

# Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷材料的研究进展

张 健<sup>1</sup>, 蒋进明<sup>2</sup>, 周永刚<sup>1</sup>, 罗 琪<sup>1</sup>, 路 平<sup>1</sup>, 史常香<sup>1</sup>

(1. 中国酒泉卫星发射中心, 甘肃 兰州 732750)

(2. 中国人民解放军空军工程大学, 陕西 西安 710051)

**摘 要:** 超高温陶瓷具有能够在超高温环境下 (>2000 °C) 以及反应气氛中 (例如原子氧、等离子体环境) 保持物理和化学稳定性的独特优势, 因而在高速飞行器热防护系统以及火箭发动机的热端部件等领域中应用潜力极大。近年来, 作为新兴的一类超高温材料, Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷凭借其在已知物质中最高熔点以及优异的抗氧化、耐烧蚀潜质, 引起了研究人员的关注, 已成为超高温陶瓷领域的新热门。本文以现有的公开报道为依据, 全面综述了国内外 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷的组成结构、制备方法、本征性能和高温氧化烧蚀性能等的研究进展。重点阐述了材料体系在制备和性能研究方面取得的相关进展, 总结了现有研究的不足, 并展望了未来的研究趋势, 旨在为 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷的理论、实验和应用研究提供有益的参考。

**关键词:** 超高温陶瓷; Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1); 制备方法; 本征性能; 氧化烧蚀性能

中图分类号: TQ174.75+8.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)02-0752-13

超高温陶瓷是指能够在超高温环境下 (>2000 °C) 以及反应气氛中 (例如原子氧、等离子体环境) 保持物理和化学稳定性的陶瓷材料<sup>[1]</sup>, 包括难熔的过渡金属碳化物、硼化物、氮化物, 是新型空间飞行器及其运载工具、战略导弹的关键特种材料。主要用于高速飞行器的热防护系统, 以及新一代火箭发动机喉衬等热端部件<sup>[2-4]</sup>。

随着超高温陶瓷研究的广泛开展, 研究人员发现在众多的材料体系中, 熔点最高的当属碳化钨 (Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1))超高温陶瓷体系<sup>[5,6]</sup>。根据 Ta 原子在 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 分子式中的占比(x)的变化, 这类材料囊括了 3 种不同的子体系, 即当 x=0 时为碳化钨 (HfC) 二元陶瓷、当 x=1 时为碳化钽 (TaC) 二元陶瓷, 以及当 0<x<1 时为 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷。其中, TaC 熔点约为 3880 °C<sup>[7-9]</sup>, 具有较强的金属特性, 被认为是唯一可能在 >3000 °C 高温环境下服役的材料<sup>[10]</sup>。HfC 是二元陶瓷体系中熔点最高的材料, 熔点高达 3950 °C<sup>[11]</sup>, 并且其氧化产物二氧化钨 (HfO<sub>2</sub>) 的熔点也高达 2800 °C, 即便在超高温服役环境下也具备形成稳定氧化保护层的潜质, 这使得 HfC 具备了较优的抗氧化能力。Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷则不仅表现出更高的熔点, 还有望兼具 TaC 和 HfC 陶瓷的优点, 具备杰出的耐超高温抗氧化冲蚀能力, 是下一代热结构材料新的候选者<sup>[12-14]</sup>。但是, 针对

Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷尤其是 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷的研究目前还处于前期阶段, 在材料的制备工艺开发、基本组成结构研究以及应用性能评估等方面还不如常见的 ZrB<sub>2</sub>、ZrC、HfB<sub>2</sub> 等体系成熟, 仍需进一步拓展研究。

本文根据近年来国内外的相关研究报导, 对 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷的研究进展进行综述, 在明晰 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷的性能优势及制备难点基础上, 对有限的与 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷性能相关的报道进行总结、梳理, 以期对 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷的理论、实验和应用研究提供有益的指导。

## 1 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷的基本组成与结构

Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷的性能由自身的组成和微观结构决定。从材料组成来看, Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷包括 TaC、HfC 两种二元陶瓷以及一系列的 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷, 而理想的 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷实质上又是 TaC 和 HfC 形成的单相固溶体。

### 1.1 TaC 陶瓷的基本组成与结构

TaC 是典型的 NaCl 型面心立方结构晶体, Ta 原子占据面心立方格点, C 原子则位于其中的八面体间隙中, 图 1 是晶体结构示意图。

收稿日期: 2021-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51802349); 陕西省自然科学基金 (2020JQ-472)

作者简介: 张 健, 男, 1991 年生, 博士, 中国酒泉卫星发射中心, 甘肃 兰州 732750, 电话: 0937-2460351, E-mail: zhangj@ceshigo.com

TaC 晶体中密排面{111}上原子的理想堆垛顺序为  $A\gamma BaC\beta A\gamma BaC\beta A\gamma$ , 其中 ABC 代表着 Ta 原子,  $\alpha\beta\gamma$  代表相对应的八面体间隙中的 C 原子。与大多数过渡金属碳化物类似, 由于存在 C 空位, 其组分式常写为  $TaC_x$  ( $x$  是 C 原子与 Ta 原子的摩尔比),  $x$  的值在 0.74~0.99 之间, 其中  $TaC_{0.89}$  的熔点为最高 3983 °C。TaC 中存在大量晶格电子, 使 TaC 具有了一定的金属键<sup>[10,15]</sup>。同时, C-2p 和 Ta-5d 轨道的相互作用, 使其获得了强的共价键键合, 而 Ta 原子与 C 原子之间发生的电荷转移又使其具有一定的离子键, 故而 TaC 中包含了金属键、离子键和化合键 3 种不同形式的化学键<sup>[16]</sup>。

### 1.2 HfC 陶瓷的基本组成与结构

HfC 的晶体结构与 TaC 相同, 体积小的 C 原子不能完全填充 Hf 原子围成的格点结构, 其化学组分式常写为  $HfC_x$  ( $x$  是 C 原子与 Hf 原子的摩尔比),  $x$  的值在 0.60~0.99 之间, 其中  $HfC_{0.94}$  的熔点为最高 3928 °C, 是已知的二元陶瓷中熔点最高的材料<sup>[17]</sup>。

### 1.3 $Ta_xHf_{1-x}C$ 三元陶瓷的基本组成与结构

由于 TaC 和 HfC 具有极其相似的晶体学特性, 这使得 TaC 和 HfC 晶格中的 Ta、Hf 原子可以相互置换形成固溶体<sup>[18]</sup>。根据图 2a 所示的 TaC-HfC 固溶相图信息<sup>[19]</sup>, 当温度超过 887 °C 以后 TaC 和 HfC 理论上能够实现无限互溶, 形成任意组分的  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷。另外, 研究人员还估算了不同固溶比  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的熔点<sup>[20]</sup>, 如图 2b 所示,  $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$  连续单相固溶体可望成为已知物质中熔点最高的材料。

迄今为止, 关于  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的晶体结构还存在一定的争议, 可见的公开报道大致分为两类: 第一类是以材料制备实验为基础, 通过 XRD 等表征手段对制备的  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷进行晶体结构分析, 并简单计算出相应材料体系的晶格参数。这一类报道多认为  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷仍能保持与 TaC、HfC 相似的面心立

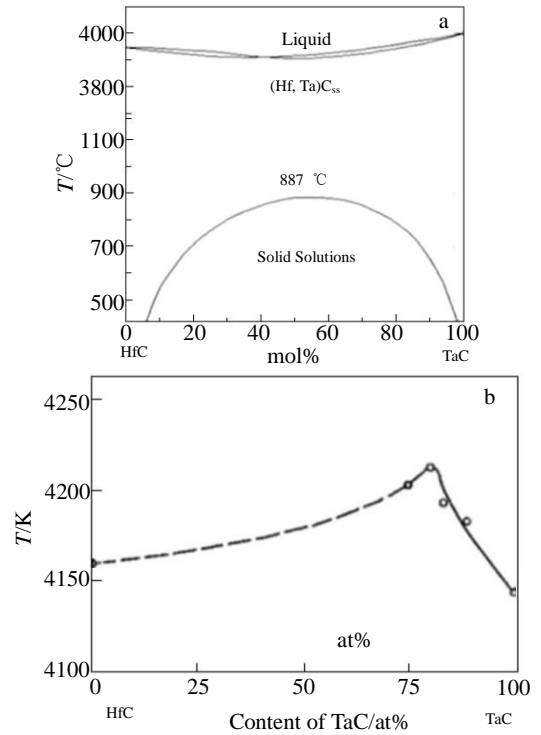


图 2  $TaC-HfC$  固溶相图及  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷熔点变化曲线  
Fig.2 Solid solution phase diagram of TaC-HfC (a) and melting point variation curve of  $Ta_xHf_{1-x}C$  ternary ceramics (b)<sup>[19,20]</sup>

方结构, 仅晶胞参数发生变化。例如, 美国 Florida 大学的 Zhang 等<sup>[21]</sup>对制备的  $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 、 $Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$  和  $Ta_{0.2}Hf_{0.8}C$  等一系列样品进行了系统的 XRD 分析, 计算结果显示  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的晶体结构为面心立方结构, 且晶格常数随材料组分的变化规律基本服从 Vegard 定律。伊朗科技大学的 Farzin 等<sup>[22]</sup>以及俄罗斯科技大学的 Patsera 等<sup>[13]</sup>则依据 XRD 峰位信息对各自制备的  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷进行了晶体结构的判定和晶格参数的估算。

