

引用格式: 曹永博, 张雨雷, 胡心怡, 等. 先驱体转化法制备 SiC/TiC 复合陶瓷及其 1600 °C 氧丙烷烧蚀行为[J]. 航空材料学报, 2026, 46(9): 97-106.

CAO Yongbo, ZHANG Yulei, HU Xinyi, et al. Preparation of SiC/TiC composite ceramics by precursor conversion method and their oxy-propane ablation behavior at 1600 °C [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2026, 46(9): 97-106.

先驱体转化法制备 SiC/TiC 复合陶瓷及其 1600 °C 氧丙烷烧蚀行为

曹永博^{1,2}, 张雨雷^{1,3*}, 胡心怡^{1,2}, 付艳芹¹, 李贺军³

(1. 河南省科学院 碳基复合材料研究院 河南省高性能碳纤维增强复合材料重点实验室, 郑州 450046; 2. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471000; 3. 西北工业大学 超高温结构复合材料重点实验室 陕西省碳/碳复合材料工程技术研究中心, 西安 710072)

摘要: 针对单一 SiC 陶瓷在极端环境下氧化膜易挥发、抗氧化/烧蚀性能不足的问题, 以聚硅氧烷为陶瓷先驱体, 乙酰丙酮钛($\text{TiO}(\text{acac})_2$)为改性剂, 采用先驱体转化法结合放电等离子烧结技术制备得到 SiC/TiC 复合陶瓷, 系统探究先驱体交联固化机制与高温裂解规律, 揭示 Ti 掺杂改性对复合陶瓷抗氧化/烧蚀的影响机制。结果表明, Ti 通过形成 Si—O—Ti 键促进先驱体交联, 使先驱体陶瓷产率高达 79%。当 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 添加量(质量分数, 下同)为 20%, 复合陶瓷中 TiC 含量增加至 19%, 烧结致密度显著提高。1600 °C 氧丙烷烧蚀测试显示, 20% 改性样品抗烧蚀性能大幅提升, 线烧蚀率与质量烧蚀率分别为 0.017 $\mu\text{m/s}$ 和 -0.140 mg/s。该复合陶瓷优异的抗烧蚀性能归因于 TiO_2 与 SiO_2 形成的连续复合氧化层, 抑制了 SiO_2 挥发与 O_2 的进一步扩散。

关键词: 先驱体转化法; 放电等离子烧结; SiC/TiC 复合陶瓷; 氧丙烷烧蚀

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2026.000073

CSTR: 32420.14.j.issn.1005-5053.2026.000073

中图分类号: V254.2; TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2026)09-0097-10

Preparation of SiC/TiC composite ceramics by precursor conversion method and their oxy-propane ablation behavior at 1600 °C

CAO Yongbo^{1,2}, ZHANG Yulei^{1,3*}, HU Xinyi^{1,2}, FU Yanqin¹, LI Hejun³

(1. Henan Key Laboratory of High Performance Carbon Fiber Reinforced Composites, Institute of Carbon Matrix Composites, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450046, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, Henan, China; 3. Shaanxi Engineering Research Center of Carbon/Carbon Composites, Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: To address the issues of volatile oxide scale and insufficient oxidation/ablation resistance of monolithic SiC ceramics in extreme environments, this study employs polysiloxane as a ceramic precursor and titanium acetylacetonate ($\text{TiO}(\text{acac})_2$) as a modifier. SiC/TiC composite ceramics are prepared via a precursor conversion method combined with spark plasma sintering. The cross-linking and curing mechanism of the precursor, as well as the high-temperature pyrolysis behavior, are systematically investigated, and the influence mechanism of Ti doping on the oxidation/ablation resistance of the composite ceramics is elucidated. The results show that Ti promotes precursor cross-linking through the formation of Si—O—Ti bonds, achieving a ceramic yield as high as 79.18%. When the $\text{TiO}(\text{acac})_2$ mass content reaches 20%, the TiC mass content in the composite increases to 19%, and the densification of the sintered ceramic is significantly improved. Oxy-propane ablation tests at 1600 °C demonstrate that the 20% modified sample exhibits greatly enhanced ablation resistance, with linear and mass ablation rates of 0.017 $\mu\text{m/s}$ and -0.140 mg/s,

respectively. This superior ablation resistance is attributed to the formation of a continuous composite oxide layer consisting of TiO_2 and SiO_2 , which suppresses the volatilization of SiO_2 and further oxygen diffusion.

Key words: polymer-derived ceramics; spark plasma sintering; SiC/TiC composite ceramics; oxy-propane ablation

随着航空发动机服役环境日趋恶劣,热防护材料需承受高温、气动冲刷、粒子撞击及氧化腐蚀等多重作用,其性能直接决定航空发动机的服役性能与稳定性^[1-3]。碳化硅(SiC)陶瓷因具有低密度(3.2 g/cm^3)和良好的高温抗氧化性、热化学稳定性与力学性能等,是航空发动机热结构部件极具发展前途的热结构材料^[4-6]。但随着发动机推重比的增加,其热端部件面临越来越严酷的极端服役环境考验,单一SiC的性能短板日益凸显。极端高温下其氧化产物 SiO_2 玻璃相易挥发或被气流冲刷流失,氧化层失去保护作用;同时高温强度保持性差,难以满足装备结构承载要求^[7-11]。因此,引入第二相改性SiC,优化其微观结构与高温性能,成为突破性能瓶颈的关键^[12-14]。

碳化钛(TiC)属于过渡金属碳化物,具有高强度、高硬度、高熔点、优异的化学稳定性以及良好的高温抗氧化性能,且TiC与SiC具有良好的热膨胀匹配性和相容性,是改性SiC陶瓷的常用材料^[15-18]。关于TiC改性SiC基复合材料的研究已取得较大进展。李少峰^[19]通过热压烧结制备SiC/TiC复合材料,当TiC添加量为9%时性能最优,断裂韧性为 $5.07 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,抗弯强度达552 MPa,且在1200 °C静态氧化条件下形成致密氧化层。韩凌锋等^[20]采用无压液相烧结制备SiC/TiC复合材料,当TiC体积分数为40%时综合性能最优:抗弯强度为429 MPa,断裂韧性为 $5.87 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为26 GPa。Ahmoye等^[21]采用无压烧结制备SiC/TiC复合材料,当TiC体积分数为5%时,硬度和断裂强度最高,分别为20 GPa和490 MPa,体积分数为10%时断裂韧性最高,为 $5.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

