

纳米复相陶瓷 $\text{SiC}/(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{C}$ 的制备、微结构演变及力学性能汪震越¹, 卢 丽², 文青波², 余兆菊^{1,3}

(1. 厦门大学材料学院, 高性能陶瓷纤维教育部重点实验室, 福建 厦门 361005; 2. 中南大学, 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 3. 厦门大学材料学院, 厦门市电子陶瓷材料与元器件重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘 要: 采用聚合物先驱体转化法结合放电等离子烧结技术, 制备出近致密的 $\text{SiC}/(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{C}$ 纳米复相材料。通过 X 射线衍射仪、透射电子显微镜、扫描电子显微镜, 纳米压痕仪对 $\text{SiC}/(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{C}$ 纳米复相陶瓷的微结构演变及其力学性能进行了表征。结果表明, 通过对单源聚合物先驱体进行分子设计, 改变 SSP 中的 Hf/Ta 比例, 可以控制最终固溶 $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ 的组成。最终块体 $\text{SiC}/(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}/\text{C}$ 纳米复相陶瓷的开孔率为 4.87%, 其纳米压痕硬度为 (7.72 ± 1.36) GPa, 弹性模量为 (76.71 ± 7.89) GPa, 展现出良好的力学性能。

关键词: 单源先驱体; 聚合物先驱体转化法; 放电等离子烧结; 碳化硅基复相陶瓷

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-2757-10

网络出版时间: 2024-09-02



超高温陶瓷(UHTC)是指熔点在 3 000 °C 以上, 能在 2 000 °C 以上的高温极端环境中短时间保持物理和化学特性的陶瓷材料^[1-4]。第IVB和VB族过渡金属的碳化物(如 HfC, TaC)、硼化物(如 HfB₂, ZrB₂)、氮化物(如 HfN)都是典型的二元 UHTC^[5-6], 具有良好的高温力学性能和化学稳定性。其中, HfC 具有高达 3 900 °C 的熔点^[7-8]以及高硬度(27 GPa 至 33 GPa)^[9]。此外, HfC 稳定性好, 耐化学腐蚀能力强。TaC 的晶体结构与 HfC 相同^[10], 同样拥有着高熔点(3 800 °C)和高硬度(18.9 GPa)^[11-12]。由于 HfC 与 TaC 晶体结构相同, 且 Hf 和 Ta 的原子半径相近($r_{\text{Hf}} = 1.585 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ta}} = 1.457 \text{ \AA}$, $\Delta r < 0.15$), 理论上可以形成无限互溶的置换式固溶体 $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ ($0 < x < 1$)^[12-13]。性能上, $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ 继承了 HfC 和 TaC 耐高温的物理特性, 其中, $\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8}\text{C}$ 的熔点高达 4 300 K, 是公认的熔点最高的碳化物^[13-14]。相比单组分的 HfC 和 TaC, $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ 具有更高的氧化初始温度以及更低的氧化速率, 表明 $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ 抗氧化能力得到显著提高^[15-16]。

为提高 UHTC 在中低温环境中的抗氧化性能,

引入 SiC 第二相制成复相陶瓷是行之有效的方法, 在极端环境中可以形成 SiO_2 的致密氧化层覆盖在材料表面或填充单相陶瓷氧化后产生的孔隙, 抑制氧在陶瓷中的扩散, 减缓材料的氧化速率, 在 1 800 °C 以下具有良好的抗氧化保护作用^[17-19]。因此, 制备 $\text{SiC}/(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ 复相陶瓷具有重要的理论意义。

聚合物先驱体转化法(PDC)是以有机聚合物为先驱体, 经过交联、高温热解, 使之从有机物转变为无机陶瓷的方法与工艺。此外, 与传统的烧结法相比, PDC 法具有成型温度低, 晶粒尺寸小, 陶瓷组分均一独特优势。放电等离子体烧结(SPS)是一种利用脉冲直流电对粉末进行高速加热固化的烧结技术^[20], 相比传统的热压烧结法, 其更快的升温速率, 更低的烧结温度和更短的烧结时间, 无需烧结助剂, 得到的陶瓷晶粒更小, 能够使块体保留精细的微观结构^[20-22]。结合 PDC 与 SPS 技术的优势, 研究报道了致密块体 $\text{SiC}/\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}/\text{C}$ ^[23]和 $\text{SiC}/\text{Hf}_y\text{Ta}_{1-y}\text{C}_x\text{N}_{1-x}/\text{C}$ ^[24]纳米陶瓷的制备、微结构演变、导电性和电磁性能。