第二类是采用软件模拟和理论计算的方法, 在假设  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷充分固溶的前提下, 对晶体结构进行推演, 构建出最概然晶胞模型并估算晶格参数。这类报道认为  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的晶体结构不再是面心立方结构, 而是随着固溶过程的进行发生了相应的改变。例如, 美国的 Thompson 等<sup>[23]</sup>采用软件模拟和理论计算的方法对一系列  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的晶体结构进行了较为详细的研究。图 3 为 Thompson 等<sup>[23]</sup>采用基于基因遗传算法软件 USPEX 构建的不同组分  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的晶胞模型, 可以看到, 当 Ta、Hf 原子发生置换形成  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷后, 晶胞结构会随组分的不同而发生变化, 不再保持与 TaC、HfC 二元陶瓷相类似的面心立方结构, 并且相应的晶格参数计算结果显示, 固溶度较大的  $Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$  和  $Ta_{0.33}Hf_{0.67}C$  体系晶格常数出现了指数

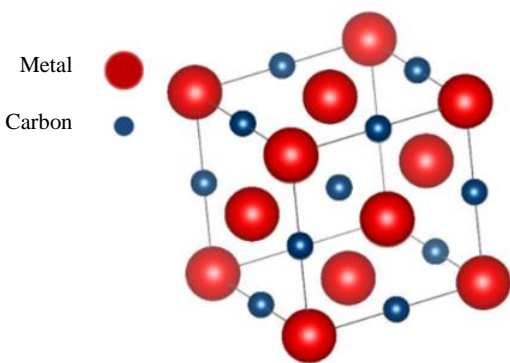


图 1 NaCl 面心立方结构点阵示意图  
Fig.1 Lattice diagram of NaCl face-centered cubic structure

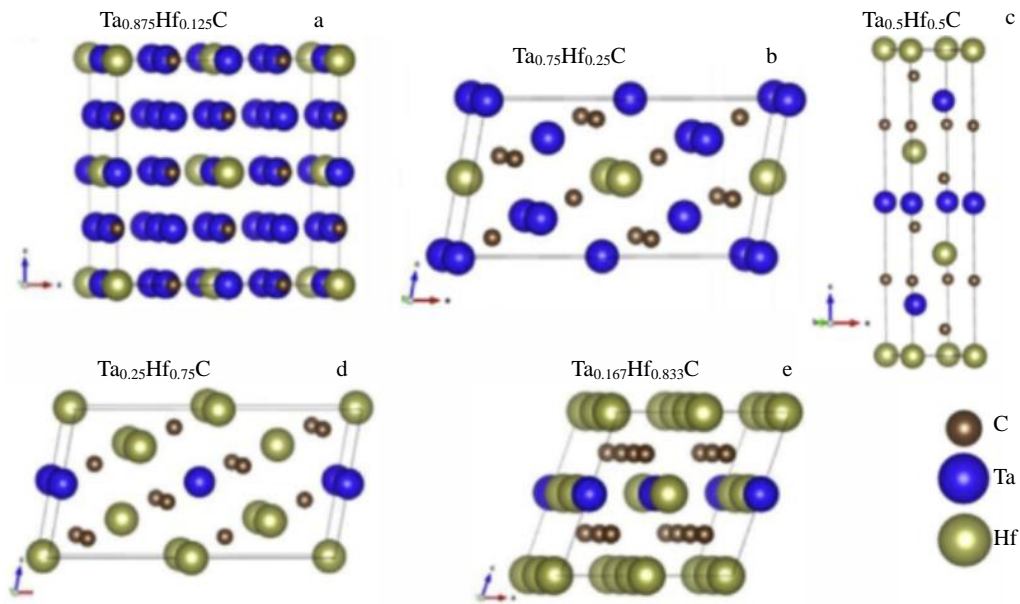


图 3 基于基因遗传算法软件 USPEX 构建的不同组分  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的晶胞模型

Fig.3 Atomic structures of various stable  $Ta_xHf_{1-x}C$  ceramics based on genetic algorithm software USPEX: (a)  $Ta_{0.875}Hf_{0.125}C$ , (b)  $Ta_{0.75}Hf_{0.25}C$ , (c)  $Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$ , (d)  $Ta_{0.25}Hf_{0.75}C$ , and (e)  $Ta_{0.167}Hf_{0.833}C$ <sup>[23]</sup>

型增长。此外，还有韩国的 Kim 等<sup>[24]</sup>通过建立  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的随机取代模型对这一新型陶瓷的晶体结构进行了讨论。研究结果同样表明  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的晶体结构发生了微小变化，不再是严格的面立方结构(图 4)。

总的来说，对于 TaC、HfC 两种二元陶瓷以及  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的成分组成和固溶原理目前已较为明确，但针对  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的晶体结构表征仍缺乏成体系的权威报道。依据制备实验而得到的晶体结构分析结果，由于样品的固溶程度并不充分而说服力不足；理论研究结果则缺乏相应的实验结果进行验证，因此其结

论的可靠性也有待商榷。可见， $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的晶体结构研究仍需持续推进，寻求更为可信且直接的数据支撑。

## 2 $Ta_xHf_{1-x}C(x=0\sim 1)$ 超高温陶瓷的制备与本征性能

制备出致密度高且具有理想固溶结构特征的  $Ta_xHf_{1-x}C(x=0\sim 1)$ 超高温陶瓷，是研究其组成、结构、性能的前提。因此，近年来研究人员围绕  $Ta_xHf_{1-x}C(x=0\sim 1)$ 超高温陶瓷的制备工艺进行了广泛的探索，并在材料制

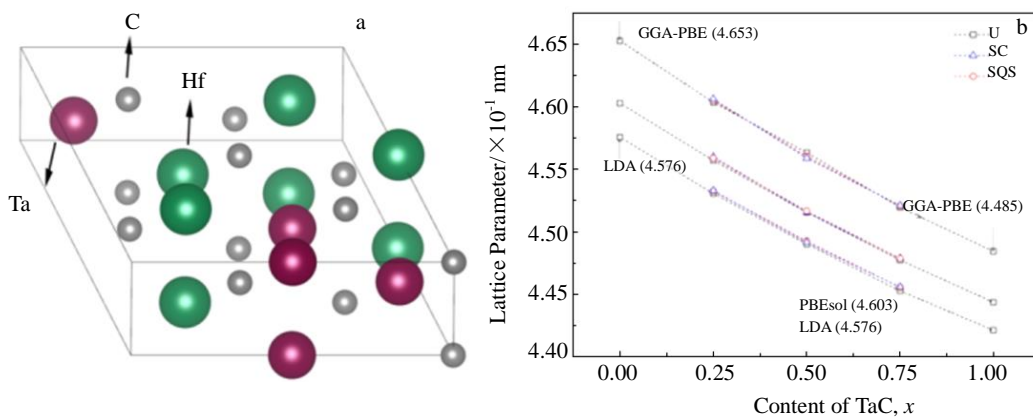


图 4  $Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$  随机取代模型及  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷晶格参数曲线

Fig.4 Stochastic substitution model of  $Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$  (a) and the change curves of lattice parameters of  $Ta_xHf_{1-x}C$  ternary ceramics (b) (GGA-PBE curve and LDA curve are the upper and lower limits of theoretical results, respectively)<sup>[24]</sup>

备的基础上初步表征了这类新材料的部分本征性能。

## 2.1 $Ta_xHf_{1-x}C(x=0\sim 1)$ 超高温陶瓷的制备

$Ta_xHf_{1-x}C(x=0\sim 1)$ 超高温陶瓷的制备难点主要集中在  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷体系。目前已见报道的  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷制备方法有多种, 其中最常见的是通过固溶强化原理以 TaC 和 HfC 混合粉末为原料直接固溶烧结而成。此外, 还有少数文献报道了采用自蔓延高温合成技术 (SHS)、溶胶-凝胶法 (sol-gel) 等工艺进行了相关材料的制备研究。针对  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的制备难点, 对上述制备方法的研究现状总结如下:

(1) 虽然理论上 TaC 和 HfC 可以实现无限互溶, 但 TaC 和 HfC 均为强共价键结合, 自扩散系数低, 在实际的制备过程中很难实现二者的充分、均匀单相固溶<sup>[25]</sup>。2017 年美国佛罗里达大学的 Zhang 等<sup>[21]</sup>采用亚微米级粒径的 TaC、HfC 混合粉末为初始原料, 通过 SPS 烧结工艺在 2000 °C 的较低温度实现了  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的高度致密化, 制备的材料接近理论密度。但是在对材料晶体结构分析的过程中发现 (图 5), 样品晶粒内部仅部分微区形成了具有目标组成的  $Ta_xHf_{1-x}C$  固溶体, 而其它区域的固溶体仍为非化学计量比的  $Ta_xHf_{1-x}C$ , 说明固溶过程并不充分。此后, 课题组研究人员又在 2018 年尝试改用液相法 (sol-gel 法) 进行  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷粉体的制备研究, 以期实现材料的单相固溶<sup>[26]</sup>。他们分别以  $TaCl_5$ 、 $HfCl_4$  为金属源, 以酚醛树脂为碳源, 首先通过溶胶凝胶工艺获得先驱体, 随后再在高温下进行碳热还原反应。然而 XRD 结果显示制备的粉体在 1700 °C

的高温环境下仍未实现单相固溶, 且由于碳热还原不完全, 样品中仍有大量氧杂质和碳杂质残留。另外, 还有美国宾夕法尼亚大学的 Browning 等<sup>[27]</sup>, 在 2019 年报道了 SPS 工艺制备 HfC+5vol%TaC、HfC+10vol%TaC、HfC+20vol%TaC 3 种体系陶瓷的研究进展, 制备的样品出现了明显的分相和元素偏聚现象。