当前SiC/TiC复合陶瓷的制备方法主要为传统粉末烧结法和先驱体转化法。传统粉末烧结法工艺简单,但存在粉体混合不均、界面相容性差、晶粒易长大等问题,导致材料性能波动较大;先驱体转化法基于分子设计与陶瓷化转化,可实现元素原子级均匀混合,制备的材料性能更优异^[4, 22]。Zhang等^[23]采用单源先驱体法制备SiC/TiC纳米复合材料,并与ZrC复合后制备得到ZrC-SiC/TiC-NCs涂层,在2000 °C以上氧乙炔烧蚀过程中,Ti基氧化物与 SiO_2 形成的Zr-Ti-Si-O复合玻璃相可实

现氧化层缺陷自修复,其线性烧蚀率($1.00 \mu\text{m/s}$)远优于未掺Ti的涂层($2.13 \mu\text{m/s}$)。Lu等^[24]采用单源先驱体法结合放电等离子烧结制备(Ti, Zr, Ti)C/SiC陶瓷纳米复合材料,试样经过2200 °C空气等离子体烧蚀60 s后,线性烧蚀率低至 $-0.58 \mu\text{m/s}$,其烧蚀形成的(Ti, Zr, Ti) O_2 纳微米颗粒的钉扎效应提升氧化层黏度与稳定性,从而有效提高了复合材料的阻氧能力和抗冲蚀性能。

尽管先驱体转化法制备SiC/TiC复合陶瓷已取得重要进展,但仍面临先驱体成本高、合成条件苛刻、难以批量制备的问题,同时相关研究对模拟航空发动机服役环境下材料的失效行为缺乏系统认知。为此,本工作以聚硅氧烷为SiC先驱体、乙酰丙酮钛为Ti源改性剂,在空气中合成单源稳定的SiC/TiC先驱体,结合放电等离子烧结工艺制备得到SiC/TiC复合陶瓷,探究Ti掺杂改性对先驱体交联、高温裂解及其微观结构演化规律,通过氧丙烷烧蚀试验揭示其极端条件下的烧蚀行为与防护机制,为航空发动机用热防护材料开发提供理论支撑。

1 实验材料与方法

1.1 材料制备

在通风橱中,将聚硅氧烷先驱体(KH-PSO-1,中国科学院化学研究所,密度: $0.992 \sim 0.994 \text{ g/cm}^3$, 25 °C黏度: $70 \sim 120 \text{ MPa} \cdot \text{s}$)加入烧杯,置于90 °C油浴锅中搅拌。按质量分数分别为5%、10%、20%的比例,将乙酰丙酮钛($\text{TiO}(\text{acac})_2$,吉至生化科技有限公司)少量多次缓慢加入PSO中,持续搅拌3 h,制得均一稳定的先驱体溶液,分别命名为PT1、PT2、PT3。将先驱体溶液置于鼓风干燥箱中,90 °C恒温干燥24 h,使小分子溶剂挥发并发生初步交联,形成块状凝胶。研磨至粒径小于200目后,平铺于石墨纸盒中,置于管式炉内进行高温裂解。在高纯氩气气氛下,以5 °C/min升温至300 °C保温2 h继续交联固化,以5 °C/min升温至1000 °C保温2 h,实现初步陶瓷化。在相同氩气气氛下,升温至1300~1600 °C,保温2 h,随炉冷却后进行物相表征。采用放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)升温至1900 °C对热处理后的粉末

进行致密化烧结,制备得到直径 15 mm、厚度 3~5 mm 的 SiC/TiC 复合陶瓷块体,用于抗烧蚀性能测试与微观形貌表征。

1.2 材料微观结构表征与抗烧蚀性能测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, SHIMADZU-IRTracer)对试样进行红外光谱测试。通过分析红外光谱中的特征吸收峰的位置、强度和变化,探究 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 与 PSO 先驱体的交联固化机制及官能团的变化规律。采用固体核磁共振波谱仪(NMR, Bruker-AVANCENE0400)对样品 ^1H 和 ^{13}C 进行测试。采用热重分析仪(TG, STA449F5Jupiter)对样品进行热解行为分析,通过热重曲线分析先驱体的热解失重阶段、陶瓷产率及热解过程中的物理化学变化。采用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对不同温度热处理后的陶瓷粉末、SPS 烧结后的复合陶瓷块体及烧蚀后的样品进行物相组成分析,采用 GASS II 软件通过建立 Viogt 函数对 XRD 谱图进行精修,计算样品中各物相的质量占比和晶格常数。采用扫描电子显微镜(SEM, EVO10)对复合陶瓷块体、烧蚀后样品的表面微观形貌进行观察。同时,利用能谱仪(energy dispersive spectroscopy, EDS)对样品的微区进行元素组成和分布分析,结合微观形貌分析样品的结构特征和烧蚀行为。

采用氧丙烷高温烧蚀试验台对陶瓷块体进行抗烧蚀性能测试,模拟富氧、高速气流冲刷的极端烧蚀环境。烧蚀温度为 1600 °C,烧蚀时间为 120 s。烧蚀测试过程中,采用热电偶实时记录样品表面的温度变化,绘制烧蚀温度曲线。烧蚀测试完成后,称量样品烧蚀前后的质量(精度 0.001 mg)和厚度变化,计算质量烧蚀率和线烧蚀率,质量烧蚀率和线烧蚀率的计算公式如下:

$$R_m = \frac{\Delta m}{t} = \frac{m_0 - m_1}{t} \quad (1)$$

$$R_l = \frac{\Delta l}{t} = \frac{l_0 - l_1}{t} \quad (2)$$

式中: R_m 为质量烧蚀率, mg/s; m_0 和 m_1 , 分别为烧蚀前后样品的质量, mg; Δm 为烧蚀前后样品的质量差值, mg; R_l 为线性烧蚀率, $\mu\text{m}/\text{s}$; l_0 和 l_1 分别为烧蚀前后样品中心区域的厚度, μm ; Δl 为烧蚀前后样品的厚度差值, μm ; t 为烧蚀时间, s。