收稿日期: 2024-01-30。 修订日期: 2024-03-27。

基金项目: 国家自然科学基金(51872246; 52061135102)。

第一作者: 汪震越(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 余兆菊(1976—), 女, 博士, 教授;

文青波(1987—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-01-30. Revised date: 2024-03-27.

First author: WANG Zhenyue (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 1278615062@qq.com

Correspondent author: YU Zhaoju (1976—), female, Ph.D., Professor;

WEN Qingbo (1987—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhaojuyu@xmu.edu.cn; wentsingbo@csu.edu.cn

上述工作采用昂贵的四(二乙胺)基铪或四(二甲胺)基铪作为铪源,因含有氮元素导致最终陶瓷在 1 500 °C 发生分解造成质量损失,影响了其耐高温性能^[23, 25]。为此,本工作采用反应活性高且价廉的 HfCl_4 作为铪源与烯丙基超支化聚碳硅烷(AHPCS)之间通过脱氯化氢反应合成单源聚合物先驱体(SSP),制备含有双核壳结构 $\text{SiC}@\text{C}$ 和 $\text{HfC}@\text{C}$ 的 SiC-HfC-C 的纳米陶瓷^[26]。在此基础上,将 HfCl_4 、 TaCl_5 引入 AHPCS 成功制备了一系列具有优异加工性能的液态 SSPs,通过 PDC 法得到具有 $\text{SiC}@\text{C}$ 和 $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}@\text{C}$ 双核壳结构的 $\text{SiC}/(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{C}$ 纳米陶瓷,研究了其陶瓷化转变过程中相组成和微结构的演变。结合 PDC 和 SPS 技术制备了接近致密的 $\text{SiC}/(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{C}$ 块体材料,并研究了所制备陶瓷块体的力学性能。

1 实验

1.1 原料

HfCl_4 和 TaCl_5 [纯度(质量分数)98%] 由上海麦克林生化科技股份有限公司提供。 CHCl_3 (AR) 在使用之前精馏。通过文献[27]报道的方法,制备了式为 $[\text{SiH}_{1.30}(\text{CH}_3)_{0.60}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_{0.10}\text{CH}_2]_n$ 的 AHPCS。氩气和氮气纯度为 99.999%,用于 SSP 的合成、交联、热解及粉体的烧结。所有反应过程均采用 Schlenk 技术^[28],在惰性气氛下进行。

1.2 样品制备

1) 液态 SSPs 的合成

将 HfCl_4 作为铪源, TaCl_5 作为钽源, CHCl_3 作为溶剂,按照 Hf:Ta 摩尔比 7:3、1:1、1:4 的投料量,分别与 AHPCS 反应,制备出了一系列不同 Hf/Ta 的液态 SSPs,将得到的液态 SSPs 分别记为样品 LAH7T3、样品 LAH5T5 和样品 LAH2T8,液态 SSPs 投料比见表 1。

表 1 合成液态 SSPs 的投料量

Table 1 Ratio of raw materials in the feed used for synthesis of SSPs

Sample No.	$n(\text{HfCl}_4): n(\text{TaCl}_5)$	$m(\text{HfCl}_4+\text{TaCl}_5): m(\text{AHPCS})$
LAH7T3	7:3	1:4
LAH5T5	1:1	1:4
LAH2T8	1:4	1:4

n —Mole; m —Mass.