(2)  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的熔点高达 4000 °C, 烧结温度高, 致密化难度大。2016 年英国帝国理工学院的 Omar 等<sup>[28,29]</sup>系统性报道了他们制备  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的研究成果。结果表明, 采用 SPS 工艺在高达 2450 °C 的高温条件下, 可以制备出相对密度超过 95% 的  $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$  等富 Ta 体系陶瓷, 然而对于富 Hf 体系的  $Ta_{0.2}Hf_{0.8}C$  陶瓷, 其相对密度仅为 87%, 主要原因为  $Ta_{0.2}Hf_{0.8}C$  体系中的 O 杂质较多, 阻碍了本体陶瓷的致密化。俄罗斯科技大学的 Patsera 等<sup>[13]</sup>在 2017 年开展了自蔓延高温合成技术 (SHS) 制备  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的研究工作, 实验原料为 Ta+Hf+C 混合粉末和 Ta+C+HfC 混合粉末 2 种体系, 研究结果表明, 由于反应过程并不充分, 残留的  $HfO_2$  杂质严重影响了材料的致密化过程 (图 6), 材料最高相对密度也仅为 93%。

(3) 由于不同 Ta/Hf 比的  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的固溶难度不同, 因此在实现任意固溶比例的  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷制备上操作难度较大。依据 Ghaffari 等<sup>[30]</sup>的理论计算结果,  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷的固溶难度会随 HfC 含量的增加而增大, 其主要原因是:  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷为置换型固溶体, 固溶过程主要包括 2 个关键的步骤, 首先是

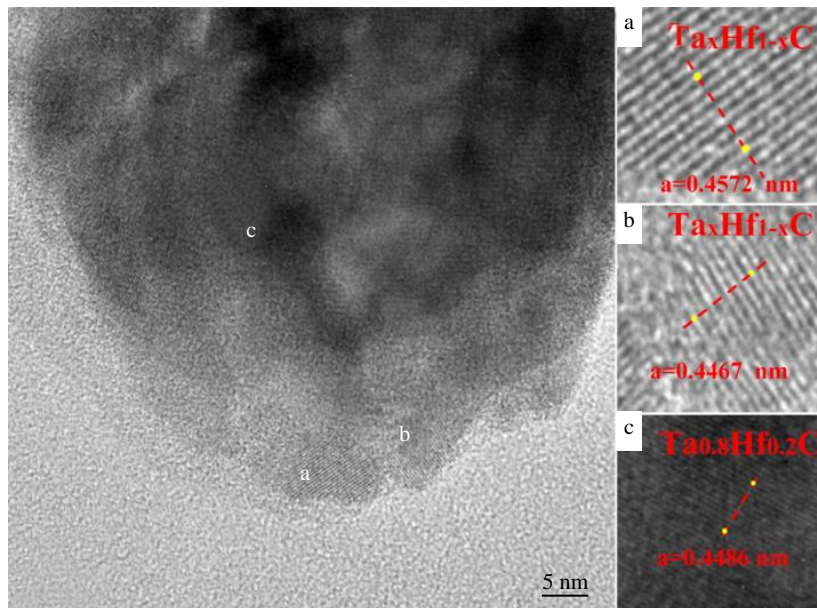


图5  $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$  陶瓷 TEM 结果

Fig.5 TEM results of  $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$  ceramics<sup>[21]</sup>: (a) lattice parameter closed to the one of HfC, (b) lattice parameter closed to the one of TaC, and (c) lattice parameter was completed  $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$

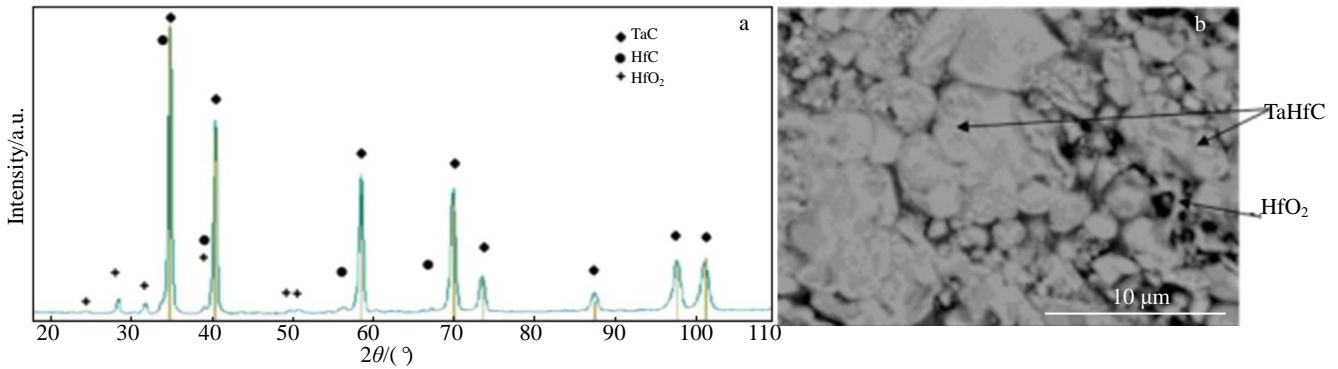


图 6 采用 SHS 法合成的有 HfO<sub>2</sub> 残留的 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷粉体

Fig.6 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C ternary ceramic powders with HfO<sub>2</sub> residue synthesized by SHS method<sup>[13]</sup>: (a) XRD pattern and (b) SEM image

在 MeC (Me=Ta, Hf) 二元陶瓷的晶胞中形成金属原子空位, 随后金属原子相互扩散并发生置换, 经计算 Ta、Hf 原子的扩散系数分别为  $0.31 \times 10^{-12}$  和  $0.35 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , 这说明 Ta 原子扩散进入 HfC 晶格中的速率更慢, 因而富 Hf 固溶体形成所需的形成能更高, 制备富 Hf 体系的 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷难度更大。这一计算结论在 2018 年美国阿拉巴马大学 Mann 等<sup>[23]</sup>的实验结果中得到了验证, 他们采用热压烧结的方法尝试制备了一系列不同配比的 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷, 结果仅在 2000 °C 时实现了 Ta<sub>0.75</sub>Hf<sub>0.25</sub>C 等富 Ta 体系固溶体的制备, 而 Ta<sub>0.25</sub>Hf<sub>0.75</sub>C 等富 Hf 体系的固溶体则无法获得 (图 7)。2016 年, 国防科技大学的 Jiang 等<sup>[31]</sup>提出了先期制备 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷粉体, 再高温烧结致密化的新思路, 并通过溶剂热-碳热还原反应工艺成功实现了这一构想, 一定程度上解决了 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷固溶不充分、烧结致密度低等一系列问题。但是, 该研究也仅局限于富 Ta 体系材料的制备, 而未继续关于富 Hf 体系 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 固溶陶瓷的研究工作, 在开展全谱系 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C (x=0~1) 超高温陶瓷的研究工作中仍然受限。

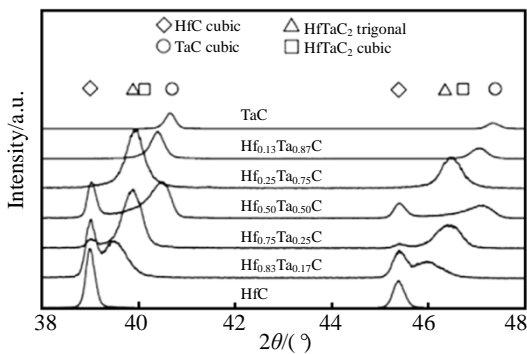


图 7 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 超高温陶瓷的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of the Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C ceramics<sup>[23]</sup>

总的来说, 目前关于 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C (x=0~1) 超高温陶瓷的制备关注点在于 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷体系, 其制备难点表现在 3 个方面: (1) 固溶难度大。充分、均匀的固溶过程很难完成, 制备的 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷一般不是理想的单相固溶体; (2) 致密化程度低。在不添加第二相烧结助剂的前提下, 单靠优化烧结工艺方法, 很难获得高致密度的 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷; (3) 材料的可控制备难度高。富 Hf 体系的 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷固溶难度高, 因此全谱系的 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C (x=0~1) 超高温陶瓷的制备目前仍未攻克。

针对上述难题, 研究人员进行了多种制备工艺模式的研究。其中, TaC/HfC 混合粉末直接固溶烧结的方法存在烧结温度高、固溶不充分、致密化程度低等缺点; 自蔓延高温合成法和溶胶-凝胶法则存在反应不完全, 有杂质残留等问题, 会影响到材料的致密化过程; 其它改进型工艺可以在一定程度上解决固溶不充分、烧结致密度低等问题, 但在现有的工艺条件下仍无法实现任意组分 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷的可控制备。

## 2.2 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C (x=0~1) 超高温陶瓷的本征性能

Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C (x=0~1) 超高温陶瓷作为高温结构陶瓷的重要组成单元, 针对超高温陶瓷本征性能的研究主要集中在材料的机械性能和热物理性能。

机械性能是材料在载荷作用下抵抗破坏的能力, 决定了热结构材料的使用范围和使用寿命。热物理性能则是决定热结构材料整体性能的关键, 因为热膨胀特性和热传导特性等均与其耐久性直接相关。

表 1 列出了已见报道的 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C (x=0~1) 超高温陶瓷的机械性能实测值。TaC 和 HfC 由于均具有强共价键结合, 因此它们的显微硬度和弹性模量较高<sup>[33,34]</sup>。Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷作为二者的固溶体, 很好地继承了高显微硬度和高弹性模量的特点, 且由于固溶强化效应的影响, Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷的显微硬度和弹性模量甚至还要高于

