

# 前驱体转化陶瓷法制备 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 陶瓷及其热稳定性研究

郑斌<sup>1</sup>, 康凯<sup>1</sup>, 张青<sup>2</sup>, 叶昉<sup>2</sup>, 解静<sup>1</sup>,  
贾研<sup>1</sup>, 孙国栋<sup>1</sup>, 成来飞<sup>2</sup>

(1. 长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710064; 2. 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:**  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  具有良好的高温稳定性, 可作为改性材料来提高 C/C 复合材料的抗氧化性能, 应用潜力巨大。本工作以钛粉和液态聚碳硅烷(Liquid Polycarbosilane, LPCS)作为原料, 采用前驱体转化陶瓷(Polymer Derived Ceramics, PDC)法在 1200、1300、1400、1500 °C 下制备了四种相含量的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷, 研究了烧结温度对其物相组成及形貌的影响, 以及不同  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  相含量对陶瓷材料的抗氧化和抗热震性能的影响。结果表明, 在 Ti:Si 物质的量比为 3:1.5, 烧结温度为 1300、1400、1500 °C 条件下, 均有层状结构的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  生成。当烧结温度为 1400 °C 时, 陶瓷产物中  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  质量分数达到 92.10%, 抗弯强度达 172.68 MPa。在 1300 °C 静态空气环境下氧化 7 h, 陶瓷氧化增重随  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  相含量增大而逐渐降低, 这是由于氧化过程中材料表面生成了以  $\text{TiO}_2$  为主相的保护膜, 有效延缓了氧气向内部扩散。对试样进行 1300 °C 空气热震和抗弯强度测试发现, 随着热震次数的增加, 所有材料的残余强度均有所下降; 但随着  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  相含量增大, 试样的抗热震性能和残余强度均提高。 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  相质量分数为 92.10% 的试样经过 30 次热震后失重 30.66%, 残余强度为 120.18 MPa, 这主要归因于层状结构的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  大幅增加了裂纹扩展路径及其良好的抗氧化性能。

**关键词:**  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ; 无压烧结; 抗氧化性能; 抗热震性能

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)06-0733-08

## Preparation and Thermal Stability of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ Ceramics by Polymer Derived Ceramics Method

ZHENG Bin<sup>1</sup>, KANG Kai<sup>1</sup>, ZHANG Qing<sup>2</sup>, YE Fang<sup>2</sup>, XIE Jing<sup>1</sup>,  
JIA Yan<sup>1</sup>, SUN Guodong<sup>1</sup>, CHENG Laifei<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:**  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  compound can enhance the oxidation resistance of C/C composites as a modifying material, thanks for its superior high-temperature stability, indicating significant potential for applications. In this work, titanium powder and liquid polycarbosilane (LPCS) were served as starting materials for producing  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$

收稿日期: 2024-01-08; 收到修改稿日期: 2024-03-07; 网络出版日期: 2024-03-08

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(2020JQ-372); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金(300102313202)

National Natural Science Foundation of China (52272034); Shaanxi Province Key R&D Program of China (2023JBGS-15); Natural Science Basic Research Program of Shaanxi Province (2020JQ-372); Special Funding for Basic Scientific Research Business Expenses in Central Universities of Chang'an University (300102313202)

作者简介: 郑斌(2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1522186275@qq.com

ZHENG Bin (2000-), male, Master candidate. E-mail: 1522186275@qq.com

通信作者: 孙国栋, 教授. E-mail: sunguodong@chd.edu.cn; 成来飞, 教授. E-mail: chenglif@nwpu.edu.cn

SUN Guodong, professor. E-mail: sunguodong@chd.edu.cn; CHENG Laifei, professor. E-mail: chenglif@nwpu.edu.cn

ceramics with four different phase contents by polymer derived ceramics (PDC) method at temperatures of 1200, 1300, 1400, and 1500 °C, respectively. Effects of sintering temperature on the phase compositions and morphology of the ceramics were studied. Additionally, the impact of varying  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  phase contents on oxidation resistance and thermal shock resistance were also explored. The results showed that layered  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  formed at Ti : Si molar ratio of 3 : 1.5 when sintered at 1300, 1400, and 1500 °C, respectively. After sintered at 1400 °C, the mass fraction of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  in the ceramic product reached 92.10% with the bending strength of 172.68 MPa. When subjected to a static air environment of 1300 °C for 7 h, the oxidation weight of the ceramics obtained progressively reduction with the increase of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  phase content. During the oxidation process, a protective film primarily consisted of  $\text{TiO}_2$  was formed on the surface, which effectively slowed down the oxygen diffusion into the interior. Air thermal shock tests at 1300 °C and flexural strength assessments demonstrated that the residual strength of all materials decreased with the increase of thermal shock times. Nevertheless, the thermal shock resistance and residual strength of the samples were enhanced with the increase of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  phase content. After 30 times thermal shock, the sample with the mass fraction of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  phase of 92.10% experienced 30.66% weight loss and retained residual strength of 120.18 MPa, primarily due to the layered structure of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  which is significantly extends the crack propagation path and its superior oxidation resistance.