首先,将 0.091 g 的 HfCl_4 和 0.409 g 的 TaCl_5 粉末置入 100 mL 三口烧瓶中,采用 Schlenk 技术将三口烧瓶抽换气,并通入氮气保护,再加入 20 mL 的

CHCl_3 搅拌均匀。将 2.00 g 的 AHPCS 溶解在 30 mL 的 CHCl_3 中配制成溶液,然后通过注射器转入恒压滴液漏斗,将滴加速率调节在每分钟 20~30 滴,向三口烧瓶中匀速滴加 AHPCS 的 CHCl_3 溶液,控制在 30 min 内滴加结束,继续搅拌直至固体全部溶解,获得黄绿色澄清溶液后,将其温度升至 60 °C,并保温反应 1 h。通过减压蒸馏除去 CHCl_3 ,即可获得褐色的液态单源先驱体样品 LAH2T8。为了进行比较,在相同的条件下对 AHPCS 进行热处理(60 °C 保温 1 h),制备空白样并命名为样品 AHPCS-blank。

2) 液态 SSP 的交联固化及热解

在氮气保护下的三口烧瓶中进行 SSP 的交联固化(160 °C, 6 h),转化为黑色固体。将 160 °C 交联样品置入充满 Ar 的管式炉中进行 900 °C 热解,得到无定型的陶瓷粉体。随后,将 900 °C 热解获得的陶瓷粉体在 1 100 °C 至 1 600 °C 的温度范围退火 2 h,冷却到室温后即得到 $\text{SiC}/(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{C}$ 纳米复相陶瓷($x=0.7, 0.5, 0.2$)。

3) $\text{SiC}/(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}/\text{C}$ 的致密化

采用 SPS 技术将上述 1 400 °C 制备的 $\text{SiC}/(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}/\text{C}$ 粉体进行烧结,压力 50 MPa 的 Ar 气氛下,烧结温度 2 200 °C,保温 15 min,即可得到 $\text{SiC}/(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}/\text{C}$ 块体材料命名为 LAH2T8-bulk。从液态 SSP 到陶瓷块体的合成过程和热处理步骤如图 1 所示。

1.3 样品表征

用 Nicolet iS10 型 Fourier 红外光谱仪,分析单源先驱体的分子结构,测试条件:波数范围 4 000 cm^{-1} 到 500 cm^{-1} ,扫描次数 16 次。用 STA 449 F5 Jupiter 型热重分析仪,分析单源先驱体的热质量损失过程,升温速率 10 °C/min。用 SmartLab-SE 型 X 射线粉末衍射仪分析陶瓷粉体的相组成,测试条件:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA。用 Talos F200S 型透射电子显微镜分析样品的微结构,加速电压 200 kV。CLARA 型扫描电子显微镜观察样品表面形貌,加速电压 20 kV。用 iNano 型纳米压痕仪测试陶瓷块体的力学性能,使用 Berkovich 压头,最大载荷 20 mN。

2 结果与讨论

2.1 SSPs 的表征

图 2 为 AHPCS、样品 AHPCS-blank 以及 SSPs 的 FT-IR 谱。由图 2 可见,AHPCS 的红外吸收峰与文献报道一致^[29],通常发生在 AHPCS 中的硅氢加

