ti 含量对反应过程中液相的产生及反应的进行程度起了关键作用,但进一步提高复合材料中  $Ti_3SiC_2$  纯度的工艺有待继续研究。

(2) 改性后制得的 C/C 复合材料表现出了良好的抗弯曲性能,相比于未经改性的 C/C 复合材料,其抗弯强度由  $103.02 \text{ MPa} \pm 8 \text{ MPa}$  提高到  $150.50 \text{ MPa} \pm 7 \text{ MPa}$ ; 材料致密的同时引入的  $Ti_3SiC_2$  相含量越高,材料抵抗裂纹扩展的能力越强,有利于减小材料内部的热阻,从而使复合材料的抗弯性能、热导率得到大幅提升。

(3) 以 1.8TiC/1.2Ti/1.4Si/0.2Al 配比改性 C/C 复合材料制备的试样电磁总屏蔽效能最高,在 8.2~12.4 GHz 频率范围内可达 26.68 dB,且生成的  $Ti_3SiC_2$  相越多,杂质相越少,多层结构对吸收电磁波能力的提升越快,材料的电磁屏蔽效能越好。

### 参考文献

[1] 李贺军,史小红,沈庆凉等.国内C/C复合材料研究进展[J].中国有色金属学报,2019,29(9):2142-2153.

LI HeJun, SHI Xiaohong, SHEN Qingliang, et al. Research and development of C/C composites in China[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(9): 2142-2153.

[2] 杨星,赵景鹏,崔红,等.不同双元陶瓷基体对改性C/C复合材料性能的影响[J].固体火箭技术,2016,39(6):820-824,832.

YANG Xing, ZHAO Jingpeng, CUI Hong, et al. Effects of different dual ceramic matrix on properties of modified C/C composites[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2016, 39(6): 820-824, 832.

[3] 苏君明,周绍建,李瑞珍,等.工程应用C/C复合材料的性能分析与展望[J].新型炭材料,2015,30(2):106-114.

SU Junming, ZHOU Shaojian, LI Ruizhen, et al. A review of carbon-carbon composites for engineering applications[J]. New Carbon Materials, 2015, 30(2): 106-114.

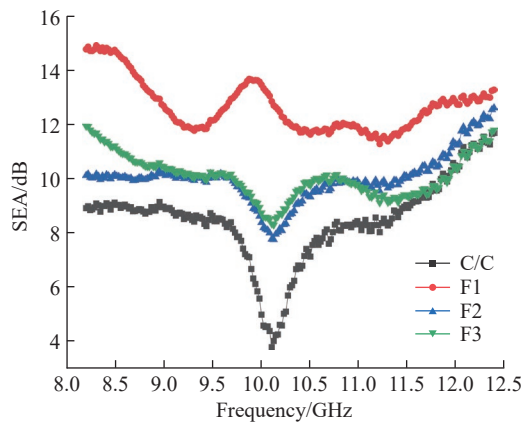


图 8 改性前、后 C/C 复合材料吸收屏蔽效能随频率变化曲线

Fig.8 Curves of absorption shielding effectiveness of C/C composites as function of frequency before and after modification

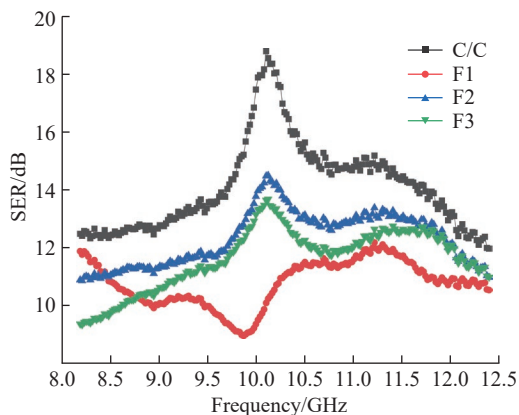


图 9 改性前、后 C/C 复合材料反射屏蔽效能随频率变化曲线

Fig.9 Curves of reflection shielding effectiveness of C/C composites as function of frequency before and after modification