**Key words:**  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ; pressureless sintering; oxidation resistance; thermal shock resistance

$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  作为 MAX 相的典型代表, 具有高强度、高导热、高导电、抗氧化、抗热震和抗烧蚀等优异性能<sup>[1-2]</sup>。近年来, 为提高 C/C 复合材料的抗氧化性能, 研究人员利用  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  改性 C/C 复合材料, 使其在航空航天等<sup>[3-4]</sup>高温领域具备更大的性能优势。

自 1967 年 Jeitschko 等<sup>[5]</sup>通过无压烧结法首次合成  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  并发现其独特的层状结构以来, 研究人员采用各种方法制备得到了  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 。Barsoum 等<sup>[6-7]</sup>以 Ti、SiC 和石墨三种粉末为原料, 采用热压烧结 (Hot Pressed Sintering, HP) 法在 180 MPa 冷压后再在 1600 °C、40 MPa 条件下热处理 4 h, 最终得到质量分数为 98% 的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷材料; Zhu 等<sup>[8]</sup>采用放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering, SPS) 法, 以 Ti、Si、C 三种粉末为原料, Al 粉为助熔剂, 在 1500 °C、200 MPa 的条件下, 制备出质量分数在 97% 以上的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷材料。

上述制备方法都可合成  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , 但均面临工艺复杂, 制备的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  难以与 C/C 等其他材料复合等问题。Yang 等<sup>[9]</sup>以固态聚碳硅烷和  $\text{TiH}_2$  为原料, 采用前驱体转化陶瓷 (Polymer Derived Ceramics, PDC) 法, 在 1500 °C 下得到了质量分数为 96% 的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  粉末。该方法工艺简单, 所得  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  易与其他材料复合制备综合性能优越的材料。

除合成工艺以外,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的高温性能同样受到研究人员的关注。Pang 等<sup>[10]</sup>通过原位中子衍射法研究了真空条件下  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷材料中 TiC 含量对其在 1550 °C 高温下退火相变的影响, 结果发现 TiC 含量

越低, 高温退火后  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  相含量下降越多。针对不同气氛下非纯净  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的热稳定性, Oo 等<sup>[11]</sup>采用类似的衍射法分析发现, 在氩气环境、1200 °C 条件下  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  出现表面分解, 主要分解为 TiC 和  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}$ ; 而在高温富氧环境下,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  主要反应生成  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$ 。 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的抗氧化性能同样备受关注: Su 等<sup>[12]</sup>研究了  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  在 1000~1200 °C、空气条件下的氧化情况, 计算得出氧化速率常数从  $0.79 \times 10^{-6} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  增加到  $1.63 \times 10^{-7} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ , 并发现在高温下  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  颗粒表面形成的致密  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  混合层可阻止  $\text{O}_2$  进一步扩散到内部。但是, 对于  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  在 1300 °C 静态空气及热震环境下的研究未见报道, 而且不同相含量  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  与其高温性能之间的协同关系并不清晰。

本研究采用 PDC 法制备  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷材料, 分析了不同温度制备反应产物的相组成, 并在 1300 °C 静态空气及热震环境下对不同相含量的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷材料的微观结构及性能变化进行了研究, 为  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  改性 C/C 复合材料的制备及应用奠定基础。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

本研究以钛粉 (2~4 μm, 纯度 99.9%, 北京高科新材料有限公司)、液态聚碳硅烷 (Liquid Polycarbosilane, LPCS, 中国科学院化学研究所) 为原料。由于 Si 在高温下易挥发, 所以按照 Si 过量的物质的量

比  $\text{Ti}:\text{Si}=3:1.5$  来混合原料<sup>[13]</sup>, 并采用混料-固化-压制成型-常压烧结的工艺流程来制备  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷材料。按配比称取原料, 并将其在混料机上机械混合均匀后置于电热鼓风干燥箱(101-1DB, 天津市泰斯特仪器有限公司)中, 在  $120^\circ\text{C}$  下固化 4 h; 将得到的块体碾碎成粉体, 然后将粉体在 30 MPa 压力下分别压制尺寸为  $\phi 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$  的圆片和  $50\text{ mm}\times 8\text{ mm}\times 4\text{ mm}$  的长条; 将圆片和长条置于真空气氛管式炉(GSL-1700X, 合肥科晶材料技术有限公司)中, 在氩气气氛下分别升温至  $1200^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$ 、 $1400^\circ\text{C}$ 、 $1500^\circ\text{C}$  后保温 4 h, 随炉冷却至室温, 制得四组试样, 将其依次标记为 A、B、C、D。

## 1.2 热稳定性试验与性能测试

将尺寸为  $\phi 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$  的四组圆片试样磨成粉末, 然后采用耐驰 STA449F5 同步热分析仪在室温~ $1500^\circ\text{C}$  的空气环境下进行热重性能测试, 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

采用 GSL-1700X 型真空气氛管式炉在  $1300^\circ\text{C}$ 、空气条件下测试尺寸为  $\phi 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$  的四组圆片试样的氧化性能, 氧化时间分别为 1、3、5、7 h。

采用全自动热冲击实验炉在  $1300^\circ\text{C}$ 、空气条件下对尺寸为  $50\text{ mm}\times 8\text{ mm}\times 4\text{ mm}$  的长条试样进行热震试验, 采用 INSTRON 3400 型万能试验机对热震前后的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷试样进行三点弯曲测试, 测试  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷的载荷, 跨距为 40 mm, 加载速度为  $0.05\text{ mm/s}$ , 并通过公式(1)计算得到试样的弯曲强度:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (1)$$

式中,  $\sigma_f$  为弯曲强度, MPa;  $F$  为试样被破坏时所承受的最大载荷, N;  $L$  为支座的跨距, mm;  $b$  为试样的宽度, mm;  $h$  为试样的厚度, mm。

