

# 多功能一体化 MAX 相改性连续纤维增韧陶瓷基复合材料的研究进展

党潇琳, 范晓孟, 殷小玮, 马昱昭, 马晓康

(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:** 连续纤维增韧陶瓷基复合材料(Ceramic Matrix Composites, CMCs)因其优异的性能在航空发动机、空天飞行器热防护系统、核能电站等领域具有广泛的应用前景。现阶段, CMCs 的应用已由单一结构承载向多功能一体化发展。MAX 相是一类能够发生塑性变形的三元层状陶瓷, 具有高导电、抗辐照和抗烧蚀等优异性能, 将其引入 CMCs 可实现强韧化与抗辐照/抗烧蚀/电磁屏蔽效能的协同提高, 满足多功能一体化 CMCs 的应用需求。本文综述了 MAX 相作为 CMCs 界面相和基体相的研究进展, 阐述了其设计机理, 并展望了 MAX 相在 CMCs 中的应用前景。

**关键词:** MAX 相; 连续纤维增韧陶瓷基复合材料; 多功能一体化; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Research Progress on Multi-functional Integration MAX Phases Modified Continuous Fiber-reinforced Ceramic Matrix Composites

DANG Xiao-Lin, FAN Xiao-Meng, YIN Xiao-Wei, MA Yu-Zhao, MA Xiao-Kang

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

**Abstract:** Ceramic matrix composites (CMCs) are promising candidates for application in aeroengine, aerospace aircraft thermal protection systems, nuclear power system, and other fields. At present, CMCs are developing from structural bearing materials to multi-functional composites. MAX phases are a group of layered ternary ceramics with excellent plastic deformation capacity, high electrical conductivity, good irradiation resistance and ablation resistance. Besides strengthening and toughening CMCs, the introducing MAX phases into CMCs can effectively improve the anti-irradiation, anti-ablation and electromagnetic interference shielding performance, meeting requirements of multi-functional CMCs. This paper reviewed the progress on MAX phases modified CMCs, design mechanism and application prospect.

**Key words:** MAX phases; ceramic matrix composites; multi-functional integration; review

连续纤维增韧陶瓷基复合材料(Ceramic Matrix Composites, CMCs)具有耐高温、低密度、高比强度、高比模量等优点, 可应用于航空发动机、空天飞行器热防护系统、飞机/高速列车刹车制动系统、核能

收稿日期: 2019-08-08; 收到修改稿日期: 2019-09-26

基金项目: 国家杰出青年科学基金(51725205); 国家自然科学基金(51702261, 51821091); 陕西省自然科学基金(2019JQ-634) National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (51725205); National Natural Science Foundation of China (51702261, 51821091); Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (2019JQ-634)

作者简介: 党潇琳(1996-), 女, 博士研究生。E-mail: dangxl@mail.nwpu.edu.cn  
DANG Xiao-Lin (1996-), female, PhD candidate. E-mail: dangxl@mail.nwpu.edu.cn

通讯作者: 范晓孟, 副教授。E-mail: fanxiaomeng@nwpu.edu.cn; 殷小玮, 教授。E-mail: yinxw@nwpu.edu.cn  
FAN Xiao-Meng, associate professor. E-mail: fanxiaomeng@nwpu.edu.cn;  
YIN Xiao-Wei, professor. E-mail: yinxw@nwpu.edu.cn

电站、空间探测以及光伏和电子等领域<sup>[1-5]</sup>。目前常见的 CMCs 主要有碳纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料(C/SiC)和碳化硅纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料(SiC/SiC)两种。CMCs 在性能调控方面具有明显的优势:可对其纤维/界面/基体的组分和微结构进行多尺度优化设计,实现材料强韧化与多功能性(抗辐照、抗烧蚀以及电磁屏蔽效能)的协同提升,有效提高其在耦合环境下的服役性能。

二十世纪 60 年代,奥地利维也纳大学 Nowotny 等<sup>[6]</sup>提出了三元过渡族金属碳化物或氮化物“H-phase”的概念。1996 年,美国德雷塞尔大学 Barsoum 团队<sup>[7]</sup>通过热压法成功制备出了块状  $Ti_3SiC_2$ , 随后将这类材料统称为  $M_{n+1}AX_n$  相,可简称为 MAX 相,其中 M 代表部分过渡族金属元素(如 Ti、V、Cr、Zr、Hf 等);A 为 III A 和 IV A 族及 Cd、P、S、Zn 等元素<sup>[8]</sup>;X 为 C 或 N 元素;通常情况下  $n$  取 1~3,  $M_2AX$ 、 $M_3AX_2$ 、 $M_4AX_3$  相可以分别简称为 211、312、413 相,同时,514、615 和 716 相的存在也已逐步被证实<sup>[9-10]</sup>。如图 1(a)所示,MAX 相具有特殊的层状结构,M 原子层和 A 原子层在  $c$  方向上交替堆垛,X 原子填充于 M 原子的八面体空隙中,相邻八面体之间共棱。MAX 相中同时存在着强 M-X 共价键以及弱 M-A 金属键,这种特殊的晶体结构使其既具有类似金属材料的高导电、高导热、高损伤