- [4] LI H L, LI H J, LU J H, et al. Improvement in toughness of carbon/carbon composites using multiple matrixes[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 530: 57–62.
- [5] WIELAGE B, ODESHI A G, MUCHA H, et al. A cost effective route for the densification of carbon-carbon composites[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 132(1–3): 313–322.
- [6] 姚彧敏, 李红, 刘正启, 等. 高导热碳/碳复合材料微观结构及导热性能[J]. *材料工程*, 2020, 48(11): 155–161.
- YAO Yumin, LI Hong, LIU Zhengqi, et al. Microstructure and thermal conductivity of high thermal conductivity carbon/carbon composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(11): 155–161.
- [7] 樊桢, 余立琼, 李炜, 等. 高导热碳/碳复合材料的设计与制备[J]. *中国材料进展*, 2017, 36(5): 369–376.
- FAN Zhen, YU Liqiong, LI Wei, et al. Design and preparation of carbon/carbon composites with high thermal conductivity[J]. *Materials China*, 2017, 36(5): 369–376.
- [8] 邵春艳, 殷小玮, 张立同, 等. 孔隙率对三维针刺C/C复合材料电磁屏蔽性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(3): 59–64.
- SHAO Chunyan, YIN Xiaowei, ZHANG Litong, et al. Influence of porosity on the electromagnetic shielding properties of 3D C/C composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(3): 59–64.
- [9] ZHANG P, NGAI T L, WANG A D, et al. Arc erosion behavior of Cu-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> cathode and anode[J]. *Vacuum*, 2017, 141: 235–242.
- [10] SUN Z M. Progress in research and development on MAX phases: A family of layered ternary compounds[J]. *International Materials Reviews*, 2011, 56(3): 143–166.
- [11] EKLUND P, BECKERS M, JANSSON U, et al. The M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phases: Materials science and thin-film processing[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(8): 1851–1878.
- [12] BARSOUM M W, RADOVIC M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2011, 41: 195–227.
- [13] 宋晓东. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/C复合材料的制备及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2022.
- SONG Xiaodong. Study on preparation and properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/C composites[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2022.
- [14] BARSOUM M W. The M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phases: A new class of solids Thermodynamically stable nanolaminates[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, 28(1–4): 201–281.
- [15] 刘新, 翟洪祥, 黄振莺. 钛铝碳陶瓷载流滑动下的摩擦磨蚀行为[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(7): 852–855.
- LIU Xin, ZHAI Hongxiang, HUANG Zhenying. Friction and wear behavior of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> ceramics under current-carrying sliding situation[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 35(7): 852–855.
- [16] LU J J. Friction and wear behavior of bulk Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> under the lubrication of ethanol[J]. *Tribology*, 2011, 31(2): 110–113.
- [17] JACQUES S, FAKIH H, VIALA J C. Reactive chemical vapor deposition of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> with and without pressure pulses: Effect on the ternary carbide texture[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(18): 5071–5077.
- [18] NAN B Y, YIN X W, ZHANG L T, et al. Three-dimensional printing of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(4): 969–972.
- [19] 武子轩, 张沛帆, 蒋小松, 等. 通过高压扭转提高多壁碳纳米管增强Cu/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/C纳米复合材料的力学和电学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2024, 34(12): 4005–4019.
- WU Zixuan, ZHANG Peifan, JIANG Xiaosong, et al. Improving mechanical and electrical properties of multi-walled carbon nanotube reinforced Cu/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/C nanocomposites via high-pressure torsion[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2024, 34(12): 4005–4019.
- [20] 刘晚霞. 纳米碳和HBN混杂增强Cu-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-C复合材料的制备及性能研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2017.
- LIU Wanxia. Study on preparation and properties of Cu-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-C composites reinforced by hybrid nano-carbon and HBN[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2017.
- [21] WU Z X, ZHANG P F, JIANG X S, et al. Enhanced mechanical and electrical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced Cu/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/C nanocomposites via high-pressure torsion[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2024, 34(12): 4005–4019.
- [22] LENZ F, KRENKEL W. Fabrication of fiber composites with a MAX phase matrix by reactive melt infiltration[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2011, 18(20): 202030.
- [23] LENZ F, KRENKEL W. Carbon fiber reinforced ceramics based on reactive melt infiltration processes[J]. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2012, 49(4): 287–294.
- [24] YANG J S, DONG S M, HE P, et al. Fabrication and properties of C<sub>r</sub>/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-SiC composites using Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> as inert filler[J]. *Key Engineering Materials*, 2012, 512–515: 681–684.
- [25] 范晓孟. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>改性C/SiC复合材料的性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2015.
- FAN Xiaomeng. Investigation on properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> modified C/SiC composites[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2015.
- [26] 李智敏, 张茂林, 闫养希, 等. Al掺杂对Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>陶瓷制备和性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(2): 468–472.
- LI Zhimin, ZHANG Maolin, YAN Yangxi, et al. Influence of Al doping on the preparation and properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ceramics[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 46(2): 468–472.
- [27] 赵欢. 反应熔渗法制备MAX相改性C/C复合材料的工艺及性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2022.
- ZHAO Huan. Study on technology and properties of MAX phase modified C/C composites prepared by reactive melt infiltration[D]. Xi'an: Chang'an University, 2022.
- [28] 梁宝岩, 韩欣, 王明智. 机械诱发自蔓延反应合成Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>的机理研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(10): 1727–1730.
- LIANG Baoyan, HAN Xin, WANG Mingzhi. Study of reaction mechanism for synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by mechanically induced self-propagation reaction[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(10): 1727–1730.
- [29] 刘会. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>的制备及相形成规律的研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2016.
- LIU Hui. Study on preparation and phase formation law of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2016.
- [30] 甘国友, 陈敬超, 孙加林, 等. Ti-Si-C三元系化学势稳定性相图及其应用[J]. *昆明理工大学学报*, 2002, 27(1): 34–37, 85.
- GAN Guoyou, CHEN Jingchao, SUN Jialin, et al. Stabilized chemical potential diagrams for Ti-Si-C ternary system at 1200 °C and their applications[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology*, 2002, 27(1): 34–37, 85.
- [31] 李智敏, 杜红亮, 罗发, 等. 碳化硅高温吸收剂的研究现状[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(S3): 94–99.
- LI Zhimin, DU Hongliang, LUO Fa, et al. Research status of silicon carbide high temperature absorbent[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(S3): 94–99.
- [32] LIU Y, LI Y Y, LUO F, et al. Mechanical, dielectric and microwave absorption properties of TiC/cordierite composite ceramics[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(16): 12115–12121.