## 1.3 材料表征

采用 D/MAX-RB Cu 靶 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)分析材料的物相组成。根据内标法推算出的经验公式<sup>[14]</sup>, 当反应产物中含有  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 、TiC 及  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  三相时, 各相的相对含量用公式(2~4)计算:

$$W_{\text{TSC}} = \frac{I_{\text{TSC}}}{I_{\text{TSC}} + 4.519I_{\text{TS}} + 0.818I_{\text{TC}}} \quad (2)$$

$$W_{\text{TC}} = \frac{I_{\text{TC}}}{I_{\text{TC}} + 1.22I_{\text{TSC}} + 5.072I_{\text{TS}}} \quad (3)$$

$$W_{\text{TS}} = \frac{I_{\text{TS}}}{I_{\text{TS}} + 0.24I_{\text{TSC}} + 0.179I_{\text{TC}}} \quad (4)$$

式中,  $W_{\text{TSC}}$  为  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  质量分数, %;  $W_{\text{TC}}$  为 TiC 质量分数, %;  $W_{\text{TS}}$  为  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  质量分数, %;  $I_{\text{TSC}}$  为  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的主衍射峰(104)的积分强度;  $I_{\text{TC}}$  为 TiC 的主衍射峰(111)的积分强度;  $I_{\text{TS}}$  为  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  的主衍射峰(102)的积分强度。

用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察样品形貌; 采用  $50\text{ mm}^2$  SDD 硅漂移晶体 X 射线能谱探测器(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)定性、定量分析样品表面元素。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结温度对 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 相组成与显微结构的影响

图 1 为 A、B、C、D 四组试样的 XRD 图谱。根据公式(2~4), 计算得到各组试样内各相的相对含量, 如表 1 所示。当烧结温度为  $1200^\circ\text{C}$  时, 即表 1 中的 Group A, 主晶相为 TiC, 次晶相为  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , 二者相对质量比约为 1:1。随着烧结温度提高至  $1300^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的衍射峰增强, 当烧结温度达到  $1400^\circ\text{C}$  时,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的衍射峰最强, 产物中  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  质量分数达到 92.10%, 同时含有极少量 TiC。与 Yang 等<sup>[9]</sup>通过 PDC 法以固态聚碳硅烷和  $\text{TiH}_2$  作为原料制备的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷相比, 本研究制备的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷含有少量的杂质相, 并且在  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  质量分数相当的情况下本研究的制备烧结温度降低了约  $200^\circ\text{C}$ 。当温度到达  $1500^\circ\text{C}$  时,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  衍射峰强度减弱, TiC 衍射峰强度回升, 这主要是由于烧结温度高于 Si 的熔点( $1410^\circ\text{C}$ )时 Si 会挥发, Si 额外损耗使反应物配比失调, 从而使 TiC 含量上升; 另一方面, 高温下石墨坩埚中的碳会与  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  发生分解反应, 使最终产物中 TiC 含量上升, 其分解反应如公式(5)所示。

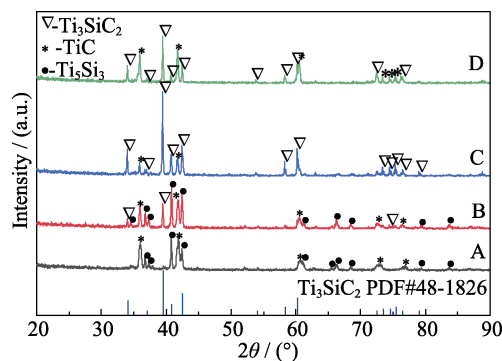
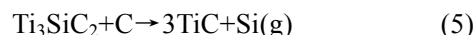


图 1 不同温度烧结的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  sintered at different temperatures

表 1 不同温度烧结试样物相的质量分数  
Table 1 Mass percentages of phases in samples sintered at different temperatures

| Group | TiC/% | Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> /% | Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> /% |
|-------|-------|------------------------------------|-------------------------------------|
| A     | 45.58 | 54.42                              | 0                                   |
| B     | 37.16 | 45.52                              | 17.32                               |
| C     | 7.90  | 0                                  | 92.10                               |
| D     | 47.97 | 0                                  | 52.03                               |

图 2 为不同温度烧结制备的试样表面形貌, 可以看出, 随着烧结温度提高, 材料微观形貌从 TiC、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 团聚物逐渐生成具有层状结构的 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, 材料内部也逐渐致密, 直至几乎全部由层状 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 组成。从图 2(c)中可以看出 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 均匀分布且相互桥接在一起, 无明显裂纹及缺陷。1500 °C 烧结时, 原有的层状结构开始分解, 平整的层片结构由于高温分解出现凹陷, 并在 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 周围出现孔洞。通过计算四组试样的密度和孔隙率可以发现, 随着烧结温度升高, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 材料的孔隙率呈现先减后增的趋势, 如表 2 所示。

由于 A 组试样不含 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, 所以后续研究了 B、C、D 三组试样。

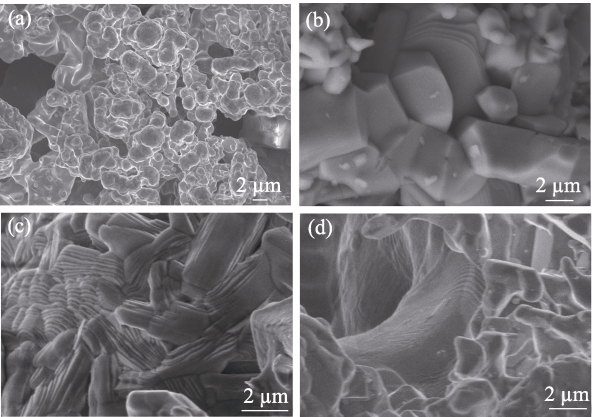


图 2 不同温度烧结的试样 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of samples sintered at different temperatures  
(a) Group A; (b) Group B; (c) Group C; (d) Group D