容限以及易于机械加工等特性,也具有陶瓷材料的高模量、耐高温、抗氧化等特性<sup>[11-12]</sup>。

基于 MAX 相的优异性能,国内外学者将其引入 CMCs 以满足多功能一体化的需求,其中 MAX 相既可作为界面相,也可作为基体相。本文将从 CMCs 多功能一体化的设计原理出发,对 MAX 相在 CMCs 中的研究现状进行概述,在阐明其重要作用的同时,对其未来发展趋势进行展望。

## 1 MAX 相界面

CMCs 的界面相主要为热解碳(Pyrolytic Carbon, PyC)、六方氮化硼(Hexagonal-BN, h-BN)以及  $(PyC/SiC)_n$ 、 $(BN/SiC)_n$  多界面层,这些界面相能够起到传递载荷、偏转裂纹和缓冲热应力的多重作用,对 CMCs 的力学性能至关重要<sup>[13]</sup>。然而,PyC 在中子辐照条件下会发生收缩-肿胀-无定型化的转变过程,h-BN 在辐照条件下则会经历快速嬗变而失效<sup>[14-15]</sup>,从而制约了 CMCs 作为核能包壳管材料的应用。针对以上问题,采用 MAX 相替代 PyC 和 h-BN 作为界面层,有望大幅提升 CMCs 在核能辐照环境下的使用寿命<sup>[16]</sup>。

MAX 相有着与 PyC 及 h-BN 相似的层状结构,同时具有高的  $c/a$  值和低的层间剪切应力,在外加应力作用下通常会出现滑移、屈曲、扭结等微区塑性变形(如图 1(b)所示)。故 MAX 相可作为弱界面层,能够有效偏转裂纹,消耗大量断裂能。同时,与 PyC 和 h-BN 相比,MAX 相具有更高的层间结合强度,能有效提高载荷传递效率。因此,MAX 相可看作“强”的弱界面,有助于实现 CMCs 强度和韧性的协同提高。

研究表明,MAX 相具有优异的抗辐照性能。MAX 相本身的辐照损伤容限很高,辐照条件下 MAX 相实现完全非晶化所需的辐照损伤要在 100 dpi 以上<sup>[18]</sup>,且在由相同元素组成的  $MAX(M_{n+1}AX_n)$  相中, $n$  值越大抗辐照诱导相变能力越强<sup>[19]</sup>。在低剂量 Au 离子辐照条件下,MAX 相的 Ti 原子和 Al 原子通过无序化混合共同占据阳离子位置,C 原子均匀占据阴离子位置,形成了同样是六方结构的  $\gamma-(Ti_3Al)C_2$  相。随着辐照剂量增加,引入缺陷(堆垛层错等)增多,材料发生相变,最终形成  $fcc-(Ti_3Al)C_2$  相(如图 2 所示)。在 fcc 阶段,晶体无序化过程缓慢,材料能够有效抵抗辐照过程的非晶化损伤<sup>[20]</sup>。因此,MAX 相是下一代核反应堆的候选材料之一,可以应用于核反应堆第一壁以及燃料包壳或涂层<sup>[21-22]</sup>。与此同时,采用 MAX 相替代 PyC 和 h-BN 作为界面相,可望在

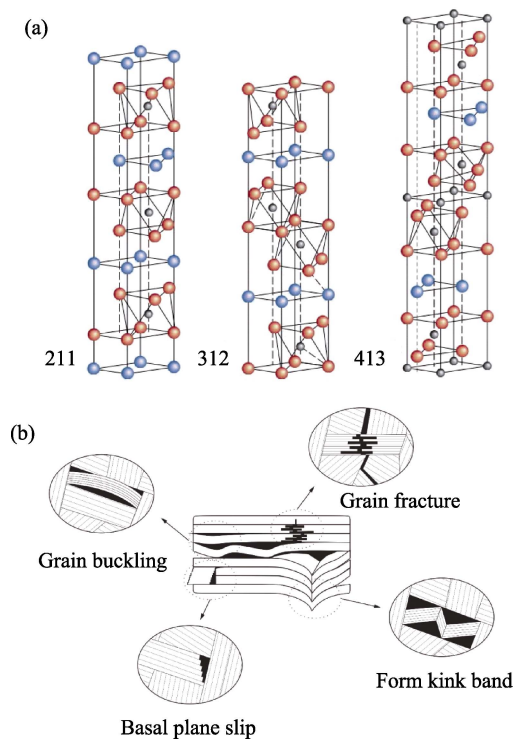


图 1 MAX 相的晶体结构(a)和 MAX 相的微区变形机制(b)<sup>[12,17]</sup>

Fig. 1 Crystal structure (a) and micro-deformation mechanisms (b) of MAX phases<sup>[12,17]</sup>