表 1 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 超高温陶瓷的机械性能Table 1 Mechanical properties of Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C ceramics

Sample	Nanohardness/GPa	Elastic modulus/GPa	Toughness/MPa m <sup>1/2</sup>	Reference
TaC	13.3±0.7	458±6.6	2.7±0.3	[28,29]
HfC	10.5±1.0	283±9.6	2.9±0.5	[28,29]
Ta <sub>0.8</sub> Hf <sub>0.2</sub> C	19.3±1.3	459±5.8	2.9±0.9	[28,29]
Ta <sub>0.5</sub> Hf <sub>0.5</sub> C	22.1±1.8	549±11.2	2.9±0.7	[28,29]
Ta <sub>0.2</sub> Hf <sub>0.8</sub> C	16.7±3.0	438±17.8	3.4±0.6	[28,29]
Ta <sub>0.8</sub> Hf <sub>0.2</sub> C	16.39±0.86	443.24±23.65	4.58±1.06	[13]
Ta <sub>0.5</sub> Hf <sub>0.5</sub> C	17.15±1.1	523.82±7.03	6.03±0.70	[13]
Ta <sub>0.2</sub> Hf <sub>0.8</sub> C	19.06±0.27	577.30±6.04	5.51±0.56	[13]
Ta <sub>0.82</sub> Hf <sub>0.18</sub> C	27.4±7.0	484.4±34	-	[13]
Ta <sub>0.8</sub> Hf <sub>0.2</sub> C	19.83	-	-	[32]

TaC 和 HfC。例如, Omar 等<sup>[28,29]</sup>的实验结果显示, Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷的显微硬度值高于 TaC 和 HfC 二元陶瓷 50% 以上, 其中 Ta<sub>0.5</sub>Hf<sub>0.5</sub>C 的硬度最大, 约为 20 GPa 左右, 弹性模量也表现出小幅增长。Patsera 等<sup>[13]</sup>测得 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷的硬度高达 27.4 GPa, 远高于 TaC 和 HfC。针对 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷的高硬度特性, Kim 等<sup>[27]</sup>对其理论值进行了第一性原理的计算, 发现 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷的理论硬度值高达 26~30 GPa, 而大多数实验测得的硬度值仍远低于理论值, 这归因于制备样品微观结构与理想结构之间的差异。至于 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷的韧性研究, 由于陶瓷材料具有本征脆性, 因此实验测量值普遍介于 2~4 MPa m<sup>1/2</sup> 之间, 仅有 Zhang 等<sup>[21]</sup>报道过初度值 > 4 MPa m<sup>1/2</sup> 的情况, 但最高也仅为 6.4 MPa m<sup>1/2</sup> 左右。

关于 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷的热物理性能, Kim 等<sup>[24]</sup>通过 Clarke 方程推导出了 HfC 和 TaC 的最小热导率公式:

$$k_{\min} = 0.87k_B \frac{\rho^{1/6} E^{1/2}}{M^{2/3}} \quad (1)$$

式中,  $\rho$ 、 $E$  和  $M$  分别为密度、杨氏模量和平均质量。

根据上述公式, 可以看到热导率的大小与杨氏模量成正比。由于 TaC 的杨氏模量高于 HfC, 据此判断 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷的热导率将随 TaC 固溶量的增加而增大。蒋进明<sup>[35]</sup>和 Omar<sup>[28,29]</sup>在各自的博士论文中均得到了与计算结论相符的试验数据, 他们测得的 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷热导率介于 25~55 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, 且随 TaC 含量的增加热导率相应增大。至于 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷的热膨胀系数, 则仅有 Omar 等<sup>[28,29]</sup>进行了公开, 他们测得 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷的热膨胀系数介于 7.08×10<sup>-6</sup>~7.66×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> 之间, 且随 HfC 固溶含量的增加而增大。

综上, 目前已公开的 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷机械性能和热物理性能的测试结果一致性较差、可靠度不

高, 还没有形成统一、权威的数据信息。这种情况出现的主要原因是制备的 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷不具备理想的固溶结构特征, 且致密化程度高、低不一。因此, 未来针对 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷本征性能的研究仍需进一步完善, 在制得高度致密且具有理想固溶结构特征的 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷前提下, 再开展相关研究似乎是更为合理的选择。

### 3 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷的氧化、烧蚀性能

Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C(x=0~1)超高温陶瓷的服役环境是高温、有氧、强冲刷的复杂耦合环境, 因此研究其高温氧化、烧蚀行为是评估材料工程应用前景以及实现材料体系优化的必要手段。但是, 目前大多数研究仍处于材料制备的研究阶段, 在高温氧化、烧蚀方面可参考的公开文献极少。本节首先从 HfC、TaC 二元陶瓷的高温氧化、烧蚀行为出发, 对二者的研究现状进行综述。在明晰 2 种二元陶瓷氧化、烧蚀行为的基础上, 再对有限的与 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷相关的相关报道进行总结、梳理。

#### 3.1 HfC 的氧化、烧蚀性能

##### 3.1.1 氧化性能

HfC 在有氧环境下 480 °C 开始出现明显的氧化现象<sup>[36]</sup>, 其氧化产物为 HfO<sub>2</sub>。根据相关文献的研究结论可将 HfO<sub>2</sub> 的基本性质总结如下:

(1) HfO<sub>2</sub> 的熔点约为 2800 °C<sup>[37]</sup>, 是除 ThO<sub>2</sub> 等放射性元素氧化物以外熔点最高的氧化物<sup>[38]</sup>;

(2) HfO<sub>2</sub> 具备了已知氧化物中最低的蒸气压, 在 2667 °C 的高温下, 其蒸气压也仅为 3 Pa, 拥有极佳的高温结构稳定性<sup>[39,40]</sup>;

(3) HfO<sub>2</sub> 存在高温相变, 分别在 1750 和 2500 °C 发生 m-HfO<sub>2</sub>→t-HfO<sub>2</sub> 以及 t-HfO<sub>2</sub>→c-HfO<sub>2</sub> 的相转变, 整个相变过程会产生约 15% 的体积变化率<sup>[41]</sup>;

(4) HfO<sub>2</sub> 与 HfC 的 Pilling-Bedworth 比值<sup>[42]</sup>约为

1.52, 表明  $\text{HfO}_2$  理论上可以在  $\text{HfC}$  表面形成连续的氧化保护膜。

目前,  $\text{HfC}$  的氧化机制已基本明确, 主要涉及材料的氧化动力学、氧化侵蚀过程和氧化层的组成结构 3 个方面。在氧化动力学方面, Courtright 等<sup>[43]</sup>采用等温氧化法对  $\text{HfC}$  的氧化动力学进行了系统研究, 结果表明  $\text{HfC}$  在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  以下的中、低温段并不严格服从抛物线氧化规律, 但在  $1200\sim 2200\text{ }^\circ\text{C}$  之间则基本呈现出抛物线氧化规律。这说明,  $\text{HfC}$  氧化后所形成的氧化层只有在较高的温度下才具备较好的保护效果。经计算,  $\text{HfC}$  在  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  以上的氧化速率常数( $k_p$ )与温度( $T$ )之间的动力学方程表达式如下:

$$k_p = 4.83 \times 10^{-4} \exp(716/T) \text{ cm/s}^{1/2} \quad (T = 1473 \sim 2073 \text{ K}) \quad (2)$$

$$k_p = 0.05 \exp(-13700/T) \text{ cm/s}^{1/2} \quad (T = 2073 \sim 2473 \text{ K}) \quad (3)$$

可以观察到氧化速率曲线在  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  时发生了突变, 这主要归因于  $\text{HfO}_2$  在  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  时发生的  $\text{m-HfO}_2 \rightarrow \text{t-HfO}_2$  的相变现象, 相变过程使得  $\text{HfO}_2$  层发生了 12.7% 的体积

膨胀, 因而氧化速率与温度之间的关系式出现了突变。在氧化侵蚀过程方面, Inagaki 等<sup>[36]</sup>和 Berkowitz 等<sup>[44]</sup>对  $\text{HfC}$  的氧化侵蚀过程进行了研究, 他们发现  $\text{HfC}$  的氧化首先发生在晶界处, 然后才逐步向基体内部侵蚀。依据这一发现, 他们构建了相关的理论模型, 如图 8 所示。在氧化层的组成、结构方面,  $\text{HfC}$  发生氧化后会在表面形成独特的双层氧化层结构<sup>[45-47]</sup>, 其中外表面为开裂、多孔的  $\text{HfO}_2$  层, 而内层则为致密、连续的  $\text{HfC}_x\text{O}_y$  层 (如图 9 所示)。 $\text{HfO}_2$  层呈现开裂、多孔形貌特征的主要原因有 2 个<sup>[48]</sup>, 一是  $\text{HfO}_2$  层的熔点较高, 在无压环境下很难烧结致密, 因而有烧结孔残留; 二是  $\text{HfO}_2$  层的韧性较差, 在大温度梯度的冲击以及气态产物所产生的气体分压共同作用下, 易形成裂纹。 $\text{HfC}_x\text{O}_y$  层则是由于 O 原子在  $\text{HfC}$  晶格中发生固溶而形成的, O 原子在  $\text{HfC}$  晶格中的最大溶解度可以达到 30%, 因而  $\text{HfC}_x\text{O}_y$  层具有延缓 O 扩散的效果。经计算,  $\text{O}_2$  在  $\text{HfC}_x\text{O}_y$  层中的扩散速率比  $\text{HfO}_2$  层低一个数量级, 比  $\text{HfC}$  基体低两