表 2 不同温度烧结的试样密度及孔隙率  
Table 2 Density and porosity of samples sintered at different temperatures

| Group | Density/(g·cm <sup>-3</sup> ) | Porosity/% |
|-------|-------------------------------|------------|
| A     | 1.77                          | 27.52      |
| B     | 1.62                          | 22.25      |
| C     | 1.82                          | 18.47      |
| D     | 1.69                          | 18.53      |

2.2 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 材料的高温抗氧化性能

为了了解制备的 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 陶瓷的氧化机制, 本研究在室温~1500 °C、空气氛围下对 B、C、D 三组试样进行了热重分析, 如图 3 所示。由图 3(a)可以看出, 当温度超过 500 °C 时, B 组试样的质量开始增加, 且对应差示扫描量热(DSC)曲线出现放热峰, 说明 TiC 开始发生氧化。随着温度升高, 曲线斜率增大, 质量增加明显, 这是由于 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 也开始发生氧化, 最终增重率达到 35.44%。由图 3(b)可知, C 组试样的增重整体小于 B 组。氧化初期 C 组试样内少量的 TiC 逐渐被氧化, 导致 C 组试样质量缓慢增加, 但由于 TiC 较少不足以形成连续的氧化膜, 所以在温度持续升高过程中内部的 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 开始被氧化, 质量快速增加, 对应 DSC 曲线出现放热峰; 随着氧化物在试样表面堆积, 当温度达 1300 °C 时, 氧化速率变慢, 并在 1400 °C 后质量变化趋于平稳。由图 3(c)可知, D 组氧化增重过程与 C 组类似, 最终增重率达到 22.97%。综合比较三组试样的热重结果可以发现, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 含量越高, 氧化过程中质量变化越小, 说明 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 具有良好的抗氧化性能。

在 1300 °C 空气中对 B、C、D 三组试样进行氧化性能测试, 其单位表面积增重如图 4(a)所示, 可以看出三组试样的单位表面积增重均随时间延长呈抛物线上升趋势。根据抛物线公式(6)进行线性拟合(图 4(b)), 计算得到的 B~D 组试样的氧化速率常数  $K_p$  列于表 3。结果显示, C 组氧化速率常数最小, 表明其抗氧化性能最佳。

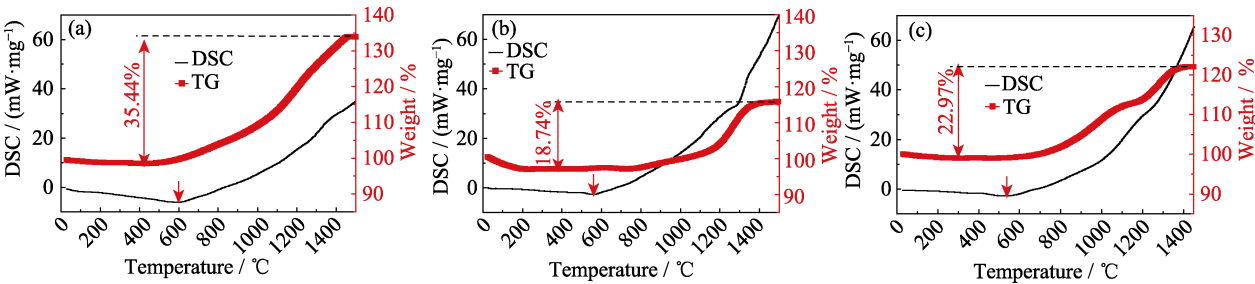


图 3 三组试样的热重曲线  
Fig. 3 Thermogravimetric curves of samples from three groups  
(a) Group B; (b) Group C; (c) Group D



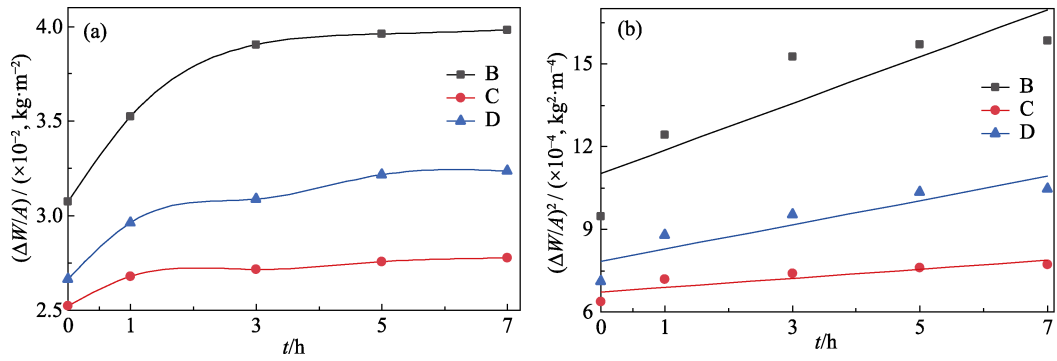


图 4 三组试样 1300 °C 空气氧化后(a)单位面积增重和(b)单位面积增重平方与时间的关系  
Fig. 4 Relationships of (a) weight gain per unit surface area and (b) weight gain per unit surface area square with time of three groups after oxidation in air at 1300 °C