2 结果与分析

2.1 先驱体的合成

为了研究先驱体的合成机理,将 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 、

PSO 及改性后的 PSO 在 300 °C 固化后的样品进行傅里叶红外光谱表征,结果如图 1 所示。未改性的 PSO 先驱体的红外光谱中,位于 2970 cm^{-1} 和 2912 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 基团的伸缩振动,而 1409 cm^{-1} 和 1259 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 基团中的 $\text{C}-\text{H}$ 键的不对称变形振动和对称变形振动。同时位于 2160 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{Si}-\text{H}$ 键的伸缩振动,位于 899 cm^{-1} 和 877 cm^{-1} 处的吸收峰则对应于 $\text{Si}-\text{H}$ 的弯曲振动,除此之外,在 1103 cm^{-1} 和 1029 cm^{-1} 处观察到归属于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的伸缩振动吸收峰,位于 1598 cm^{-1} 处的吸收峰为不饱和 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰,在 759 cm^{-1} 处则观察到对应于 $\text{Si}-\text{C}$ 键的伸缩振动峰^[25-26]。但是, $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 改性后的先驱体的红外光谱中,各特征峰的强度与峰形均发生了显著变化。其中,固化前的先驱体 PT2 相较于未改性的 PSO, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 振动峰发生宽化,这是由于 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 与 PSO 成功交联形成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键导致的,并且由于成功交联引入乙酰丙酮配体, 1598 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰强度明显增强;固化后先驱体的 $\text{Si}-\text{H}$ 弯曲振动峰和伸缩振动峰的强度均显著降低,表明 $\text{Si}-\text{H}$ 键被大量消耗,该现象归因于改性先驱体中 $\text{Si}-\text{H}$ 键的硅氢加成反应。

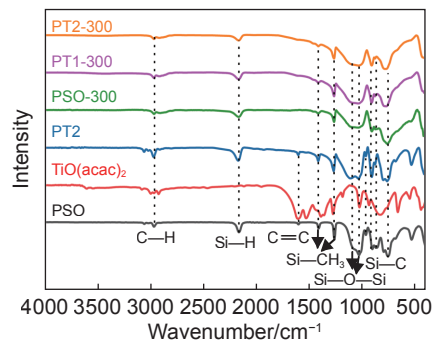


图 1 不同先驱体的 FT-IR 图

Fig. 1 FT-IR spectra of different precursors

为进一步明确 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 与 PSO 先驱体的交联固化机制,对 PT2 固化前以及 300 °C 固化后的样品进行 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 表征,结果如图 2 所示。从固化前的 ^1H NMR 谱图可以观察到归属于 PSO 支链上烯烃氢的特征峰,分别位于 5.46 ppm 和 6.66 ppm, ^{13}C NMR 谱图(图 2(b))可以观察到 PSO 支链上以及较弱的乙酰丙酮配体上碳的特征化学位移。PT2 固化后的 ^1H NMR 谱图(图 2(c))显示, 4.99 ppm 处和 6.11 ppm 处分别观察到归属于乙酰丙酮配体和 PSO 先驱体支链烯烃氢的特征化学

位移。这表明,经 300 ℃ 固化后, $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 与 PSO 先驱体的分子链发生结合,参与先驱体的交联反应。从图 2(d) 中 PT2 固化后的 ^{13}C NMR 谱图可以看出, 17.11 ppm 和 24.06 ppm 处乙酰丙酮配体上碳的特征化学位移强度稍微增强,这说明经 300 ℃ 固化后, $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 与 PSO 先驱体之间发生了进一步的交联, $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 通过 Ti—O 键与 PSO 分子链相连,成功将 Ti 元素接枝到先驱体分子结构中。综合 FT-IR 和 NMR 分析结果, $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 与

PSO 先驱体的交联反应路线如图 3 所示,在 90 ℃ 加热的条件下 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 发生不完全络合,释放乙酰丙酮配体,并且促进了 PSO 支链上的 Si—H 键发生断裂,之后发生硅氢加成反应,使 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 与 PSO 先驱体发生交联,随着固化温度升至 300 ℃,进一步发生硅氢加成反应,单源先驱体分子间主要通过 Si—O—Ti 键进行交联。此时,先驱体形成以 Si—O—Si 和 Si—O—Ti 为核心的三维网络,完成了先驱体的交联固化。

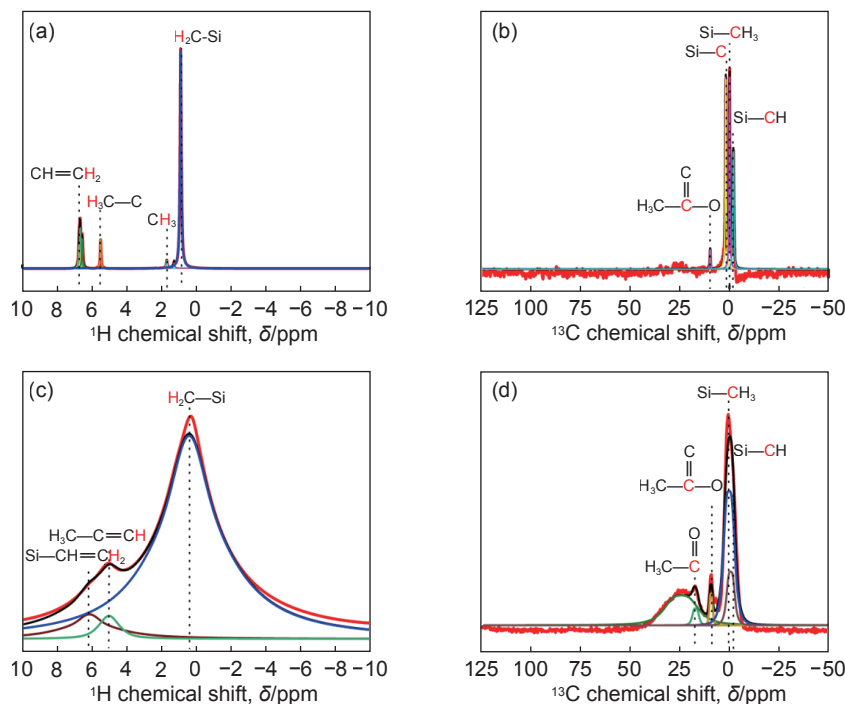


图 2 PT2 固化前的 ^1H 图谱(a)和 ^{13}C 图谱(b), PT2 300 ℃ 固化后的 ^1H (c)图谱和 ^{13}C 图谱(d)

Fig. 2 ^1H (a) and ^{13}C (b) NMR spectra of PT2 before curing, ^1H (c) and ^{13}C (d) NMR spectra of PT2 after curing at 300 ℃