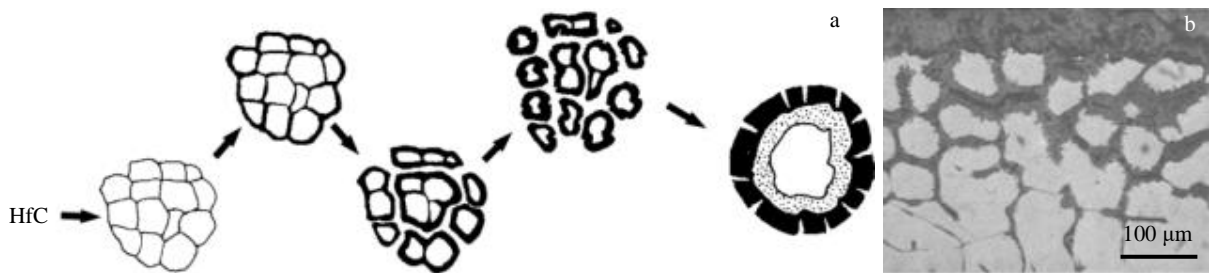


图 8  $\text{HfC}$  的晶粒氧化模型及  $\text{HfC}$  晶界优先氧化现象

Fig.8 Grain oxidation model of  $\text{HfC}$  grains (the black area is  $\text{HfO}_2$ , while the white area is  $\text{HfC}$ ) (a)<sup>[36]</sup> and preferential oxidation of  $\text{HfC}$  grain boundary (b)<sup>[44]</sup>

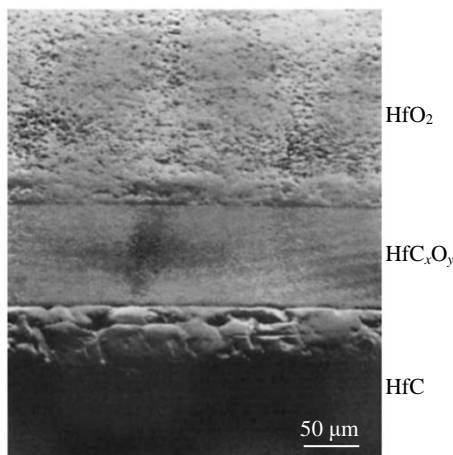


图 9  $\text{HfC}$  氧化后形成的  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{HfC}_x\text{O}_y$  双层氧化层结构

Fig.9 Structure of  $\text{HfO}_2$  and  $\text{HfC}_x\text{O}_y$  double oxide layers formed after  $\text{HfC}$  oxidation<sup>[45]</sup>

个数量级以上<sup>[45]</sup>。 $\text{HfC}_x\text{O}_y$  层的形成, 被认为是  $\text{HfC}$  具备较优抗氧化能力的主要因素。

### 3.1.2 烧蚀性能

与  $\text{HfC}$  的高温氧化行为结论相似, 大量关于  $\text{HfC}$  高温烧蚀行为的研究结果表明,  $\text{HfC}$  具备较优抗烧蚀性能的主要原因同样与  $\text{HfC}_x\text{O}_y$  过渡层的形成有关。例如, 中南大学的 Huang 等<sup>[49]</sup>采用氧乙炔烧蚀在高达  $2300\text{ }^\circ\text{C}$  的考核温度下对  $\text{C/C-HfC}$  复合材料的烧蚀行为进行了研究, 结果显示  $\text{C/C-HfC}$  复合材料经 240 s 考核后, 线烧蚀率仅为  $(5.31 \pm 0.02) \mu\text{m/s}$ 。通过对材料烧蚀后的物相和微观结构的演变规律分析, 他们将  $\text{C/C-HfC}$  复合材料具备优异抗烧蚀性能的主要原因归结于 2 个方面: 一是烧蚀过程中所产生的  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  气体逸出可以带走大量的热量, 从而在一定程度上降低了材料表面的烧蚀温度; 二是连续  $\text{HfC}_x\text{O}_y$  过渡层的形成起到了很好的隔热、阻氧

效果, 可以进一步降低材料的烧蚀速率。相关的烧蚀机理如图 10 所示。

此外, Li 等<sup>[50]</sup>和 Cheng 等<sup>[51]</sup>分别对 HfC-SiC/BN 以及 HfC-SiC/graphic 单体陶瓷进行了烧蚀考核。他们的考核结果表明, HfC 基单体陶瓷经过高温烧蚀考核后, 表面均形成了与氧化结果相类似的双层结构(图 11)。其中外层为多孔的 HfO<sub>2</sub> 层, 而内层为致密的 HfC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 层。HfC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 过渡层的形成, 一方面起到了连接 HfO<sub>2</sub> 与 HfC 基体的作用, 使得 HfO<sub>2</sub> 层在大温度梯度的冲击下仍能不因热失配而剥落; 另一方面作为隔热和阻氧层也起到了降低高温氧化速率的效果。

综上, HfC 在高温氧化、烧蚀环境下会形成特殊的

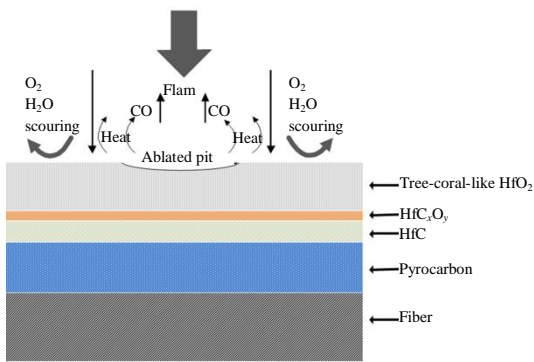


图 10 C/C-HfC 复合材料在氧乙炔考核缓解下的烧蚀机理示意图  
Fig.10 Schematic diagram of the ablated C/C-HfC composites<sup>[49]</sup>

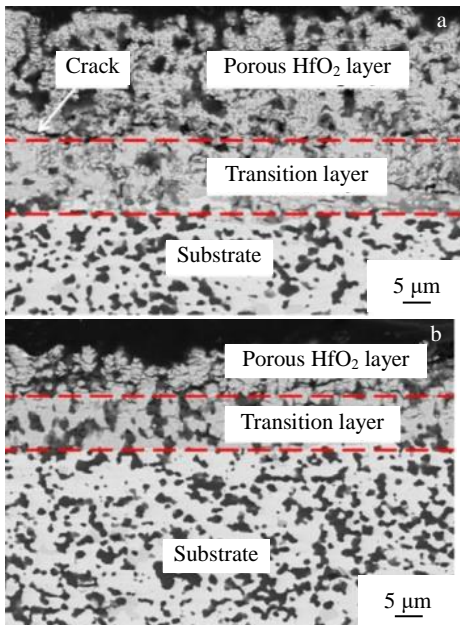


图 11 HfC-SiC/BN 和 HfC-SiC/graphic 2 种层状陶瓷烧蚀考核后的 SEM 照片  
Fig.11 SEM images of HfC-SiC/BN (a) and HfC-SiC/graphic (b) ceramics after ablative examination<sup>[49,50]</sup>

双层氧化层结构, 其中外层为开裂、多孔的 HfO<sub>2</sub> 层, 内层则为连续、致密的 HfC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 层。HfC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 层的形成一方面可以起到缓解 HfO<sub>2</sub>/HfC 之间热失配的作用, 另一方面还可以大幅降低 O<sub>2</sub> 的扩散速率, 这是 HfC 具备独特抗氧化能力的主要原因。

### 3.2 TaC 的氧化、烧蚀性能

#### 3.2.1 氧化性能

TaC 在有氧环境下 400 °C 开始发生氧化<sup>[52]</sup>, 主要的氧化产物为 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。TaC 的抗氧化、烧蚀能力与 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的性质密切相关。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的基本性质如下:

(1) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的熔点较低, 约为 1850 °C<sup>[53]</sup>, 低于超高温陶瓷的预期应用温度, 在超高温服役环境下易熔融失稳;

(2) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 存在 2 种物相形式, 在 1320 °C 以下为低温稳定相 β-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[54]</sup>, 在 1320 °C 以上为高温稳定相 α-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 且相变过程存在一定的体积变化;

(3) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 TaC 的 Pilling-Bedworth 比值高达 2.5<sup>[55]</sup>, 说明 TaC 在转变为 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的过程中存在大幅的体积膨胀现象, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 并不具备在 TaC 表面形成连续氧化保护膜的潜质。

Desmaison-Brut 等<sup>[56]</sup>分别采用等温氧化法和非等温氧化法 2 种方法对 TaC 的高温氧化行为进行了研究。TaC 的等温氧化实验在相对较低的温度下进行 (750 ~850 °C), 实验结果表明 TaC 在 850 °C 的流动空气环境下保温 5 h 即氧化完全, 氧化产物为 β-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 且由于在 TaC→β-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 转变的过程中出现了过高的体积膨胀率, 氧化层出现明显的开裂现象, 呈马尔他十字形状, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 氧化层并不连续, 对基体无保护效果。非等温氧化实验在热重分析仪中进行, 升温速率为 17×10<sup>-3</sup> °C/s, O<sub>2</sub> 通入速率为 5.6×10<sup>-3</sup> L/s, 材料的氧化程度(α)-温度(T)曲线如图 12 所示。可以看到, 在该氧化条件下, TaC 在温度升至 1000 °C 时发生完全氧化。由此可见, TaC 在氧气环境下的氧化速率较快, 形成的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 氧化层并不具备理想的阻氧能力。