表 3 B~D 组 1300 °C 空气氧化速率常数  
Table 3 Air oxidation rate constants of group B - D at 1300 °C

| Group | $K_p/(\text{kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{h}^{-1})$ |
|-------|---|
| B     | 0.8485  |
| C     | 0.1636  |
| D     | 0.4399  |

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = K_p t + c \tag{6}$$

式中,  $\Delta W$  为质量变化, g;  $A$  为面积,  $\text{m}^2$ ;  $K_p$  为氧化速率常数,  $\text{kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $t$  为时间, h;  $c$  为常数。

图 5 为三组试样氧化后表面的 SEM 照片及 EDS 图谱。分析可知, B 组试样氧化后的表面主要由  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  组成, 这主要是由于  $\text{TiC}$  与  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  抗氧化性能较差。随着  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  含量增大, 如图 5(b, c)所示, B 组和 C 组试样氧化后表面由团聚的  $\text{TiO}_2$  及其同素异

形体金红石(区域 4)组成, 且 C 组氧化增重最小。这是因为在氧化初期  $\text{O}_2$  向内扩散, 试样表层氧化生成  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  气体通过扩散作用从晶界逸出试样表面; 随着氧化持续进行, 试样表面开始形成连续的  $\text{TiO}_2$  氧化膜, 阻碍了 O 元素向内扩散, 保护了材料内部不受氧的侵蚀。如图 6 所示, 三组试样表面皆为  $\text{TiO}_2$ ; 相比于 C 组, D 组的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  含量有所下降, 因此其氧化增重略微高于 C 组。

采用 FactSage 软件对上述氧化过程中存在的反应进行热力学分析。依据吉布斯自由能最小化原理, 计算  $\text{TiC}$ 、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  分别与氧气相关反应的吉布斯自由能。所依据的公式是吉布斯-亥姆霍兹方程, 即若反应式为  $wW+xX=yY+zZ$ , 则反应的吉布斯自由能变可表示为:

$$\Delta G_f^0 = y\Delta G_f^0(Y) + z\Delta G_f^0(Z) - w\Delta G_f^0(W) - x\Delta G_f^0(X) \tag{7}$$

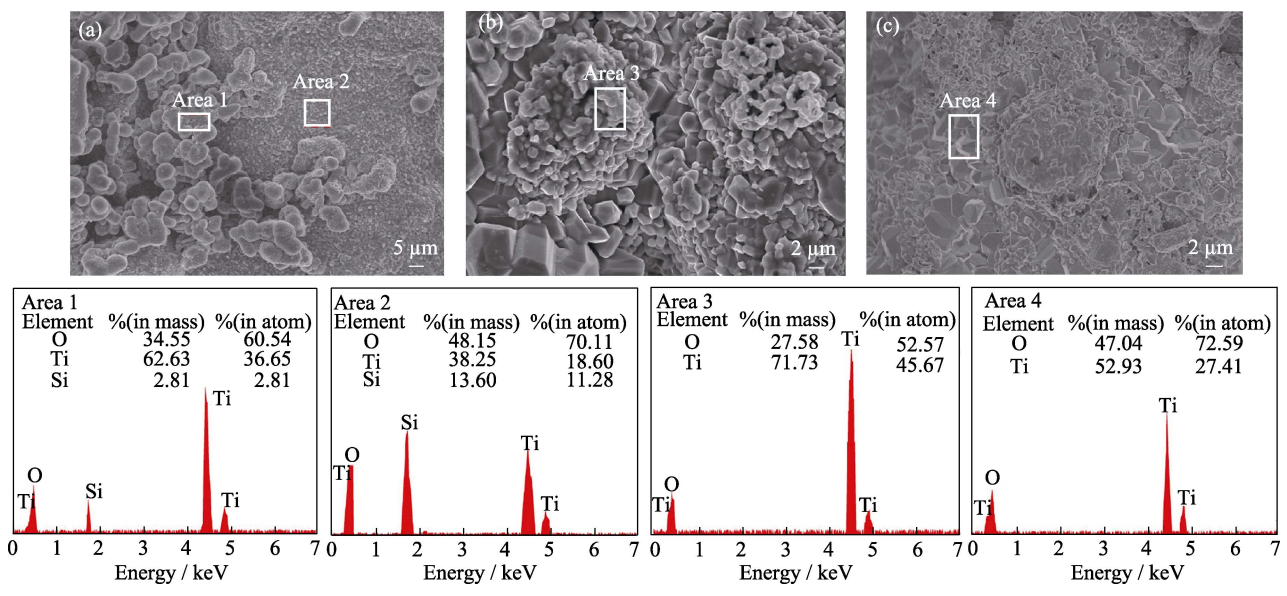


图 5 三组试样表面的 SEM 照片及 EDS 图谱  
Fig. 5 SEM images and EDS mappings of the surfaces of three groups  
(a) Group B; (b) Group C; (c) Group D

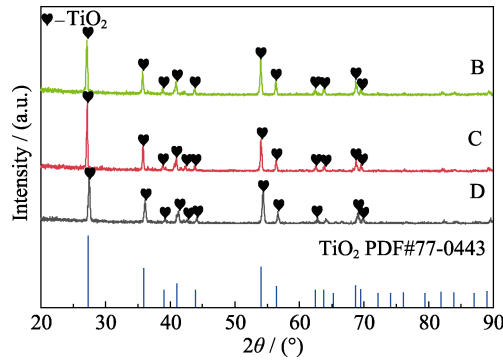
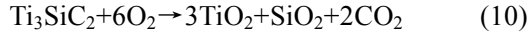
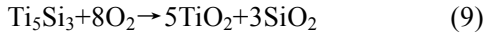