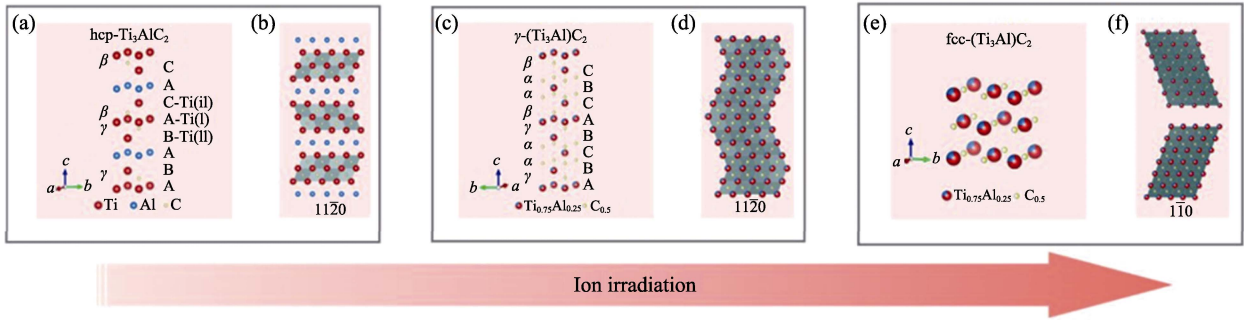


图 2  $Ti_3AlC_2$  材料辐照前后的原子结构及原子分布<sup>[20]</sup>

Fig. 2 Schematic of the atomic arrangements for  $Ti_3AlC_2$  before and after irradiation<sup>[20]</sup>

(a, b) Pristine of hcp- $Ti_3AlC_2$ ; (c, d)  $\gamma$ -( $Ti_3Al$ ) $C_2$ ; (e, f) fcc-( $Ti_3Al$ ) $C_2$

满足强韧化要求的同时, 有效改善当前 CMCs 的抗辐照性能, 实现强韧化与抗辐照性能的协同提高。

目前, 国内外已经开展了很多关于 MAX 相涂层制备的研究工作。法国里昂大学 Jacques 等<sup>[23-24]</sup>采用化学气相沉积方法实现了 MAX 相涂层的制备, 其制备过程中会伴随较多副产物的生成。德国埃尔兰根-纽伦堡大学 Filbert-Demut 等<sup>[25-26]</sup>通过电泳沉积(Electrophoresis Deposition, EPD)方法在 SCS-6 SiC 纤维上制备了厚度为 0.5  $\mu m$  到 5  $\mu m$  的  $Ti_3SiC_2$  界面相。韩国 KAERI 研究院 Lee 等<sup>[27-28]</sup>通过 EPD 方法在 Tyranno-SA3 SiC 纤维布上成功制备了  $Ti_3SiC_2$  界面相, 界面层主要分布在纤维束的表层纤维上。中国科学院宁波材料技术与工程研究所黄庆等<sup>[29]</sup>利用熔盐反应在碳纤维布表面生成了金属碳化物/MAX 相的复合界面层, 制备过程中熔体与纤维发生扩散反应, 制约了纤维承载性能的发挥。由此可见, 与 PyC 和 h-BN 相比, MAX 相界面层的制备工艺尚不成熟, 还需进一步优化才能实现工程化应用。

## 2 MAX 相基体

### 2.1 强韧化设计

强韧化设计是陶瓷基复合材料的核心问题之一,

可以通过纤维/界面/基体的匹配设计提高复合材料的强度和韧性。传统 SiC 陶瓷基体是脆性陶瓷相(韧性为 3~5  $MPa \cdot m^{1/2}$ ), 其损伤容限低, 缺乏有效的增韧机制, 制约了 CMCs 力学性能的进一步提升。与 SiC 相比, MAX 相韧性可达到 16  $MPa \cdot m^{1/2}$  以上<sup>[30]</sup>, 将其引入到 CMCs 中可有效改善基体的韧性。如图 3 所示, 当基体中只有脆性相存在时裂纹会直接贯穿基体; 引入 MAX 相后, 基体能够有效抑制裂纹的扩展, 损伤容限会大幅提高, 从而使得陶瓷基复合材料表现出更好的韧性。