#### 3.2.2 烧蚀性能

在烧蚀环境下, 由于考核温度远高于 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的熔点, 因此 TaC 在烧蚀过程中表面会形成 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 熔融液相膜。Lashtabeg 等<sup>[57]</sup>在 3000 °C 的高温环境下对 TaC 陶瓷进行了氧乙炔烧蚀考核, 结果表明, 样品在烧蚀考核环境下出现了极速氧化现象, 形成的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 液相膜对 TaC 不仅未起到预期的保护效果, 甚至还与 TaC 发生了进一步的侵蚀反应, 反应形成的 TaO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中间相加速了 TaC 的氧化。但他们同时也提到了 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 液相膜所起到的积极效果, 例如, TaO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中间相的形成可以缓解 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 TaC 之间的热失配, 氧化层能够均匀覆盖在 TaC 基体表面, 并起



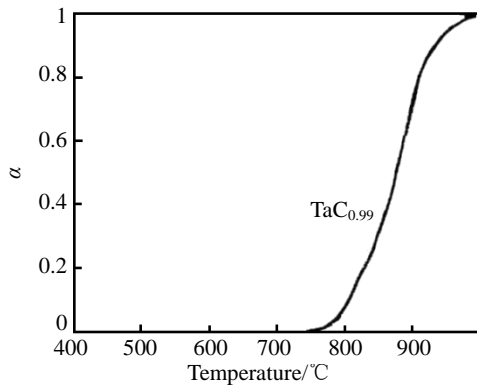


图 12 非等温氧化条件下 TaC 的  $\alpha$ - $t$  曲线

Fig.12  $\alpha$ - $t$  curve of TaC under non-isothermal oxidation<sup>[56]</sup>

到弥补裂纹缺陷、蒸发冷却的作用，但总体上 TaC 的抗烧蚀性能不理想。Paul 等<sup>[58]</sup>同样采用氧乙炔烧蚀的方法对 TaC 的烧蚀行为进行了评估，得到的结论是 TaC 表面烧蚀层为  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ $\alpha$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的疏松多孔结构，由于多孔的烧蚀层不具备较优的阻氧能力，因此 TaC 的抗烧蚀性能较差。此外，还有 Nieto 等<sup>[59]</sup>采用等离子烧蚀在氧含量相对较低的烧蚀工况下对 TaC 的烧蚀行为进行了研究。考核以 Ar 为工作气，焰流速度 75~300 m/s，烧蚀温度 (2575±55) °C。结果表明，在高温、高速焰流的冲刷下，熔融的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 始终无法在 TaC 试样表面形成具有理想厚

度的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 保护层，且由于烧蚀过程中的热量集中效应，残存的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 烧蚀层会因较大热应力的存在而出现崩裂现象（如图 13 所示），烧蚀层不具备保护效果。

综上，TaC 陶瓷在高温氧化、烧蚀环境下，会形成多孔结构的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 氧化层，且由于体积膨胀率过大，氧化层极易产生马尔他十字开裂现象，加之 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 熔点较低（约 1850 °C），在温度更高的烧蚀条件下易熔融失稳，无法对基体起到保护作用，因此 TaC 的抗高温氧化、烧蚀能力十分有限。

### 3.3 Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷的氧化、烧蚀性能

#### 3.3.1 氧化性能

Ta<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 三元陶瓷的高温氧化产物有 3 种，即 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、HfO<sub>2</sub> 以及 Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub>，其中，Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub> 三元氧化物为 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 HfO<sub>2</sub> 以 1:3 的摩尔比固溶而成。本节着重综述 Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub> 三元氧化物的性质特点以及 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-HfO<sub>2</sub> 共混体系的演化规律：

(1) Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub> 的熔点介于 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 HfO<sub>2</sub> 之间，约为 2200 °C<sup>[60]</sup>；

(2) Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub> 的高温相结构稳定性好，室温至熔点无相变，仅存在  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型正交结构一种物相形式<sup>[61,62]</sup>（如图 14a 所示）；

(3) Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub> 具备良好的阻氧能力，由于 Ta 原子和 Hf 原子相互置换，晶格参数的失配促使了晶格缺陷

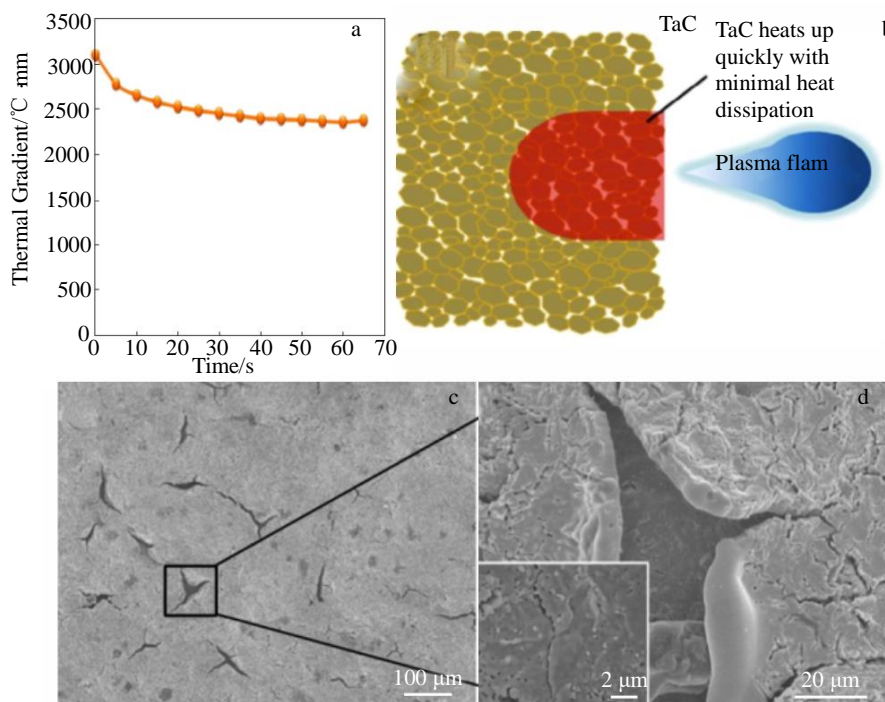


图 13 TaC 的等离子烧蚀考核结果

Fig.13 Plasma ablation test results of TaC: (a) temperature-time curve of TaC surface during the plasma ablation, (b) heat concentration in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ablation layer, and (c, d) microstructure of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ablation layer surface<sup>[59]</sup>

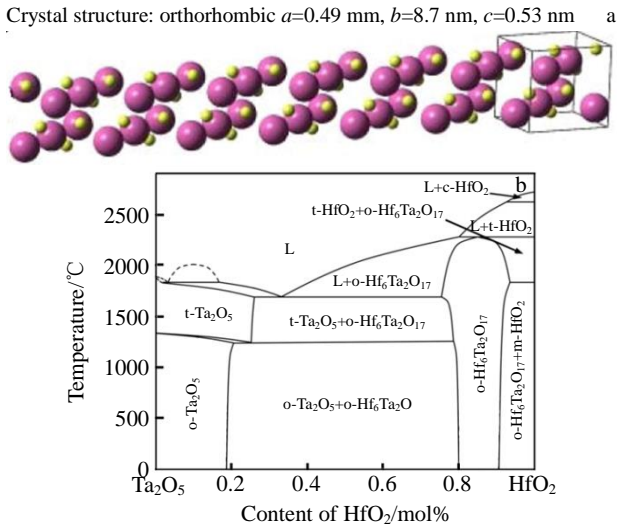


图 14  $Hf_6Ta_2O_{17}$  的晶体结构示意图及  $Ta_2O_5-HfO_2$  共混体系的相图<sup>[60]</sup>

Fig.14 Crystal structure diagram of  $Hf_6Ta_2O_{17}$  (a)<sup>[62]</sup> and phase diagram of  $Ta_2O_5-HfO_2$  system (b)<sup>[61]</sup>

的产生,可以直接影响到氧扩散的方式,从而有效降低氧的迁移速率<sup>[62,63]</sup>;

(4)  $Hf_6Ta_2O_{17}$  具有低热导率、高热膨胀系数的特点,其热导率仅为  $1.0\sim 1.5 W m^{-1} K^{-1}$ <sup>[62]</sup>, 低于 YSZ 50% 以上,  $1200\text{ }^\circ C$  下的热膨胀系数约为  $9.59\times 10^{-6} \text{ }^\circ C^{-1}$ <sup>[60]</sup>, 与 YSZ 相近<sup>[64]</sup>;

(5)  $Ta_2O_5-HfO_2$  共混体系的熔化温度与二者的混合比例有关,总体上随  $HfO_2$  含量的增加而增大;

(6) 根据最新报道的  $Ta_2O_5-HfO_2$  共混体系相图可知<sup>[61]</sup> (图 14b),  $Ta_2O_5-HfO_2$  共混体系随  $HfO_2$  含量的增加,发生  $Ta_2O_5+Hf_6Ta_2O_{17}\rightarrow Hf_6Ta_2O_{17}\rightarrow HfO_2+Hf_6Ta_2O_{17}$  的物相转变,当  $HfO_2$  含量约为 33.3mol% 时,  $Ta_2O_5-HfO_2$  共混体系可在  $(1731\pm 34)\text{ }^\circ C$  温度条件下发生共晶析出,形成  $Ta_2O_5+Hf_6Ta_2O_{17}$  共晶组织,而当  $80.0\text{mol}\% < [HfO_2] < 88.8\text{mol}\%$  时则形成单相的  $Hf_6Ta_2O_{17}$ 。