图 6 三组试样氧化后表面的 XRD 图谱  
Fig. 6 XRD patterns of the oxidized surface of three groups

根据吉布斯自由能计算结果(图 7), TiC、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 氧化反应从易到难依次为:



对上述三组试样的截面进行形貌观察, 如图 8 所示。氧化过程中空气沿着表面向材料内部扩散, 由 EDS 分析可知, 试样表面氧含量很高, 且在孔隙周围形成富氧区, 氧化产物聚集在孔隙周围, 同时这些孔隙为氧提供了向内扩散的通道, 从而导致材料内部发生氧化。图 8(b, c)的 EDS 分析显示, C 组和 D 组的内部氧含量均低于 B 组, 尤其是 C 组的氧含量最低, 而且可以发现氧元素含量从表面到内部呈现下降的趋势。

### 2.3 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 材料的抗热震性能

在 1300 °C 空气条件下对 B~D 三组试样分别热震 15 次和 30 次, 试样质量变化如表 4 所示。对于三组试样, 热震均导致质量增加, 热震 15 次后质量增加更显著, 而热震 30 次后质量增加幅度变小。在

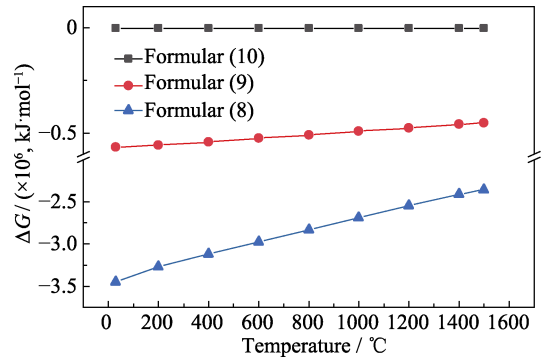


图 7 氧化过程吉布斯自由能的变化  
Fig. 7 Changes of Gibbs free energy in oxidation process

相同的热震次数下, 三组试样的增重率与试样中 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 含量呈负相关。C 组试样的 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 含量最高, 其增重最小。图 9 为三组试样热震 30 次后的 XRD 图谱, 可以看出, 三组试样热震后的氧化产物均以 TiO<sub>2</sub> 为主, 在 B、C 两组试样中出现极少量 SiO<sub>2</sub>。这是由于 B 组试样中含有的 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 高温氧化后生成了 SiO<sub>2</sub>, 而 C 组试样氧化后出现 SiO<sub>2</sub> 则是由于在氧化过程中, 氧向内扩散, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 中的 Ti、C 向外扩散, Si 点阵不变<sup>[15-17]</sup>, 先在外层形成 TiO<sub>2</sub>, 导致内部氧分压变小与 Si 形成 SiO 后逸出并留下气孔, 在穿过 TiO<sub>2</sub> 时被氧化为 SiO<sub>2</sub>, 形成 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 双相氧化层。D 组试样中 TiC 含量较高, 则优先形成连续 TiO<sub>2</sub> 层, 阻止材料进一步被氧化。

图 10 为 B~D 三组试样热震前后三点弯曲载荷-位移曲线, 其抗弯强度如图 11 所示。相比原始试样, 三组试样热震后的抗弯强度均出现下降, C 组试样热震 15 次后残余强度为 132.12 MPa, 热震 30 次后残余强度为 120.18 MPa; D 组试样次之, B 组试样强度下降最大, 其热震 15 次和 30 次后残余强度分别

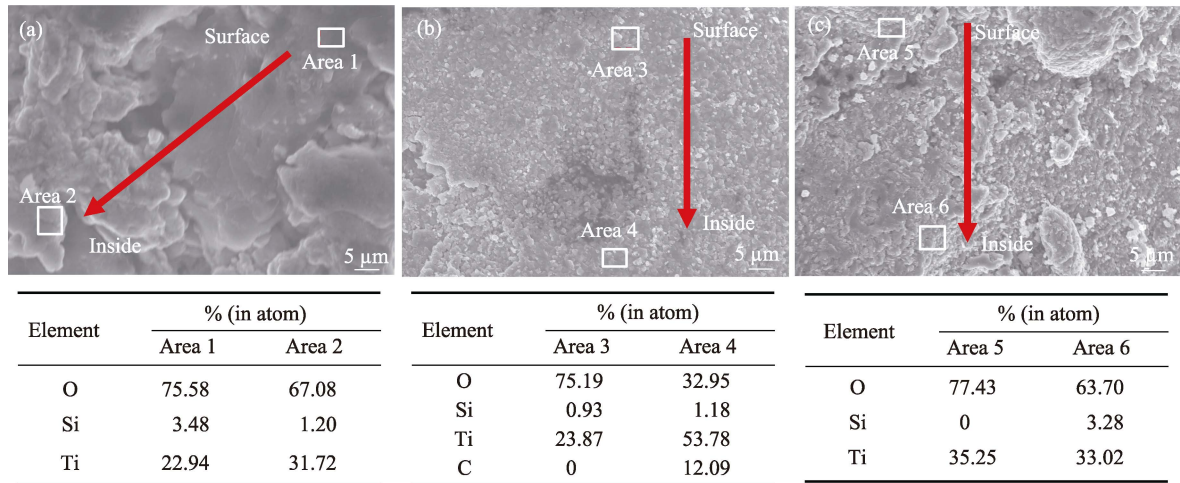


图 8 三组试样截面 SEM 照片及 EDS 分析  
Fig. 8 SEM images and EDS analyses of cross-sections of three groups  
(a) Group B; (b) Group C; (c) Group D