通信作者: 孙国栋, 教授, 博士, 研究方向为复合材料。

(下转第91页)

## Research Status of Wet-Oxygen Corrosion Performance of Silicon Carbide Ceramic Matrix Composites Modified With Rare Earth Compounds

YIN Qihang<sup>1</sup>, DUAN Yaqing<sup>1</sup>, CHEN Yi<sup>1</sup>, HUANG Jia<sup>2</sup>, CHEN Maolin<sup>1</sup>, ZHANG Qinzhaoh<sup>1</sup>,  
DUAN Junjie<sup>1</sup>, HU Yue<sup>3</sup>, ZHOU Wei<sup>4</sup>, WU Feixiang<sup>5</sup>, LI Yang<sup>1</sup>

(1. Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Research Institute of Aerospace Technology, Central South University, Changsha 410083, China;

3. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

4. Hunan Key Laboratory of Applied Environmental Photocatalysis, Changsha University, Changsha 410022, China;

5. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

**[ABSTRACT]** Silicon carbide ceramic matrix composites (SiC-CMC), characterized by low density and high-temperature resistance, show broad application prospects in hot-section components of aero-engines. However, high-temperature wet-oxygen corrosion remains a key challenge restricting their applications. This article provides a comprehensive review of the wet-oxygen corrosion resistance, microstructure, mechanical properties and primary preparation methods when rare earth compounds: Including rare earth phosphates, rare earth silicates, rare earth oxides, rare earth silicide carbides, and Si-Y eutectic alloys, are incorporated into the SiC-CMC matrix, interphase and coatings. Furthermore, it presents the critical challenges and prospects for rare earth compound-modified SiC-CMC technology.

**Keywords:** Rare earth compounds; Silicon carbide ceramic matrix composites (SiC-CMC); Wet-oxygen corrosion; Si-Y eutectic alloy; Rate earth silicide carbide

(责编 七七)

(上接第 50 页)

## Study on Preparation and Properties of C/C-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Composites

CHEN Xu<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>1</sup>, CHEN Xiang<sup>1</sup>, LÜ Zhi<sup>1</sup>, ZHAO Huan<sup>2</sup>, SUN Guodong<sup>2</sup>, ZHANG Yi<sup>3</sup>

(1. Xi'an Xinyao Ceramic Composite Materials Co., Ltd., Xi'an 710117, China;

2. Chang'an University, Xi'an 710064, China;

3. Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**[ABSTRACT]** The C/C-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> composites were prepared by reactive melt infiltration (RMI) using TiC powder, Ti powder, Si powder, and Al powder as raw materials. The effects of different molar ratios of raw materials on the phase composition, microscopic morphology, flexural strength, thermophysical properties, and electromagnetic shielding effectiveness of the composites were investigated. The results show that the composites prepared with the ratio 1.8TiC/1.2Ti/1.4Si/0.2Al have a higher Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> content and exhibit better mechanical properties, thermal conductivity, and electromagnetic shielding performance: the flexural strength increases from 103.02 MPa±8 MPa to 150.50 MPa±7 MPa; the thermal conductivity ranges from 12.651 W/(m·K) to 15.193 W/(m·K) at temperatures from room temperature to 1000 °C; and the electromagnetic shielding effectiveness increases from 21.40 dB to 26.68 dB in the 8.2–12.4 GHz frequency range. Analysis of the phase composition and microscopic morphology of three groups of samples reveals that as the TiC to Ti molar ratio decreases, the difficulty in forming Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> gradually increases, mainly because the Ti content plays a key role in both the formation of the liquid phase during the reaction and the extent of the reaction.

**Keywords:** C/C composite; Reactive melt infiltration (RMI); Mechanical properties; Thermal conductivity; Electromagnetic shielding effectiveness

(责编 七七)