研究人员对  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷具备更优抗氧化、耐烧蚀性能的期望源于 Ta-Hf 合金的氧化研究<sup>[65]</sup>。在 Ta-Hf 合金氧化行为研究成果的启示下,早年间少数研究人员陆续开展了与  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷相关的氧化研究。Prater 等<sup>[66]</sup>在 1988 年的美国空军报告中提出了通过在 HfC 中引入 Ta 元素以提升材料抗高温氧化能力的设想,并对制得的 HfC-25TaC 体系陶瓷进行了高温氧化考核,但实验结果显示,由于样品的相对密度较低(仅为 90%),因而未获得预期的抗氧化性能提升效果。

近年来,随着制备工艺方法的逐步改进,组织结构更为理想的  $Ta_xHf_{1-x}C$  三元陶瓷得以制备。2018 年维也纳技术大学的 Ionescu 等<sup>[67]</sup>对 TaC/SiC、 $(Hf_{0.2}Ta_{0.8})C/SiC$ 、 $(Hf_{0.7}Ta_{0.3})C/SiC$  和 HfC/SiC 4 种多组分体系的氧化行为进行了对比研究,并采用等温氧化的方法分析了材料体系的氧化动力学过程,相关的时间-增重曲线如图 15 所示。最终计算结果表明 Ta 元素的引入可以将

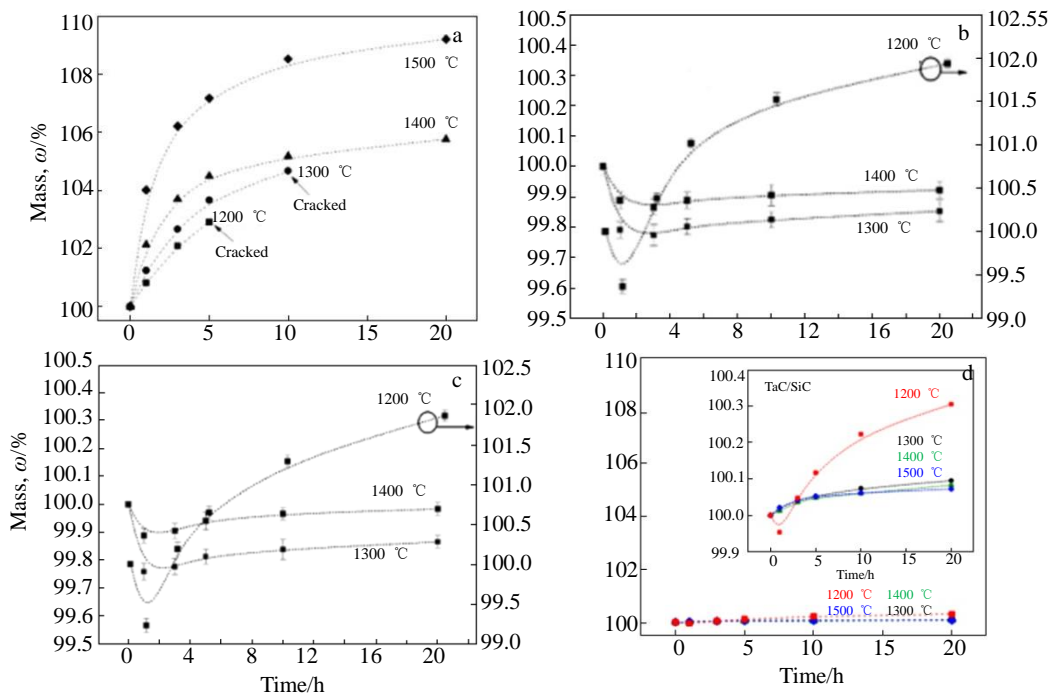


图 15 TaC/SiC、 $(Hf_{0.2}Ta_{0.8})C/SiC$ 、 $(Hf_{0.7}Ta_{0.3})C/SiC$  和 HfC/SiC 的时间-增重曲线

Fig.15 TG curves of TaC/SiC (a),  $(Hf_{0.2}Ta_{0.8})C/SiC$  (b),  $(Hf_{0.7}Ta_{0.3})C/SiC$  (c), and HfC/SiC (d)<sup>[67]</sup>

HfC/SiC 体系的氧化速率常数降低 3~4 个数量级，而材料抗氧化能力的大幅提升则归因于大量相结构稳定且容易烧结的  $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$  的生成。

### 3.3.2 烧蚀性能

关于  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$  三元陶瓷的高温烧蚀行为研究报道极少，掣肘因素主要是制备样品的致密化程度较低以及难以单相固溶。例如，Patterson 等<sup>[7]</sup>在 1999 年 NASA 的年度报告中公开了针对 HfC-TaC 涂层抗烧蚀性能的实验结果。他们采用 CVD 工艺在石墨基板表面制备了 TaC 含量为 0~22% 的一系列 HfC-TaC 涂层，并利用氧乙炔烧蚀评估了涂层的抗氧化、烧蚀能力。得到的结论是，TaC 的引入并未起到提升材料抗氧化能力的积极作用，反而增加了 HfC 的氧化、烧蚀速率。但依据其报告中氧化产物仅由  $\text{HfO}_2$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  2 种物相组成而无  $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$  生成等信息，可以基本判定该 HfC-TaC 涂层并未形成理想的单相固溶体。2017 年，Zhang 等<sup>[68,69]</sup>在制得组成、结构较为理想的  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$  三元陶瓷基础上，采用等离子烧蚀的方法分别评估了 TaC、80TaC-20HfC、50TaC-50HfC、20TaC-80HfC (vol%) 和 HfC 几组材料体系的高温烧蚀性能。结果表明  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$  三元陶瓷的抗烧蚀能力要明显优于单一的 TaC 和 HfC 二元陶瓷，且当  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$  的组成成分为 HfC-50vol%TaC 时其抗氧化、烧蚀性能最佳。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $\text{HfO}_2$  共混体系形成的“熔融  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ /多孔  $\text{HfO}_2$ ”结构是材料抗烧蚀性能较优的关键。相关的烧蚀机理示意图如图 16 所示。

综上， $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$  三元陶瓷相比于 TaC 和 HfC 而言具备更优的抗氧化、耐烧蚀性能。主要原因是， $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$  三元陶瓷经高温氧化、烧蚀后可以形成  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $\text{HfO}_2$ - $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$  共混体系氧化层。一方面， $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$  的生成可

以降低氧化层生成过程中的体积膨胀率，缓解氧化层的开裂现象；另一方面，高温烧蚀过程中，可以形成“熔融  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ /多孔  $\text{HfO}_2$ ”阻氧层，从而起到延缓三元陶瓷氧化反应的作用。

## 4 总结与展望

$\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}(x=0\sim 1)$  超高温陶瓷主要包括 HfC、TaC 和  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$  三元陶瓷 3 种体系，是目前已知物质中熔点最高的一类材料。根据已公开的报道， $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$  三元陶瓷可以兼具 HfC 和 TaC 的优点，有望继  $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$  等热门超高温陶瓷材料之后成为未来超高速飞行器领域的新热门。但是，目前关于  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$  三元陶瓷的深入研究还不十分完善。一方面，部分文献在制备  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$  三元陶瓷的过程中采用引入第二相（例如，SiC 等）的方法实现材料的致密化，这在一定程度上影响了对 Ta-Hf-C 三元陶瓷自身的氧化行为的准确判断；另一方面，关于  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$  三元陶瓷高温氧化、烧蚀行为的研究还很不全面，尤其是材料的氧化、烧蚀机理和热力学、动力学理论参数的计算仍未见相关报道，限制了人们对新材料性能的理解及工程应用。作者认为在未来的研究中以下几点值得关注：

1) 重点关注微观结构理想且致密度高的  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}(x=0\sim 1)$  超高温陶瓷的制备。固溶结构特征理想且高度致密的样品，是  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}(x=0\sim 1)$  超高温陶瓷高温氧化、烧蚀性能评估的基础条件，可以消除在研究过程中因材料制备因素而导致的误差，有利于人们正确认识这类材料在高温氧化环境下的真实服役效能。

2) 完善  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$  三元陶瓷的氧化动力学、热力学研究，明确材料在不同氧化、烧蚀阶段的失效机制，为材料的进一步研究、开发提供全面、有效的理论指导。

3) 开发与目标服役环境相近的氧化、烧蚀考核手段，系统地对  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}(x=0\sim 1)$  超高温陶瓷进行评估，为材料的下一步工程应用建立数据基础。

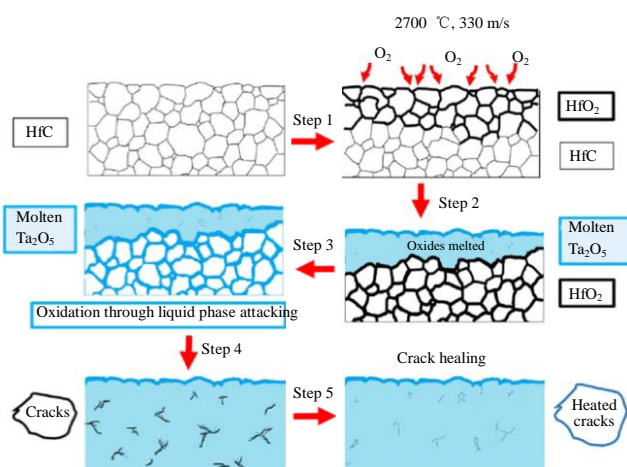


图 16  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$  三元陶瓷烧蚀机理示意图

Fig.16 Schematic of ablation mechanism of  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$  ternary ceramics<sup>[70]</sup>