表 4 不同次数热震后材料的质量变化率  
Table 4 Material mass change rates after different thermal shocks

| Group | Mass change rate/% |          |
|-------|--------------------|----------|
|       | 15 times           | 30 times |
| B     | 37.95              | 39.34    |
| C     | 30.09              | 30.66    |
| D     | 35.81              | 36.91    |

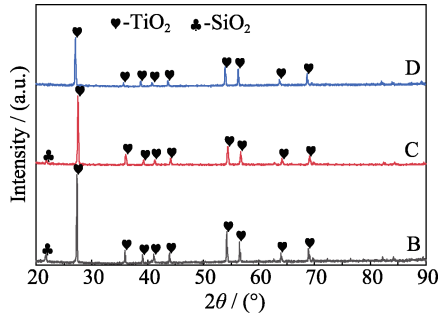


图 9 三组试样热震 30 次后的 XRD 图谱  
Fig. 9 XRD patterns three groups of samples after 30 thermal shocks

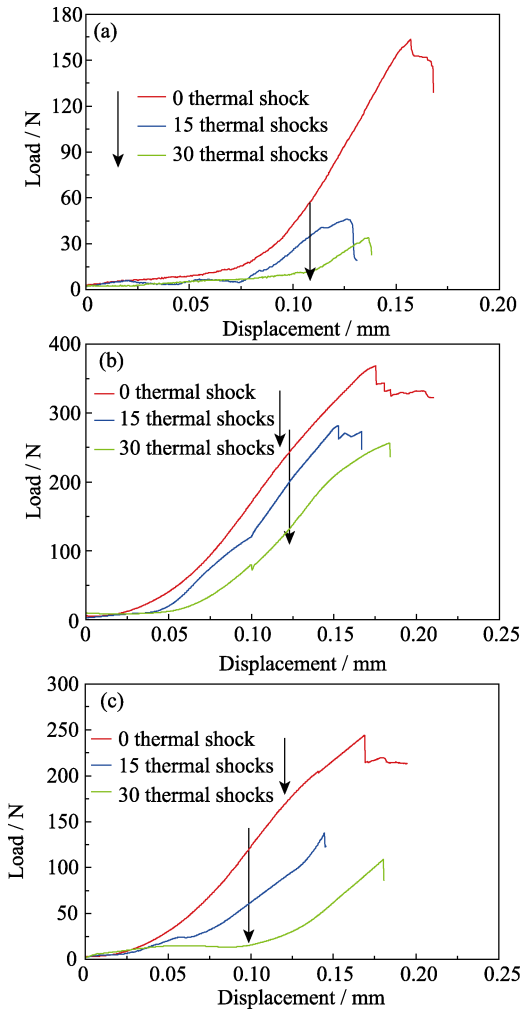


图 10 不同次数热震后三组试样的三点弯曲载荷-位移曲线  
Fig. 10 Three-point flexural load-displacement curves of samples of three groups after different thermal shock times  
(a) Group B; (b) Group C; (c) Group D

仅为 21.52 和 15.81 MPa。显然,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  含量越高, 试样的残余强度越高, 说明  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  提高了试样的抗热震性能, 这主要归因于  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  具有良好的抗氧化性能和抗热震性能。

图 12 为不同次数热震后三组试样的宏观照片, 可以观察到热震后的试样表面生成了白色氧化层, 热震 15 次后断裂截面呈现出锯齿状, 而热震 30 次后断裂截面平整。图 13 为热震 15 次后 C 组试样

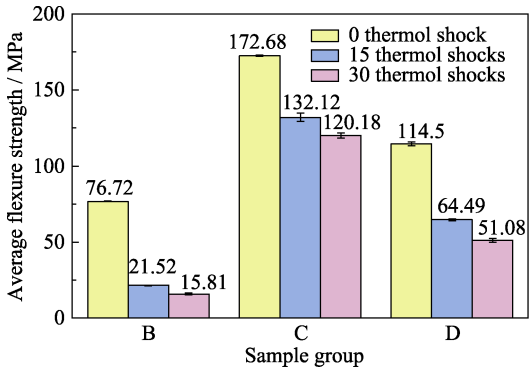


图 11 不同次数热震后三组试样的抗弯强度  
Fig. 11 Bending strengths of samples from three groups after different thermal shock times  
Colorful figure is available on website

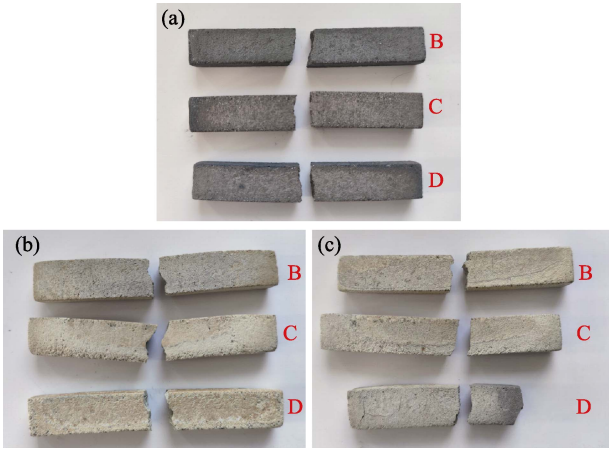


图 12 不同次数热震后三组试样的宏观照片  
Fig. 12 Macro photos of samples of three groups after different thermal shock times  
(a) 0 times; (b) 15 times; (c) 30 times