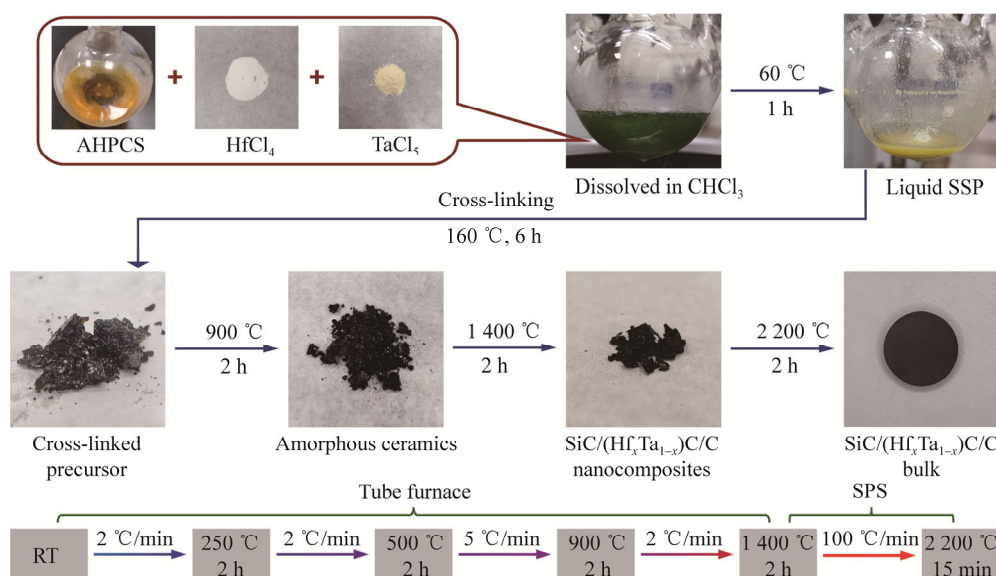


图 1 液态单源先驱体的合成及从先驱体到块体的制备流程图

Fig. 1 Synthesis of liquid SSP and preparation from precursor to bulk ceramics

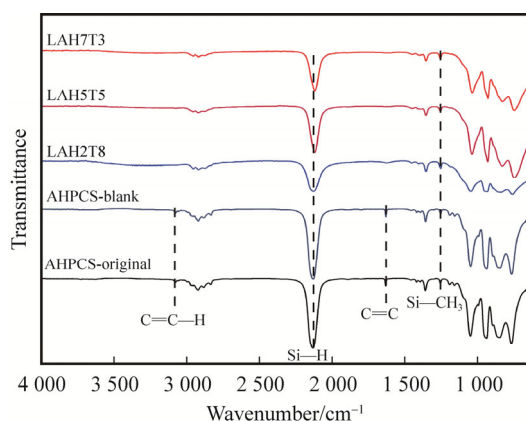


图 2 AHPCS、样品 AHPCS-blank 以及 SSPs 的 FT-IR 谱

Fig. 2 FT-IR spectra of AHPCS, AHPCS-blank and SSPs

成反应(发生在 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{Si}-\text{H}$ 之间)和脱氢偶合反应(发生在 $\text{Si}-\text{H}$ 之间)^[1], 都会消耗 AHPCS 中的 $\text{Si}-\text{H}$ 。但样品 AHPCS-blank 在波数 $3\,077\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 吸收峰, 以及 $2\,130\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{Si}-\text{H}$ 吸收峰, 与 AHPCS 谱相比, 其强度基本没有发生变化, 表明在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 硅氢加成反应和脱氢偶合反应尚未开始。

文献[26, 31]研究发现, MCl_n ($\text{M}=\text{Hf}, \text{Ta}$)可以

通过脱 HCl 反应(发生在 $\text{M}-\text{Cl}$ 和 $\text{Si}-\text{H}$ 之间)进入 AHPCS 的链段中, 本工作中, HfCl_4 和 TaCl_5 和 AHPCS 之间发生的脱 HCl 反应, 通过消耗 $\text{Si}-\text{H}$ 将 Hf 和 Ta 引入到 AHPCS 的链段中, 导致 $\text{Si}-\text{H}$ 红外吸收峰强度下降(见图 2)。此外, SSPs 中的 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰消失, 这表明过渡金属氯化物的添加促进了硅氢加成反应的进行。根据 FT-IR 结果, 液态 SSPs 的理想反应途径如图 3 所示。主要发生的化学反应包括: 1) 金属氯化物与 AHPCS 之间脱 HCl 的反应; 2) AHPCS 的硅氢加成反应。

2.2 SSPs 的交联和陶瓷化转变

经过 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 交联后先驱体的 FT-IR 谱如图 4 所示。由图 4 可见, 与交联后的样品 AHPCS-blank- $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 相比, 先驱体在 $2\,130\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{Si}-\text{H}$ 吸收峰强度明显下降, 证实 SSPs 的交联是通过脱 HCl 反应进一步消耗 $\text{Si}-\text{H}$ 实现的。

使用 TGA 对交联后的先驱体进行分析, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 样品 AHPCS-blank 的质量损失从 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始, 这是由于脱氢偶联反应(发生在 $\text{Si}-\text{H}$ 之间)放出了氢气; 而由于脱 HCl 反应, SSPs