### 参考文献 References

[1] William G F, Eric J W, William E L *et al.* *Ultra-high Temperature Ceramics Materials for Extreme Environment Applications*[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. Press, 2014: 3  
 [2] Savino R, Criscuolo L, Martino G D D *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(8): 2937  
 [3] Fahrenholtz W G, Hilmas G E. *Scripta Materialia*[J], 2017, 129: 94  
 [4] Du Shanyi(杜善义), Fang Daining(方岱宁), Meng Songhe(孟松鹤) *et al.* *Bulletin of National Natural Science Foundation of China* (中国科学基金)[J], 2017(2): 109

- [5] Hong Q J. *Physical Review B*[J], 2015, 92: 020 104
- [6] Andrievskii R A, Strel'nikova N S, Poltoratskii N I *et al. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*[J], 1967, 6(1): 65
- [7] Patterson M. *NASA Phase II Final Report* [R]. Millersville: Ceramic Composites, Inc., 1999, NAS3-27272
- [8] Ghaffari S A, Faghihi-Sani M A, Golestani F F. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33: 1479
- [9] Evan K, Yen S L, Marc A M *et al. Scripta Materialia*[J], 2010, 63: 577
- [10] Anazawa T, Tokumitsu S, Sekinelt *et al. Surface Science*[J], 1995, 328(3): 263
- [11] Liu J, Kan Y, Zhang G. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2010, 93: 980
- [12] Farzin A, Farhad G, Hamidreza R *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 56: 1
- [13] Kurbatkina V V, Patsera E I, Levashov E A *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(4): 4320
- [14] Perepezko J, Park J, Sakidja R. *US Patent, 7005191 B1*[P], 2006
- [15] Ali M, Ürgen M, Atta M *et al. Materials Chemistry and Physics* [J], 2013, 138: 944
- [16] Shaw N, Dicarolo J, Jacobson N *et al. NASA Technical Report, NASA-TM-100169* [R]. Cleveland, OH: NASA Lewis Research Center, 1987
- [17] Zeng Delin(曾德麟). *Powder Metallurgy Materials(粉末冶金材料)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989: 174
- [18] Lopez-de-la-torre L, Winkler B, Schreuer J *et al. Solid State Communications*[J], 2005, 134(4): 245
- [19] Deadmore Daniel L. *Vacuum*[J], 1966, 16(5): 283
- [20] Andrievskii R A, Strel'nikova N S, Poltoratskii N I *et al. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics Volume*[J], 1967, 6: 65
- [21] Zhang C, Gupta A, Seal S *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2017, 100: 1853
- [22] Farzin A, Farhad G, Hamidreza R *et al. Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 56: 1
- [23] Mann M, Thompson D, Serivalsatit K *et al. Crystal Growth & Design*[J], 2010, 10(5): 2146
- [24] Kim J, Kim M, Roh K *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 102(10): 6298
- [25] Wu Z, Chen X J, Struzhkin V V *et al. Physical Review B*[J], 2005, 71: 214 103
- [26] Paniz F. *Synthesis & Fundamental Formation Mechanism Study of High Temperature & Ultrahigh Temperature Ceramics*[D]. Florida: Florida International University, 2018
- [27] Browning P N, Konrad D, Crispin K *et al. International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2020, 17(3): 1540
- [28] Omar C, Salvatore G, Nasrin A N *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36: 1539
- [29] Omar C. *Process Development and Characterisation of (Ta, Hf)C Ultra-high Temperature Ceramics*[D]. London: Imperial College London, 2015
- [30] Ghaffari S A, Faghihi-Sani M A, Golestani-Fard F *et al. Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 41: 180
- [31] Jiang J M, Wang S, Li W. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2016, 99(10): 3198
- [32] Osama G B G. *Processing Development of 4TaC-HfC and Related Carbides and Borides for Extreme Environments*[D]. Ames: Iowa State University, 2012
- [33] Ghaffari S A, Faghihi-Sani M A, Golestani-Fard F *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33: 1479
- [34] Toth L E. *Transition Metal Carbides and Nitrides Refractory Materials*[M]. New York: Academic Press, 1971
- [35] Jiang Jinming(蒋进明). *Preparation and Characterization of Ta-Hf(Zr)-C Ternary Ceramics (Ta-Hf(Zr)-C 三元陶瓷的制备与表征)*[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2017
- [36] Shinada S, Inagaki M. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 1992, 75(10): 2671
- [37] Lakiza S M, Tyschenko J S, Lopato L M. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2011, 31(7): 1285
- [38] Konstantinos B. *High Temperature Behavior of Nuclear Materials Investigated by Laser Heating and Fast Pyrometry*[D]. Milano: Politecnico Di Milano, 2011
- [39] Galasso F S. *Chemical Vapor Deposited Materials*[M]. London: CRC Press, 1991: 86
- [40] Ruh R, Garrett H J, Domagala R F *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 1968, 51: 23
- [41] Lynch C T. *Hafnium Oxide*[M]. New York: Academic Press, 1970: 13
- [42] Leach J S L, Pearson B R. *Corrosion Science*[J], 1988, 28(1): 43
- [43] Courtright E L, Prater J T, Holcomb G R *et al. Oxidation of Metals*[J], 1991, 36: 423
- [44] Berkowitz J B. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1967, 114(10): 1030
- [45] Bargeron C B, Benson R C, Jette A N *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 1993, 76(4): 1040
- [46] Shimada S, Nakajima K, Inagaki M. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1997, 80(7): 1749
- [47] Charpentier L, Balat-Pichelin M, Sciti D *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33: 2867

- [48] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. *Journal of Materials Science* [J], 2004, 39: 5887
- [49] Xue L, Su Z, Huang Q Z *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 93: 165
- [50] Tan W, Li K, Li H *et al. Vacuum*[J], 2015, 116: 124
- [51] Xiang L, Cheng L, Fan X *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 93: 172
- [52] Ambreen N, Ariharan S, Kantesh B *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 109: 50
- [53] Ji L, Jiang Y. *Materials letters*[J], 2006, 60(12): 1502
- [54] Grey I E, Mumme W G, Roth R S. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2005, 178(11): 3308
- [55] Galetz M C. *Coating for Superalloys*[M]. Marila: Intech Press, 2015
- [56] Desmaison-Brut M, Alexandre N, Desmaison J. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 1997, 17: 1325
- [57] Lashtabeg A, Smart M, Riley D *et al. Journal of Materials Science* [J], 2013, 48: 258
- [58] Paul A, Binner J G P, Vaidhyanathan B *et al. Journal of Microscopy*[J], 2013, 250: 122
- [59] Nieto A, Kumar A, Lahiri D L *et al. Carbon*[J], 2014, 67: 398
- [60] Li M, Xu Q, Wang L *et al. Key Engineering Materials*[J], 2010, 434-435: 459
- [61] McCormack S J, Tseng K P, Weber R *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 102(8): 4848
- [62] Perepezko J H. *Technical Report, D-SC010477*[R]. Madison: University of Wisconsin, 2017
- [63] Yang Y, Perepezko J H, Zhang C. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2017, 197: 154
- [64] Sergey V U, Alexandra N, Richard J K W. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(10): 3381
- [65] Marnoch K. *Journal of Metals*[J], 1965, 17(11): 1225
- [66] Prater J T. *US Air Force Report, AFWAL-TR-88-4141*[R]. United States: US Air Force, 1988
- [67] Wen Q B, Riedel R, Ionescu E. *Corrosion Science*[J], 2018, 145: 191
- [68] Zhang C, Loganathan A, Boesl B *et al. Coatings*[J], 2017, 7: 111
- [69] Zhang C, Boesl B, Agarwal A. *Ceramics International*[J], 2017, 43: 14 798

## Progress on $Ta_xHf_{1-x}C(x=0\sim 1)$ Ultra-High Temperature Ceramics

Zhang Jian<sup>1</sup>, Jiang Jinming<sup>2</sup>, Zhou Yonggang<sup>1</sup>, Luo Qi<sup>1</sup>, Lu Ping<sup>1</sup>, Shi Changxiang<sup>1</sup>

(1. Jiuquan Satellite Launch Center, Lanzhou 732750, China)

(2. Air Force Engineering University, Xian 710051, China)

**Abstract:** Ultra-high temperature ceramics have the unique advantages of being able to maintain physical and chemical stability in ultra-high temperature environments ( $>2000\text{ }^\circ\text{C}$ ) and in reactive atmospheres (e.g., atomic oxygen, plasma environments), and thus have great potential for applications in thermal protection systems for high-speed aircraft and hot-end components for rocket engines. In recent years,  $Ta_xHf_{1-x}C(x=0\sim 1)$  ultra-high temperature ceramics have become a new hot topic in the field of ultra-high temperature ceramics due to their ultra-high melting points and excellent resistance to oxidation and ablation. Based on the available published reports, this paper presented a comprehensive review of the research progress on the composition, preparation, intrinsic properties and high-temperature oxidative ablation properties of  $Ta_xHf_{1-x}C(x=0\sim 1)$  ultra-high-temperature ceramics in abroad and domestic. The relevant progresses in the preparation and properties of the material systems were highlighted, the shortcomings of the existing studies were summarized, and the future research trends were prospected, aiming to provide useful guidance for the theoretical, experimental and application studies of  $Ta_xHf_{1-x}C(x=0\sim 1)$  ultra-high-temperature ceramics.

**Key words:** ultra-high temperature ceramics;  $Ta_xHf_{1-x}C(x=0\sim 1)$ ; preparation method; intrinsic properties; oxidation ablation properties

Corresponding author: Jiang Jinming, Ph. D., Associate Professor, Department of Basic Science, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, P. R. China, E-mail: 88jiangjinming@163.com