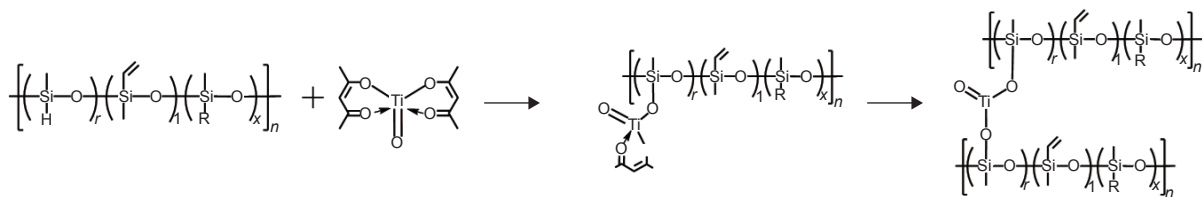


图 3 PSO 和 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 交联反应过程

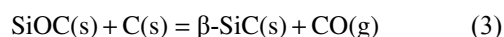
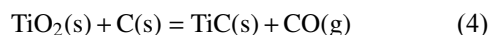
Fig. 3 Crosslinking process of PSO and $\text{TiO}(\text{acac})_2$

2.2 先驱体的高温裂解行为

以 PT2 为研究对象,通过 TG 分析其在室温~1500 ℃ 的裂解行为,热重曲线如图 4(a)所示,先驱体的裂解过程主要分为四个阶段。第一阶段(室温~400 ℃):先驱体发生轻微的失重,质量损失率 $\leq 1\%$ 。该阶段的质量损失主要来自有机溶剂的挥发,先驱体的分子结构未发生明显变化。第二阶段(400~800 ℃):质量损失率(17%)最显著的阶

段,该阶段温度升高,先驱体中不稳定的化学键(如 C—H、C—C 键)发生断裂,引发分子链解聚和重排;同时交联网络结构中的部分侧基小分子脱除,释放出 CO 、 CO_2 、 CH_4 等小分子气体,导致先驱体的质量迅速下降。第三阶段(800~1400 ℃):先驱体的质量损失率 $< 1\%$,该阶段中, Si—O—Si、Si—O—Ti 等骨架键保持稳定, Si、C、Ti、O 等元素发生重新排布,形成 Si—O—C 和 Ti—O—C 无定

形相;同时,部分有机碳发生石墨化转变,生成少量无定形碳。由于该阶段主要发生分子结构的重排和无定形相的形成,无小分子气体释放,因此质量损失率较低。结合不同温度裂解产物的 FT-IR 结果可以看出(图 4(b)),随着热处理温度的升高,裂解产物中 Si-H、C-H 以及 Si-CH₃ 的峰强度逐渐降低直至消失,最后仅剩 Si-O-Si、Si-O-Ti 和 Si-C 的峰,验证了 Si-O-C 和 Ti-O-C 无定形相的产生。第四阶段(1400~1500 °C):先驱体的质量损失率约 2%。该阶段温度超过 1400 °C, Si-O-C 和 Ti-O-C 无定形相发生碳热还原反应生成 CO 气体并释放,同时形成结晶态的 β -SiC 和 TiC 相,反应方程式如下:



随着碳热还原反应的进行, SiC 和 TiC 相的含量逐渐增加,标志着先驱体完成了从有机相到无机陶瓷相的转变, PT2 先驱体在 1500 °C 时的陶瓷产率为 79.18%。

2.3 物相和微观结构表征

2.3.1 相组成与演变

为探究先驱体高温裂解时的物相演变,将氩气氛下、不同温度的先驱体裂解产物进行 XRD 表征,探究热处理温度对复合陶瓷粉末物相组成的影响,如图 5 所示,可以看出不同含量 TiO(acac)₂ 改性 PSO 先驱体在 1000 °C 热处理后均为非晶相;当

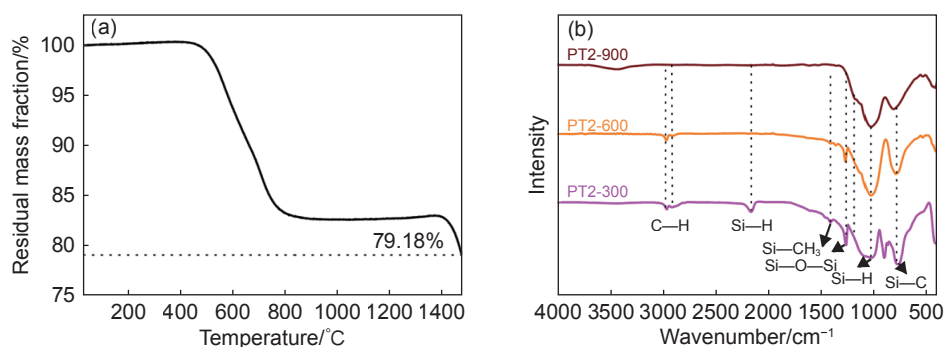


图 4 PT2 热重分析(a)和不同温度热处理后的 FT-IR(b)

Fig. 4 Thermogravimetric analysis (a) and FT-IR spectra of PT2 after heat treatment at different temperatures (b)

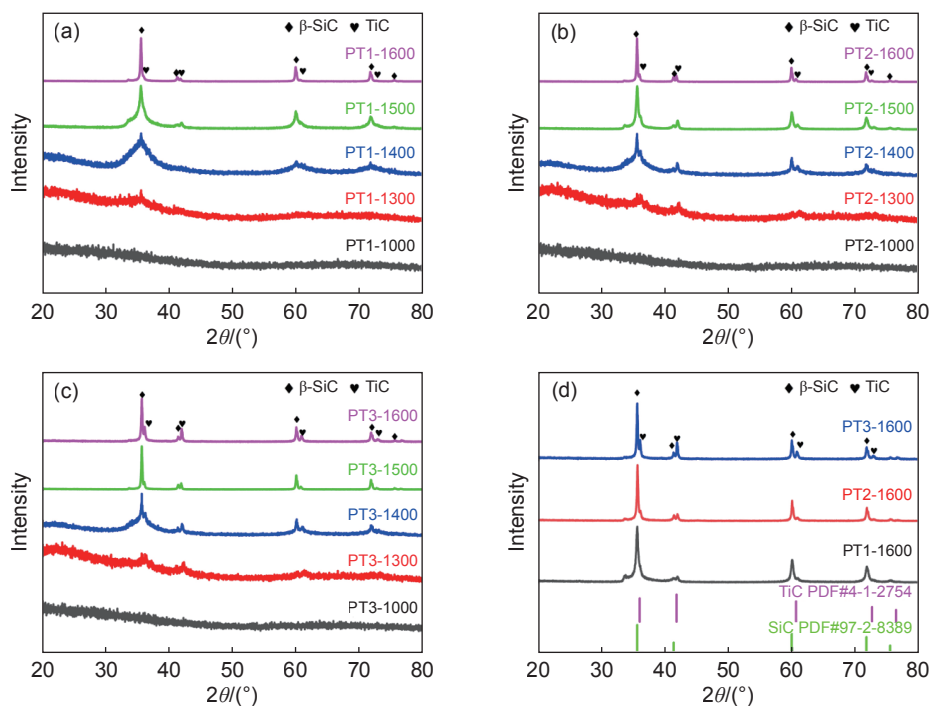


图 5 PT1(a)、PT2(b)、PT3(c)在不同温度下热处理后的 XRD 图谱和 1600 °C 热处理后的 XRD 图谱对比(d)