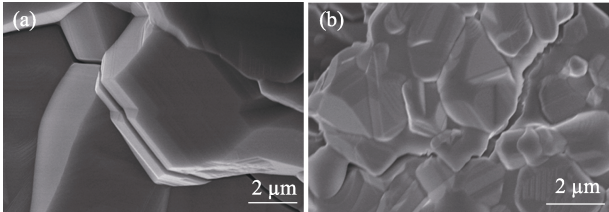


图 13 热震 15 次后 C 组试样的 SEM 照片  
Fig.13 SEM images of a sample from group C after 15 thermal shocks  
(a) Delamination; (b) Crack deflection

的断面形貌 SEM 照片,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  层状结构紧密堆积。对试样施加沿晶面方向的载荷,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  产生了分层现象(图 13(a)); 对试样施加垂直于晶面方向的载荷,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  诱导裂纹发生偏转(图 13(b)), 大幅度增加了裂纹扩展路径。同时, 从图 10(b)也可看出, C 组试样表现出韧性断裂特征。

### 3 结论

1) 采用 Ti/Si 物质的量比为 3 : 1.5 的钛粉和液态聚碳硅烷在 1200~1500 °C、无压条件下烧结得到不同物相含量的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷, 其中在 1400 °C 下烧结得到质量分数最高为 92.10% 的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷材料。

2) 在 1300 °C 空气条件下,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  含量越高, 其氧化速率常数越小, 氧化增重率越低, 抗氧化性能越优。抗氧化机制是高温下氧化生成的  $\text{TiO}_2$  阻止了氧的进一步扩散, 从而提高了材料的抗氧化性能。

3) 1300 °C 空气热震后材料抗弯强度均有下降, 但  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  含量高的材料的残余强度更大。经过 30 次热震后, 质量分数为 92.10% 的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷材料的残余强度仍有 120.18 MPa, 具有最佳的抗热震性能。

### 参考文献:

- [1] SU K, TIAN X K, LI S P, *et al.* Green synthesis, formation mechanism and oxidation of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  powder from bamboo charcoal, Ti and Si. *Ceramics International*, 2023, **49**(16): 26428.
- [2] SU X J, LIU G X, DAI B, *et al.* Ablation mechanisms of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  ceramic at 1600 °C in nitrogen plasma flame. *Ceramics International*, 2022, **48**(10): 14004.
- [3] 范晓孟, 殷小玮, 张立同, 等. 液硅渗透法制备  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  改性 C/C-SiC 复合材料. *复合材料学报*, 2012, **29**(1): 104.
- [4] XU Y L, SUN W, MIAO C M, *et al.* Ablation properties of C/C-UHTCs and their preparation by reactive infiltration of  $\text{K}_2\text{MeF}_6$  (Me = Zr, Ti) molten salt. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(11): 5405.
- [5] JEITSCHKO W, NOWOTNY H. Die kristallstruktur von  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -ein neuer komplexearbid-typ. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 1967, **98**(2): 329.
- [6] BARSOUM M W, FARBER L, EL-RAGHY T. Dislocations, kink bands, and room-temperature plasticity of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, **30**(7): 1727.
- [7] BARSOUM M W, RADOVIC M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Annual Review of Materials Research*, 2011, **41**(1): 195.
- [8] ZHU J Q, MEI B C, CHEN Y L. Synthesis of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  by spark plasma sintering (SPS) with the addition of aluminium. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, **18**(3): 700.
- [9] YANG J S, ZHANG X Y, WANG Z, *et al.* Fabrication of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  powders using  $\text{TiH}_2$  as the source of Ti. *Ceramics International*, 2012, **38**(4): 3509.
- [10] PANG W K, LOW I M, O'CONNOR B H, *et al.* Diffraction study on the thermal stability of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}/\text{TiSi}_2$  composites in vacuum. *AIP Conference Proceedings*, 2010, **1202**: 44.
- [11] OO Z, LOW I M, O'CONNOR B H. Dynamic study of the thermal stability of impure  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  in argon and air by neutron diffraction. *Physica B Condensed Matter*, 2006, **385**(1): 499.
- [12] SU K, TIAN X K, LI Z Z, *et al.* Oxidation behavior of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  powder synthesized by using biochar, Si and Ti. *Ceramics International*, 2023, **49**(3): 4863.
- [13] SUN Z M, YANG S L, HASHIMOTO H, *et al.*  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  powder synthesis from Ti/Si/TiC powder mixtures. *Ceramics International*, 2004, **30**(7): 1873.
- [14] ZOU Y, SUN Z M, TADA S J. Effect of Al addition on low-temperature synthesis of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  powder. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **461**(1): 579.
- [15] 支艳敏.  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  复合陶瓷的制备及其热稳定性的研究. 武汉: 华中科技大学硕士学位论文, 2016.
- [16] BARSOUM M W, EL-RAGHY T, OGBUJI L U J T. Oxidation of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  in air. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**(7): 2508.
- [17] FENG A, ORLING T, MUNIR Z A. Field-activated pressure-assisted combustion synthesis of polycrystalline  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . *Journal of Materials Research*, 1999, **14**(3): 925.