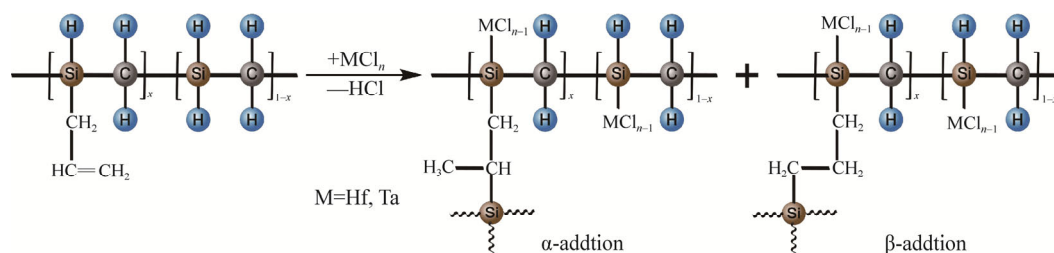


图 3 AHPCS 和金属氯化物合成液态 SSPs 过程中的理想反应途径

Fig. 3 Ideal reaction pathway during the synthesis of liquid SSPs from AHPCS and metal chlorides

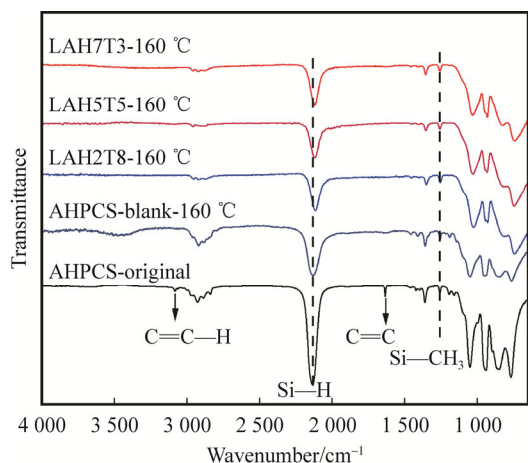


图 4 AHPCS 以及在 160 °C 经过 6 h 交联后的样品 AHPCS-blank 和 SSPs 的 FT-IR 谱

Fig. 4 FT-IR spectra of AHPCS, AHPCS-blank and SSPs cross-linked at 160 °C for 6 h

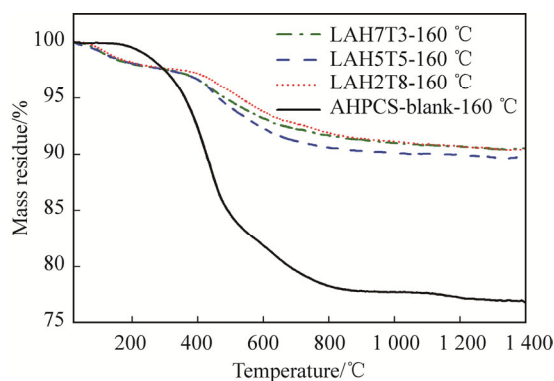


图 5 经过 160 °C 交联后的 SSPs 和样品 AHPCS-blank 的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curves of cross-linked SSPs and AHPCS-blank at 160 °C

的质量损失从室温就已经开始,且在 200 °C 时,SSPs 的质量损失约为 1.8%,略高于样品 AHPCS-blank。样品 LAH2T8-160 °C、样品 LAH5T5-160 °C、样品 LAH7T3-160 °C 和样品 AHPCS-blank-160 °C 在 900 °C 时的陶瓷产率分别为 91.3%、90.3%、91.4% 和 77.9%。在 900 °C 至 1400 °C 之间 SSPs 的质量仅有轻微的损失,这表明 SSPs 的陶瓷化转变在大约 900 °C 时基本完成。相比样品 AHPCS-blank-160 °C,SSPs 具有更高的陶瓷产率,这是因为过渡金属氯化物的引入,促进了 AHPCS 的交联从而提高其陶瓷产率^[32]。直到 1400 °C,样品 LAH2T8-160 °C、样品 LAH5T5-160 °C、样品 LAH7T3-160 °C 的陶瓷质量保留率分别为 90.5%、89.8%、90.5%,显著高于样品 AHPCS-blank-160 °C 的 77.0%。