2010 年, 西北工业大学殷小玮等<sup>[31-33]</sup>通过浆料浸渍结合液硅渗透工艺在陶瓷基复合材料中原位生成了 MAX 相基体, 成功将 MAX 相引入 CMCs 中。在此基础上, 发展了低温熔体渗透工艺, 采用 Al-Si 合金浸渗的方法实现了  $Ti_3Si(Al)C_2$  基体的生成。相比于液硅渗透, Al-Si 合金渗透可在 1300  $^{\circ}C$  下实现基体的致密化, 这种低的致密化温度成功拓展了此类工艺的应用范围, 实现了 MAX 相基体在 SiC 纤维或  $Al_2O_3$  纤维增韧 CMCs 中的制备<sup>[34-35]</sup>。其所制备的 C/SiC- $Ti_3Si(Al)C_2$  弯曲强度和断裂韧性可达到 556 MPa 和 21.6  $MPa \cdot m^{1/2}$ <sup>[36]</sup>, 实现了致密 CMCs 强度和韧性的协同提高。2011 年, 德国拜罗伊特大学 Lenz 等<sup>[37-38]</sup>将 TiC 粉和 Al 粉加入到酚醛树脂溶液中, 采用液硅渗透与先驱体浸渍裂解(Precursor

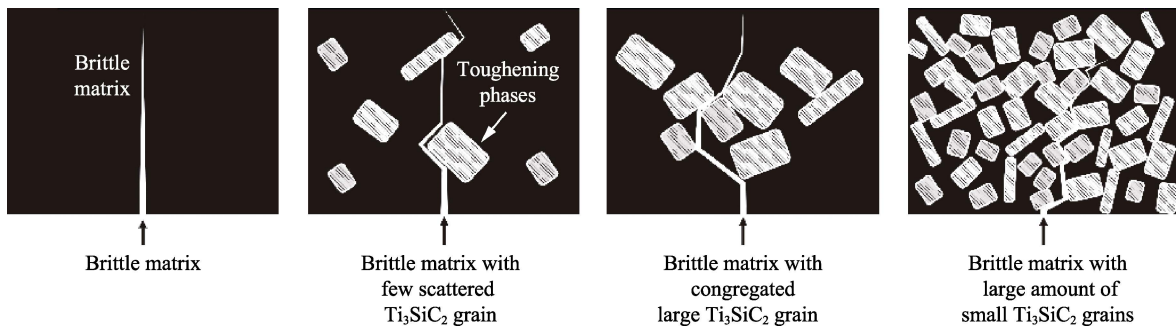


图 3 MAX 相增韧基体的裂纹扩展模型<sup>[17]</sup>

Fig. 3 Schematic of crack propagation in MAX phase-based matrices<sup>[17]</sup>

Infiltration and Pyrolysis, PIP)结合的方法制备了  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  改性 C/C-SiC 复合材料, 但未见其力学性能的报道。

美国德雷塞尔大学 Spencer 等<sup>[39]</sup>通过热压法将  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  粉、TiC 粉和 SiC 纤维混合后在 1500 °C 下制备了 SiC 纤维增韧  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  基复合材料。中国科学院宁波材料技术与工程研究所黄庆等<sup>[40]</sup>使用放电等离子烧结法制备了 SiC 纤维增韧  $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$  基复合材料。日本 NIMS 研究所 Guo 等<sup>[41-42]</sup>同样通过热压的方法制备了 SCS-6 SiC 纤维增韧  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  基复合材料。对于此类高温烧结的工艺, 在制备过程中 MAX 相易与 SiC 纤维反应, 限制了 CMCs 力学性能的进一步提升。

中国科学院上海硅酸盐研究所杨金山等<sup>[43-44]</sup>利用 PIP 工艺制备了  $\text{C}_f/\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-SiC}$  复合材料, 可在碳纤维束内形成 MAX 相基体。西北工业大学周万城等<sup>[45]</sup>通过 PIP 工艺将  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  引入到 SiC/SiC 纤维束间, 材料的抗弯强度由 217 MPa 提高到了 295 MPa。

## 2.2 强韧化与抗烧蚀性能协同

高超音速飞行器在大气中飞行时, 鼻锥和机翼前缘的温度可达 2000 °C 以上, 会经历严重的热冲击, 对于材料的结构承载性能和抗烧蚀性能都提出了严苛的要求。当温度超过 1700 °C 时, SiC 基体会发生主动氧化, 生成气相 SiO, 故基体不能起到对纤维的保护作用, 制约了 CMCs 在高温烧蚀环境下的应用。