Fig. 5 PT1 (a), PT2 (b), and PT3 (c) after heat treatment at different temperatures and comparison of XRD patterns after heat-treatment at 1600 °C (d)

温度达到 1300 ℃ 时, $2\theta=35.6^\circ$ 处出现了 β -SiC(111) 晶面的衍射峰, 说明此时已开始发生碳热还原反应, 主要以反应式(3)为主。随着 Ti 含量的增多, $2\theta=41.3^\circ$ 和 59.9° 处还出现了对应于 β -SiC(200) 和 (220) 晶面的衍射峰。当温度为 1400 ℃ 时, β -SiC 的特征峰逐渐增强, 反应生成的 SiC 结晶相增多。当温度为 1500 ℃ 时, 出现了 TiC 相的衍射峰, 已发生反应式(4)的反应; 当温度继续升到 1600 ℃ 时, β -SiC 和 TiC 的峰形尖锐, 陶瓷相结晶程度提高, 此时碳热还原反应完全。通过对比 PT1-1600、PT2-1600 和 PT3-1600 的物相组成(图 5(d)) 发现, 三种复合陶瓷粉末的物相均由 β -SiC 和 TiC 组成, 说明引入 Ti 的先驱体均能充分发生碳热还原反应, 生成 SiC/TiC 复相陶瓷。采用 GASS II 软件对其 XRD 谱图进行精修得到各物相的质量占比、晶格常数(图 6), 并通过谢乐方程(Scherrer equation)计算得到各物相的平均晶粒尺寸(表 1)。随着改性先驱体中 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 添加量从 5% 增加至 20%, 陶瓷中 TiC 相的质量分数呈正相关增长, 从 4.4% 上升至 19%。这一结果表明, 改变 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 的添加量可实现 TiC 相含量的精准调控。此外, 随着 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 添加量的变化, SiC 的晶格常数在 0.436 nm 附近波动, 这是因为 Ti^{4+} 半径较小, 容易通过固溶进入 SiC 的晶格位点中, 导致 SiC 晶格发生变化。随着 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 添加量的增加, TiC 和

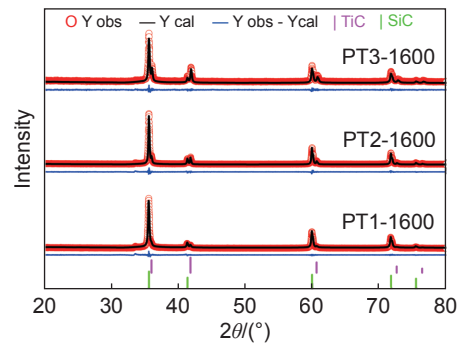


图 6 PT1、PT2、PT3 在 1600 ℃ 热处理后的 XRD Rietveld 图

Fig. 6 XRD Rietveld refinement patterns of PT1, PT2, and PT3 after heat treatment at 1600 ℃

SiC 的平均晶粒尺寸均发生缓慢增长, 其中 TiC 的晶粒尺寸从 7.75 nm 增大至 21.07 nm, SiC 的晶粒尺寸从 11.03 nm 增大至 25.12 nm, 这是由于先驱体转化法可以使金属元素以化学键形式接入有机分子链, 实现 Ti、Si、C 等元素在分子尺度的均匀分散, 并且能够有效抑制陶瓷晶粒的过度生长, 从根源消除局部组分富集的现象, 从而制备出纳米晶 SiC/TiC 复合陶瓷。

由上述物相演变规律可知, 当热处理温度达到 1600 ℃ 时, 碳热还原反应完全发生, TiO_2 被无定形碳还原为 TiC, 最终形成 SiC/TiC 复相。因此, 选择 1600 ℃ 作为制备 SiC/TiC 复合陶瓷粉末, 用于后续的 SPS 烧结。

表 1 PT1、PT2、PT3 在 1600 ℃ 热处理后的陶瓷质量分数、晶格参数和晶粒尺寸

Table 1 Ceramic mass fraction, lattice parameters, and grain size of PT1, PT2, and PT3 after heat treatment at 1600 ℃

Sample	Mass fraction/%		Lattice parameter/nm		Average grain size/nm	
	TiC	SiC	TiC	SiC	TiC	SiC
PT1-1600	4.4	95.6	4.3156	0.4363	7.75	11.03
PT2-1600	9.7	90.3	4.3287	0.4376	18.66	20.14
PT3-1600	19	81	4.3042	0.4358	21.07	25.12

2.3.2 SiC/TiC 复合陶瓷的微观形貌与元素分布

图 7 为 PT-1600、PT2-1600 和 PT3-1600 经过 SPS 烧结所得复合陶瓷(分别命名为 PT1-1900、PT2-1900、PT3-1900)的 SEM 照片及 EDS 图谱。从图 7 中可以看出, 随着 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 添加量的增加, 复合陶瓷的表面形貌趋于致密, 其中 PT1-1900 样品中存在明显的微小孔隙, 而当 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 添加量增加到 20% 时, 孔隙减少, 致密度显著提高。EDS 结果进一步显示, Si、C 和 Ti 三种元素在复合陶瓷中均匀分布, 无明显的元素偏聚现象, Ti 元素以 TiC 相的形式均匀分散在 SiC 基体中, 与 XRD

分析结果一致。这说明在高温烧结过程中, 原位生成的 TiC 纳米相可有效抑制 SiC 晶粒异常长大, 维持细小均匀的晶粒形貌, 减少气孔与微裂纹的萌生, 降低孔隙率, 从而提高陶瓷基体的致密度。这一结果充分体现了先驱体转化法的优势, 通过实现元素的原子级均匀混合, 成功促进 TiC 纳米相在 SiC 基体中的均匀分布, 有效避免了传统粉末烧结法中常见的组分偏聚问题, 从而赋予复合陶瓷良好的界面相容性和性能稳定性。