为了研究 SSPs 陶瓷化转变过程中的结构演变,对不同温度下处理的 SSPs 进行了 FT-IR 分析,

结果如图 6 所示。随着温度从 160 °C 升高至 600 °C,由于脱 HCl 反应和脱氢偶合反应, Si—H 的强度逐渐降低,直至 600 °C 时 Si—H 的吸收峰完全消失。此外, 1356 cm⁻¹ 和 1253 cm⁻¹ 处的 Si—CH₂—Si 和 Si—CH₃ 吸收峰强度明显下降,这是由于 SSPs 在高温下陶瓷化转变过程中有机基团的分解所致^[33–35],在图 5 中对应质量的减少。900 °C 时官能团的吸收峰已经完全消失,表明陶瓷化转变已经完成,这也与 TGA 的结果基本一致。1300 °C 时,观察到 750 cm⁻¹ 处出现了宽吸收峰,归因于无定型的 SiC 结构^[36]。

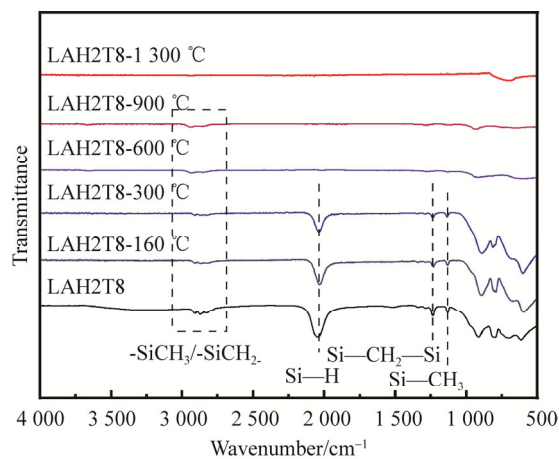


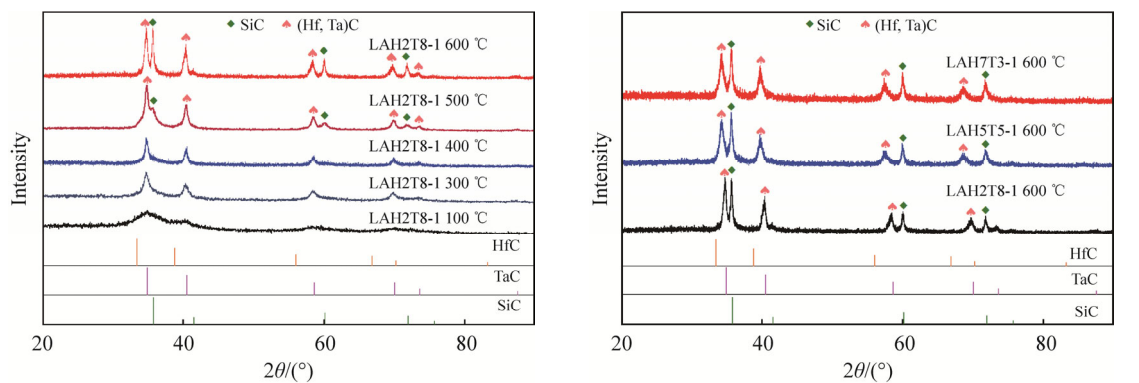
图 6 经过不同温度下处理的样品 LAH2T8 的 FT-IR 谱