研究表明, 高速氧乙炔焰气流烧蚀后,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  表面会形成双层氧化保护膜, 其线烧蚀率和质量烧蚀率比 W、TiC/W、ZrC/W 等一些常见的抗烧蚀材料都要低, 表现出了良好的抗烧蚀性能<sup>[46-48]</sup>。北京交通大学李世波等<sup>[49-50]</sup>在氧乙炔焰条件下研究了  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  的烧蚀行为, 并尝试通过引入 ZrC 来进一步提高其抗烧蚀性能。在此基础上, 西北工业大学范晓孟等<sup>[33]</sup>对于  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  改性 C/SiC 的烧蚀性能进行了研究, 强韧性  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-SiC}$  基体可抑制裂纹扩展, 能够有效缓解烧蚀过程中火焰对基体的剥蚀作用, 从而大幅提高 CMCs 的抗烧蚀性能。通过 MAX 相的引入实现了陶瓷基复合材料强韧化与抗烧蚀性能的协同。

$(\text{TC})_n\text{Al}_3\text{C}_2$  及  $(\text{TC})_n[\text{Al}(\text{Si})]_4\text{C}_3$  (其中 T 为 Zr 或 Hf,  $n=1, 2, 3, \dots$ ) 是一类新型层状过渡金属碳化物, 具有与 MAX 相相似的层状结构, 其晶体结构是  $\text{ZrC}_x$  或  $\text{HfC}_x$  和  $\text{Al}_3\text{C}_2$  或  $[\text{Al}(\text{Si})]_4\text{C}_3$  在  $c$  方向上交替堆垛。这类材料在高温烧蚀条件下会生成高熔点的  $\text{ZrO}_2$  或  $\text{HfO}_2$ , 在抗烧蚀领域更具应用潜力<sup>[51]</sup>。西北工业大学殷小玮等<sup>[52]</sup>制备了  $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$  改性 C/SiC 复合材料, 氧乙炔焰烧蚀后层状碳化物  $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$  残留

于烧蚀中心区表面, 作为骨架支撑结构同  $\text{ZrO}_2$  颗粒结合起来, 对高熔点 Al-Si-O 熔体起到钉扎作用, 使材料表现出了良好的抗烧蚀性能(如图 4 所示)。

## 2.3 强韧化与电磁屏蔽效能协同

电磁屏蔽材料广泛应用于航空航天飞行器、智能汽车通讯自动化设备、精密医用电子器械以及新型柔性电子设备等许多不同领域。随着各类电子仪器设备性能要求的逐步提高, 发展轻质、力学性能和电磁屏蔽效能协同提高的多功能一体化材料成为了研究的重点。

基于晶体中金属键的存在, MAX 相具有类似金属的高导电性和高介电损耗, 是一类性能优异的电磁屏蔽材料。以  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  为例, 室温下其电导率为  $4.5 \times 10^6 \text{ S/m}$ , 大约是金属 Ti 的两倍<sup>[12]</sup>。因而, 将高电导率 MAX 相引入到 CMCs 的基体中, 可有效提高其电磁屏蔽效能。对于 PIP 工艺制备的 SiC/SiC 而言,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  引入后电磁屏蔽效能由 17 dB 提高至 20 dB (X 波段)<sup>[45]</sup>。对于液硅渗透工艺制备的 C/SiC- $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  而言,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  引入后电磁屏蔽效能由 31 dB 提高至 41 dB (X 波段), 此时只有不到 0.01% 的入射电磁波透过材料<sup>[53]</sup>。当采用绝缘  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维作为增强体时, 所制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC-Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$  同样能满足电磁屏蔽效能大于 40 dB 的要求<sup>[35]</sup>。

图 5 总结了不同方法制备 SiC/SiC 复合材料的抗弯强度、断裂韧性和电磁屏蔽效能。与其他 SiC/SiC 相比,  $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$  改性 SiC/SiC 同时具有优异的力学性能和电磁屏蔽效能 ( $\sigma_f > 500 \text{ MPa}$ ,  $K_{\text{IC}} > 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,  $\text{EMI SE} > 40 \text{ dB}$ ), 这就表明通过高导电 MAX 相增韧基体的引入实现了 CMCs 强韧化和电磁屏蔽效能的协同提高。

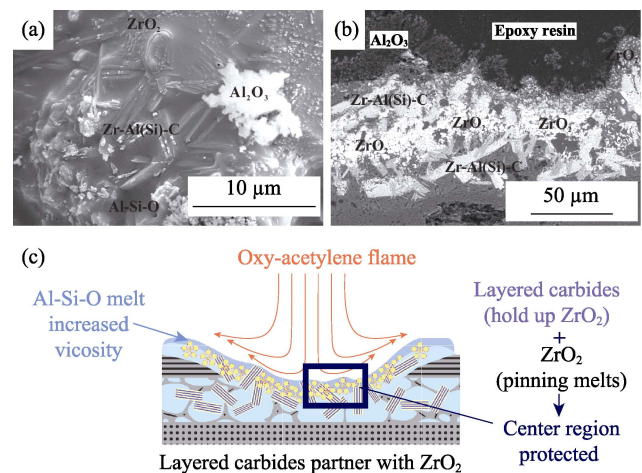


图 4 C/SiC- $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$  的烧蚀表面(a)、截面(b)和烧蚀机理示意图(c)<sup>[52]</sup>