2.4 SiC/TiC 复合陶瓷的抗烧蚀性能

图 8 和图 9 分别为 PT1-1900、PT2-1900 和

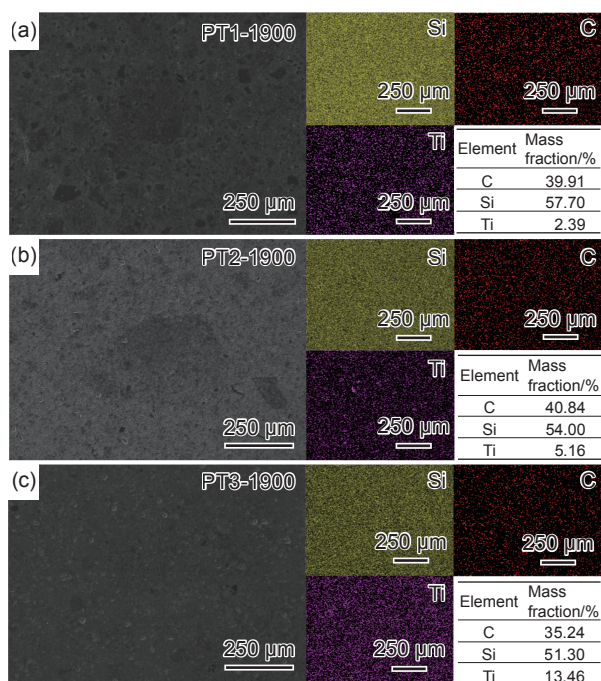


图7 PT1(a)、PT2(b)、PT3(c)在1900 °C下SPS烧结后的表面SEM照片及EDS图谱

Fig. 7 SEM images and EDS spectra of PT1 (a), PT2(b) and PT3 (c) after SPS at 1900 °C

PT3-1900 复合陶瓷 1600 °C 氧丙烷烧蚀 120 s 前后的宏观照片及其 XRD 图谱。XRD 图谱显示烧蚀后的复合陶瓷物相出现了 TiO_2 和 SiO_2 , 说明在 1600 °C 的烧蚀时, 复合陶瓷中的部分 TiC 相和 SiC 相发生了氧化, 生成了 TiO_2 和 SiO_2 , 并且随着 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 添加量的增加, TiO_2 的特征衍射峰强度呈显著增强趋势, 而 SiO_2 的特征衍射峰强度则呈现稍微减弱的趋势, 反应方程式如下:

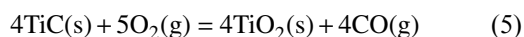
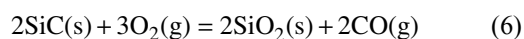


图 10(a) 为 PT1-1900、PT2-1900、PT3-1900 样品在 1600 °C 氧丙烷烧蚀过程中的温度变化曲线,

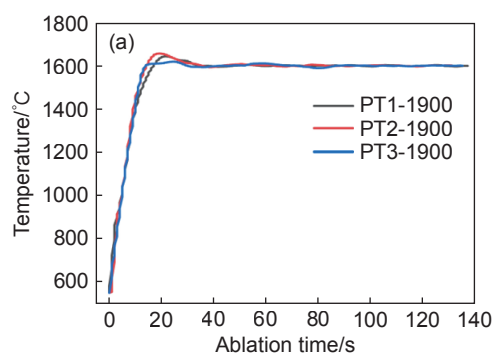


图 10 PT1-1900、PT2-1900、PT3-1900 的烧蚀温度响应曲线(a)和烧蚀率(b)

Fig. 10 Ablation temperature response curves (a) and ablation rate (b) of PT1-1900, PT2-1900, and PT3-1900

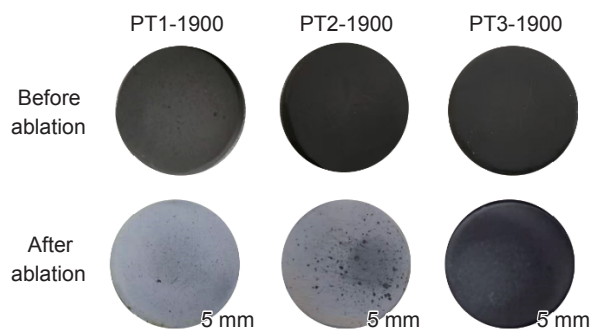


图 8 PT1-1900、PT2-1900、PT3-1900 烧蚀前后的宏观照片

Fig. 8 Macroscopic photos of PT1-1900, PT2-1900, and PT3-1900 before and after ablation

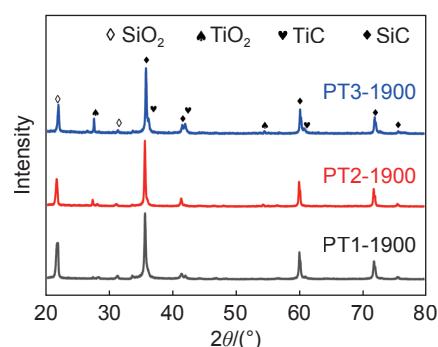
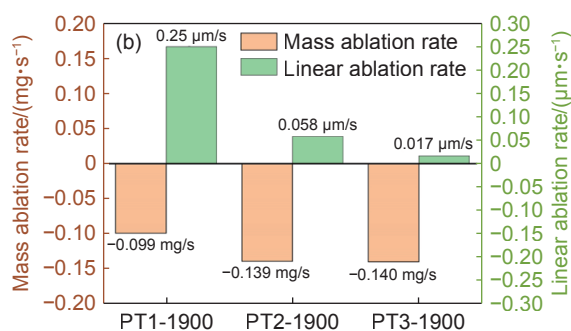


图 9 PT1-1900、PT2-1900、PT3-1900 的烧蚀后 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of PT1-1900, PT2-1900, and PT3-1900 after ablation

可以看出, 所有样品的表面温度均在烧蚀初期快速上升, 在烧蚀 20 s 左右达到温度峰值, 然后稳定在 1600 °C。图 10(b) 为 PT1-1900、PT2-1900、PT3-1900 复合陶瓷的线烧蚀率和质量烧蚀率, 可以看出, 随着样品中 TiC 质量占比的增加, 陶瓷在烧蚀过程中的质量烧蚀率(均大于 0)和线烧蚀率(均小于 0)都呈现逐渐降低的趋势, 说明样品质量增加和厚度减小的趋势降低。其中, PT3-1900 表现出最优的质量烧蚀率和线烧蚀率, 分别为 -0.140 mg/s 和 $0.017 \text{ } \mu\text{m/s}$ 。这是因为随着 TiC 含量的增加,