Fig. 4 The ablation surface (a), cross section (b) and schematic of ablation mechanism (c) for C/SiC- $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$ <sup>[52]</sup>

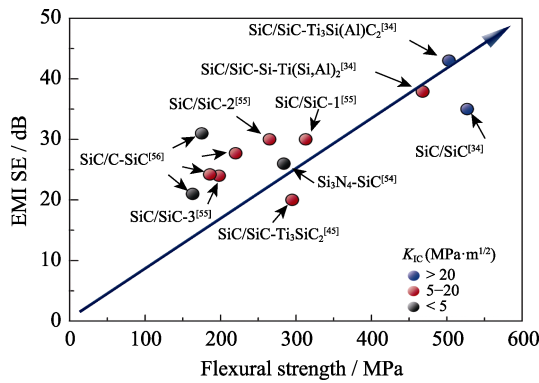


图 5 SiC/SiC 复合材料的抗弯强度、断裂韧性和电磁屏蔽效能<sup>[34,45,54-56]</sup>

Fig. 5 The flexural strength, fracture toughness and electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness of SiC/SiC-based composites<sup>[34,45,54-56]</sup>

### 3 总结与展望

陶瓷基复合材料的应用已由单一结构承载朝着多功能一体化方向发展, 通过对 CMCs 界面/基体进行改性, 将 MAX 相引入到 CMCs 中, 有助于在赋予材料良好力学性能的同时, 实现强韧化与抗辐照/抗烧蚀/电磁屏蔽效能的协同, 拓展其在核能防护、空天飞行器热防护以及电磁波屏蔽等方面的应用。随着对 MAX 相研究的不断深入, 一些新的 MAX 相陆续被发现, 将这些 MAX 相同 CMCs 结合起来有望进一步拓展 CMCs 的应用范围。另外, 由 MAX 相衍生出的二维 MXenes 在陶瓷基复合材料中的应用同样值得关注。

#### 参考文献:

- [1] YIN X W, CHENG L F, ZHANG L T, *et al.* Fibre-reinforced multifunctional SiC matrix composite materials. *Int. Mater. Rev.*, 2017, **62**(3): 117–172.
- [2] NASLAIN R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview. *Compos. Sci. Technol.*, 2004, **64**(2): 155–170.
- [3] KRENKEL W, BERNDT F. C/C–SiC composites for space applications and advanced friction systems. *Materials Science & Engineering A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing)*, 2005, **412**(1): 177–181.
- [4] MA Q S, LIU H T, PAN Y, *et al.* Research progress on the application of C/SiC composites in scramjet. *J. Inorg. Mater.*, 2013, **28**(3): 247–255.
- [5] 张立同. 纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料—模拟、表征与设计. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [6] NOWOTNY V. Strukturchemie einiger verbindungen der übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn. *Prog. Solid State Chem.*, 1971, **5**(71): 27–70.
- [7] BARSOUM M W, EI-RAGHY T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $Ti_3SiC_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(7): 1953–1956.

- [8] LI M, LI Y B, LUO K, *et al.*, Synthesis of novel MAX phase  $Ti_3ZnC_2$  via A-site-element-substitution approach. *J. Inorg. Mater.*, 2019, **34**(1): 60–64.
- [9] ZHANG J, LIU B, WANG J Y, *et al.* Low-temperature instability of  $Ti_2SnC$ : a combined transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and X-ray diffraction investigations. *J. Mater. Res.*, 2009, **24**(1): 39–49.
- [10] SUN Z M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *Int. Mater. Rev.*, 2013, **56**(3): 143–166.
- [11] BARSOUM M W, RADOVIC M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Ann. Rev. Mater. Res.*, 2011, **41**(1): 195–227.
- [12] BARSOUM M W, EI-RAGHY T. The MAX phases: unique new carbide and nitride materials. *Am. Sci.*, 2001, **89**(4): 334–343.
- [13] YANG C P, JIAO G Q, WANG B. Effects of interface properties on tensile strength of ceramic matrix composites. *J. Inorg. Mater.*, 2009, **24**(5): 919–923.
- [14] SNEAD L L, BURCHELL T D, KATOH Y. Swelling of nuclear graphite and high quality carbon fiber composite under very high irradiation temperature. *J. Nucl. Mater.*, 2008, **381**(1/2): 55–61.
- [15] KATOH Y, OZAWA K, SHIH C, *et al.* Continuous SiC fiber, CVI SiC matrix composites for nuclear applications: properties and irradiation effects. *J. Nucl. Mater.*, 2014, **448**(1/2/3): 448–476.
- [16] LI M, ZHOU X B, YANG H, *et al.* The critical issues of SiC materials for future nuclear systems. *Scripta Mater.*, 2018, **143**: 149–153.
- [17] MA Y Z, YIN X W, FAN X M, *et al.* Modification and toughening of 3D needled C/SiC composite by deformable MAX phase-based matrix. *Mat. Sci. Eng. A*, 2018, **712**: 397–405.
- [18] WHITTLE K R, BLACKFORD M G, AUGHTERSON R D, *et al.* Radiation tolerance of  $M_{n+1}AX_n$  phases,  $Ti_3AlC_2$  and  $Ti_3SiC_2$ . *Acta Mater.*, 2010, **58**(13): 4362–4368.
- [19] WANG C X, YANG T F, TRACY C L, *et al.* Role of the X and n factors in ion-irradiation induced phase transformations of  $M_{n+1}AX_n$  phases. *Acta Mater.*, 2018, **144**: 432–446.
- [20] WANG C X, YANG T F, TRACY C L, *et al.* Disorder in  $M_{n+1}AX_n$  phases at the atomic scale. *Nat. Commun.*, 2019, **10**(1): 622.
- [21] WANG C X, YANG T F, XIAO J R, *et al.* Irradiation-induced structural transitions in  $Ti_2AlC$ . *Acta Mater.*, 2015, **98**: 197–205.
- [22] WANG X H, ZHOU Y C. Layered machinable and electrically conductive  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3AlC_2$  ceramics: a review. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2010, **26**(5): 385–416.
- [23] FAKIH H, JACQUES S, DEZELLUS O, *et al.* Phase equilibria and reactive chemical vapor deposition (RCVD) of  $Ti_3SiC_2$ . *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2008, **29**(3): 239–246.
- [24] JACQUES S, FAKIH H, VIALA J C. Reactive chemical vapor deposition of  $Ti_3SiC_2$  with and without pressure pulses: effect on the ternary carbide texture. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(18): 5071–5077.
- [25] FILBERT-DEMUT I, TRAVITZKY N, MOTZ G, *et al.* Polymer derived ceramics reinforced with  $Ti_3SiC_2$  coated SiC fibers: a feasibility study. *Mater. Lett.*, 2015, **145**: 229–231.
- [26] FILBERT-DEMUT I, BEI G, HÖSCHEN T, *et al.* Influence of  $Ti_3SiC_2$  fiber coating on interface and matrix cracking in an SiC fiber-reinforced polymer-derived ceramic. *Adv. Eng. Mater.*, 2015, **17**(8): 1142–1148.
- [27] LEE H G, KIM D, JEONG Y S, *et al.* Formation of  $Ti_3SiC_2$  interphase of SiC fiber by electrophoretic deposition method. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2016, **53**(1): 87–92.
- [28] LEE H G, KIM D, PARK J Y, *et al.* Formation of  $Ti_3SiC_2$  interphase coating on  $SiC_f/SiC$  composite by electrophoretic deposition.