TiC 氧化生成的 TiO_2 熔点约为 $1840\text{ }^\circ\text{C}$ 高于烧蚀温度(约为 $1600\text{ }^\circ\text{C}$), 能够钉扎在 SiO_2 玻璃相中, 并与 SiO_2 形成致密的复合氧化层, 并且 TiO_2 形成连续骨架可抑制 SiO_2 的流动和挥发。

图 11 为 PT1-1900、PT2-1900、PT3-1900 复合陶瓷烧蚀后的 SEM 照片及 EDS 元素分布图。如图 11(a) 所示, PT1-1900 烧蚀后表面存在大量气泡和孔洞, 微观形貌粗糙且不平整, 这是因为 SiO_2 在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 下可以形成致密的氧化膜玻璃相, 但是在气流的冲刷下, 一方面 SiO_2 氧化膜的挥发速率增大、流动性增强, 另一方面, 部分内部氧化反应释放的 CO 、 CO_2 气体会冲破氧化膜, 进而形成坑洞, 加剧陶瓷的烧蚀失效, 并且 TiO_2 含量较

低, 以细小颗粒形式分布于 SiO_2 中, 未能形成连续骨架结构, 因而无法有效抑制 SiO_2 的挥发和抵抗气流冲刷。相比之下, 添加 10% $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 的 PT2-1900 烧蚀后表面的气泡数量显著减少, 尺寸明显减小, 表面趋于平整, SiO_2 膜层的开裂和破损程度大幅降低, 这是因为随着 Ti 含量的增多, 氧化产生的 TiO_2 颗粒逐渐长大, 开始在表面形成不连续的 TiO_2 骨架, SiO_2 填充于骨架中形成复合氧化层。添加 20% $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 的 PT3-1900 烧蚀后表面几乎无明显气泡或坑洞, 表面较为致密, TiO_2 呈连续的鱼鳞状覆盖在样品表面, 可有效抵御气流的冲刷并阻止 SiO_2 的挥发, 从而实现优异的抗烧蚀防护效果。

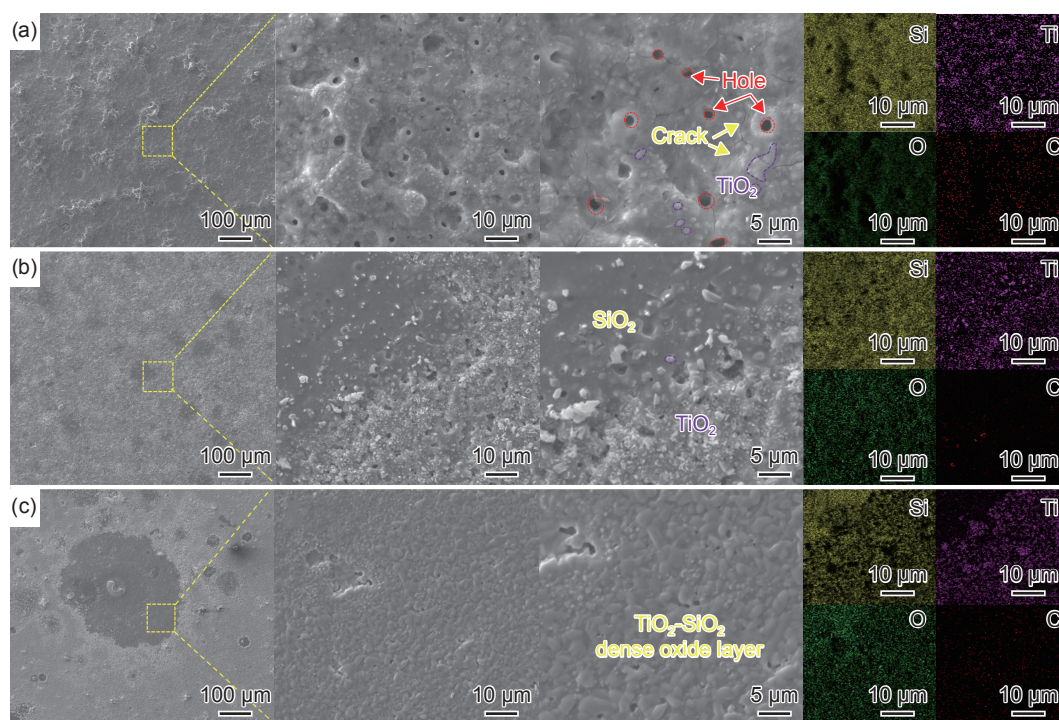


图 11 烧蚀后的 SEM 照片和 EDS 图谱 (a)PT1-1900; (b)PT2-1900; (c)PT3-1900

Fig. 11 SEM micrographs and EDS spectra after ablation (a) PT1-1900; (b) PT2-1900; (c) PT3-1900

3 结论

(1) 以低成本聚硅氧烷(PSO)和乙酰丙酮钛($\text{TiO}(\text{acac})_2$)为原料, 在空气环境下成功制备稳定的 SiC/TiC 陶瓷单源先驱体, 通过引入的 Ti 元素形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键显著促进了先驱体的交联固化, 并使其陶瓷产率提升至 79.18% 。

(2) 在裂解过程中, 物相从非晶态逐渐演变为 $\beta\text{-SiC}$ 与 TiC 纳米晶, Ti 元素分布均匀, 有效抑制了晶粒长大。当 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 添加量为 20% 时, 复合陶瓷中 TiC 含量增至 19% , 晶粒尺寸保持纳米

级, 实现了良好的微观结构均匀性。随着样品中 TiC 含量的增加, 复合陶瓷的致密度显著提高。

(3) TiC 的引入显著提高了复合陶瓷的抗烧蚀性能, 并且随着 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 添加量的增加, 复合陶瓷的线烧蚀率与质量烧蚀率均呈下降趋势。其中, 添加 20% 的样品表现最优, 其线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 $0.017\text{ }\mu\text{m/s}$ 和 -0.140 mg/s 。其优异的抗氧化防护机制在于 TiO_2 与 SiO_2 形成连续致密的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合氧化层, 可有效抵御气流的冲刷并阻止 SiO_2 的挥发, 从而实现对基体的有效防护, 大幅提升抗烧蚀性能。

参考文献:

- [1] Sciti D, Zili L, Reimer T, et al. A systematic approach for horizontal and vertical scale up of sintered ultra-high temperature ceramic matrix composites for aerospace-advances and perspectives[J]. *Composites Part B*, 2022, 234: 109709.
- [2] Feng G H, Zhang R X, Yao X Y, et al. A sol-gel strategy of constructing nanosized $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ encapsulated graphite flakes and its enhancement on the ablation property of carbon/carbon composites[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 204: 292-301.
- [3] 张雨雷, 付艳芹, 付前刚, 等. 纳米管/线多尺度强韧化 C/C 复合材料研究现状与展望[J]. *航空材料学报*, 2021, 41(3): 11-24.
- Zhang Y L, Fu Y Q, Fu Q G, et al. Research status and prospect on nanotube/nanowire multi-scale-reinforced C/C composites[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2021, 41(3): 11-24.
- [4] Wen Q B, Yu Z J, Riedel R. The fate and role of in situ formed carbon in polymer-derived ceramics[J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 109: 100623.
- [5] Liu G W, Zhang X Z, Yang J, et al. Recent advances in joining of SiC-based materials (monolithic SiC and SiC_f/SiC composites): joining processes, joint strength, and interfacial behavior[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, 8(1): 19-38.
- [6] 王海润, 郝自清, 刘刘, 等. SiC/SiC 陶瓷基复合材料面内剪切模量测试方法[J]. *航空材料学报*, 2025, 45(2): 91-101.
- Wang H R, Hao Z Q, Liu L, et al. In-plane shear mechanical properties of SiC/SiC ceramic matrix composites study of test methods[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2025, 45(2): 91-101.
- [7] Zheng G B, Sano H, Uchiyama Y. A carbon nanotube-enhanced SiC coating for the oxidation protection of C/C composite materials[J]. *Composites Part B*, 2011, 42(8): 2158-2162.
- [8] Dang X L, Zhao D L, Guo T, et al. Oxidation behaviors of carbon fiber reinforced multilayer $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ matrix composites[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(2): 354-364.
- [9] Chen G H, Zhang Y L, Zhang P F, et al. Improvement of SiC/PyC coating on mechanical and anti-oxidation properties through biomimetic laminated structure design[J]. *Corrosion Science*, 2022, 209: 110721.
- [10] Chen R C, Zhang J, Hou J Q, et al. Residual mechanical properties of bio-inspired carbon-based composites with multilayer toughened shell-pearl structure[J]. *Composites Part A*, 2025, 196: 108977.
- [11] Lv J S, Li W, Guo L X, et al. Functionally graded multi-component boride-SiC coating: a strategy for enhancing long-term ablation resistance above 2200 °C[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2026, 261: 274-282.
- [12] Katz-Demyanetz A, Popov V V J, Kovalevsky A, et al. Powder-bed additive manufacturing for aerospace application: techniques, metallic and metal/ceramic composite materials and trends[J]. *Manufacturing Review*, 2019, 6: 5.
- [13] Qi Y S, Xu J F, Fei Y H, et al. Preparation and friction properties of $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3/2\text{A50}$ co-continuous composites[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(22): 45189-45199.
- [14] Zhou L, Fu Q G, Hu D, et al. A dense $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si/SiC-Si}$ coating to protect carbon/carbon composites against oxidation at 1773 K and 1973 K[J]. *Corrosion Science*, 2021, 183: 109331.
- [15] Li W, Lv J S, Li J T, et al. Superior ablation resistance of C/C-HfC SiC composite sharp leading edges above 2500 °C prepared by precursor infiltration and pyrolysis[J]. *Journal of Materiomics*, 2025, 11(2): 100879.
- [16] Fan Q Q, Fu Y Q, Zhou F, et al. Tailoring the Hf/(Ti+Ta) ratio to achieve synergistic oxide-induced ablation resistance in C/C-(Hf, Ti, Ta) C-SiC composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2026, 46(8): 118145.
- [17] Hu D, Fu Q G, Liu T Y, et al. Structural design and ablation performance of $\text{ZrB}_2/\text{MoSi}_2$ laminated coating for SiC coated carbon/carbon composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(2): 212-219.
- [18] Baux A, Nouvian L, Arnaud K, et al. Synthesis and properties of multiscale porosity TiC-SiC ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(8): 2601-2616.
- [19] 李少峰. 碳化硅陶瓷复合材料的制备及抗氧化行为[J]. *陶瓷学报*, 2021, 42(6): 1018-1025.
- Li S F. Preparation and antioxidant behavior of silicon carbide ceramic composites[J]. *Journal of Ceramics*, 2021, 42(6): 1018-1025.
- [20] 韩凌峰, 赵义亮, 张翠萍, 等. TiC 含量对无压液相烧结 SiC-TiC 陶瓷复合材料结构和性能的影响[J]. *机械工程材料*, 2022, 46(10): 34-38.
- Han L F, Zhao Y L, Zhang C P, et al. Effect of TiC content on structure and properties of SiC-TiC ceramic composites by pressureless liquid phase sintering[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2022, 46(10): 34-38.
- [21] Ahmoye D, Bucevac D, Krstic V D. Mechanical properties of reaction sintered SiC-TiC composite[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(12): 14401-14407.
- [22] Li X, Zhang Y L, Fu Y Q, et al. From molecular precursor

- sors to ultra-high temperature ceramics: a novel synthesis of hafnium carbonitride nanoceramics[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 223: 11-21.
- [23] Zhang Y Y, Sun J, Guo L X, et al. Ablation resistant ZrC coating modified by polymer-derived SiC/TiC nanocomposites for ultra-high temperature application[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(1): 18-29.
- [24] Lu L, Wen Q B, Hu J R, et al. Single-source-precursor synthesis and air-plasma ablation behavior of (Ti, Zr, Hf)C/SiC ceramic nanocomposites at 2200 °C [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, 13(7): 1043-1059.
- [25] Zeng G, Xu P, Zeng C, et al. Synthesis and pyrolysis of single-source precursor for $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ -SiC ceramic with different SiC contents[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(16): 22967-22974.
- [26] Hojamberdiev M, Prasad R M, Fasel C, et al. Single-source-precursor synthesis of soft magnetic Fe_3Si - and Fe_3Si_3 -containing SiOC ceramic nanocomposites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(13/14): 2465-2472.

收稿日期: 2026-03-31; 录用日期: 2026-04-29

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFA0715803); 国家自然科学基金(52402113, 52293373); 河南省科技研发计划联合基金(235200810072)

通讯作者: 张雨雷(1980—), 男, 博士, 教授, 研究方向为碳/碳复合材料抗氧化/烧蚀, 联系地址: 陕西省西安市碑林区友谊西路西北工业大学友谊校区材料学院(710072), E-mail: zhangyulei@nwpu.edu.cn

(本文责编: 张 琴)