- Inter. J. Appl. Ceram. Tec.*, 2017, **15**(3): 602–610.
- [29] LI M, WANG K, WANG J, *et al.* Preparation of TiC/Ti<sub>2</sub>AlC coating on carbon fiber and investigation of the oxidation resistance properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, **101**(11): 5269–5280.
- [30] GILBERT C J, BLOYER D R, BARSOUM M W, *et al.* Fatigue-crack growth and fracture properties of coarse and fine-grained Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *Scripta Mater.*, 2000, **42**(8): 761–767.
- [31] YIN X W, HE S S, ZHANG L T, *et al.* Fabrication and characterization of a carbon fibre reinforced carbon-silicon carbide-titanium silicon carbide hybrid matrix composite. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 2010, **527**(3): 835–841.
- [32] LU C Y, YIN X W, LI X M. A novel *in-situ* synthesis route of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-SiC composite by liquid silicon infiltration. *J. Inorg. Mater.*, 2010, **25**(9): 1003–1008.
- [33] FAN X M, YIN X W, WANG L, *et al.* Processing, microstructure and ablation behavior of C/SiC-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> composites fabricated by liquid silicon infiltration. *Corros. Sci.*, 2013, **74**: 98–105.
- [34] MA X K, YIN X W, FAN X M, *et al.* Microstructure and properties of dense Tyranno-ZMI SiC/SiC containing Ti<sub>3</sub>Si(Al)C<sub>2</sub> with plastic deformation toughening mechanism. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38**(4): 1069–1078.
- [35] DONG N, CHEN L Q, YIN X W, *et al.* Fabrication and electromagnetic interference shielding effectiveness of Ti<sub>3</sub>Si(Al)C<sub>2</sub> modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC composites. *Ceram. Int.*, 2016, **42**(8): 9448–9454.
- [36] FAN X M, YIN X W, CHEN L Q, *et al.* Mechanical behavior and electromagnetic interference shielding properties of C/SiC-Ti<sub>3</sub>Si(Al)C<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, **99**(5): 1717–1724.
- [37] LENZ F, KRENKEL W. Fabrication of fiber composites with a MAX phase matrix by reactive melt infiltration. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2011, **18**(20): 202030.
- [38] LENZ F, KRENKEL W. Carbon fiber reinforced ceramics based on reactive melt infiltration processes. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2012, **49**(4): 287–294.
- [39] SPENCER C B, CORDOBA J M, OBANDO N H, *et al.* The reactivity of Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> with SiC fibers and powders up to temperatures of 1550 °C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**(6): 1737–1743.
- [40] ZHANG J W, HU C F, WANG Y G, *et al.* Interfacial reactions between polymer derived SiC fiber and Ti<sub>3</sub>Si(Al)C<sub>2</sub>. *Key Eng. Mater.*, 2013, **544**: 238–244.
- [41] GUO S Q, HU C F, GAO H, *et al.* SiC(SCS-6) fiber-reinforced Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> matrix composites: interfacial characterization and mechanical behavior. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, **35**(5): 1375–1384.
- [42] GUO S Q. Improvement of mechanical properties of SiC(SCS-6) fibre-reinforced Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> matrix composites with Ti barrier layer. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, **36**(6): 1349–1358.
- [43] YANG J S, DONG S M, XU C Y. Mechanical response and microstructure of 2D carbon fiber reinforced ceramic matrix composites with SiC and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> fillers. *Ceram. Int.*, 2016, **42**(2): 3019–3027.
- [44] YANG J S, DONG S M, HE P, *et al.* Fabrication and properties of C<sub>f</sub>/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-SiC composites using Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> as inert filler. *Key Eng. Mater.*, 2012, **512–515**: 681–684.
- [45] MU Y, ZHOU W C, WAN F, *et al.* High-temperature dielectric and electromagnetic interference shielding properties of SiC<sub>f</sub>/SiC composites using Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> as inert filler. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, **77**: 195–203.
- [46] SONG G M, LI S B, ZHAO C X, *et al.* Ultra-high temperature ablation behavior of Ti<sub>2</sub>AlC ceramics under an oxyacetylene flame. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, **31**(5): 855–862.
- [47] SHEN X T, LI K Z, LI H J, *et al.* Microstructure and ablation properties of zirconium carbide doped carbon/carbon composites. *Carbon*, 2010, **48**(2): 344–351.
- [48] SONG G M, WANG Y J, ZHOU Y. Elevated temperature ablation resistance and thermophysical properties of tungsten matrix composites reinforced with ZrC particles. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**(19): 4625–4631.
- [49] HU S J, LI S B, LI H L, *et al.* Oxyacetylene torch testing and microstructural characterization of a Cr<sub>2</sub>AlC ceramic. *J. Alloys Compd.*, 2018, **740**: 77–81.
- [50] LI H L, LI S B, ZHANG L Q, *et al.* Synthesis and ultra-high temperature ablation behavior of a ZrC/Cr<sub>2</sub>AlC composite. *Ceram. Int.*, 2016, **42**(5): 5686–5692.
- [51] ZHOU Y C, HE L F, LIN Z J, *et al.* Synthesis and structure-property relationships of a new family of layered carbides in Zr-Al(Si)-C and Hf-Al(Si)-C systems. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, **33**(15/16): 2831–2865.
- [52] MA Y Z, YIN X W, FAN X M, *et al.* Ablation behavior of Zr-Al(Si)-C layered carbides modified 3D needled C/SiC composites. *Adv. Eng. Mater.*, 2019, **21**(6): 1800936.
- [53] FAN X M, YIN X W, CAI Y Z, *et al.* Mechanical and electromagnetic interference shielding behavior of C/SiC composite containing Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *Adv. Eng. Mater.*, 2018, **20**(2): 1700590.
- [54] LI X M, ZHANG L T, YIN X W, *et al.* Effect of chemical vapor infiltration of SiC on the mechanical and electromagnetic properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC ceramic. *Scripta Mater.*, 2010, **63**(6): 657–660.
- [55] MU Y, ZHOU W C, WANG C, *et al.* Mechanical and electromagnetic shielding properties of SiC<sub>f</sub>/SiC composites fabricated by combined CVI and PIP process. *Ceram. Int.*, 2014, **40**(7): 10037–10041.
- [56] WANG H Y, ZHU D M, MU Y, *et al.* Effect of SiC/C preform densities on the mechanical and electromagnetic interference shielding properties of dual matrix SiC/C-SiC composites. *Ceram. Int.*, 2015, **41**(10): 14094–14100.