Fig. 6 FT-IR spectra of LAH2T8 treated at different temperatures

2.3 陶瓷粉体的相组成和微结构演变

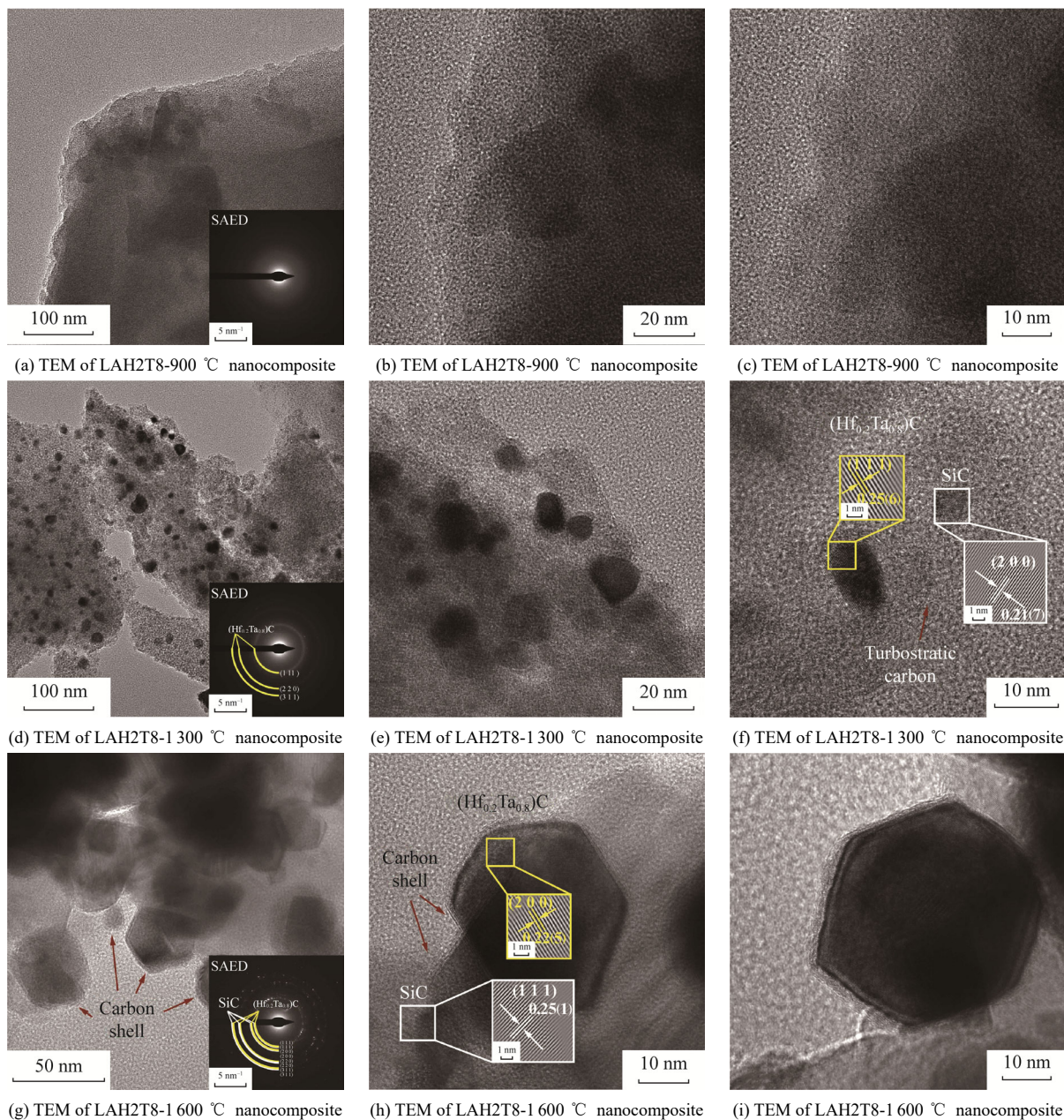
图 7 为 SiC/(Hf_xTa_{1-x})C/C 纳米复相陶瓷(x=0.7, 0.5, 0.2)的 XRD 谱如图 7a 所示。900 °C, 陶瓷还未出现明显的衍射峰,表明其非晶状态。在 1100 和 1300 °C, 出现了归属于 (Hf_{0.2}Ta_{0.8})C 的衍射峰。SiC (JCPDS 75-0254) 的特征衍射峰, 直至 1500 °C 时才在 XRD 谱中出现。此外, (Hf_{0.2}Ta_{0.8})C 晶面衍射角出现在 HfC (JCPDS: 73-0475) 和 TaC (JCPDS: 35-0801) 之间, 并且从 1300 °C 到 1600 °C 其晶面衍射角逐渐向低角度方向偏移, 这是因为随着退火温度的升高, Hf、Ta 和 C 逐渐形成了三组元单相固溶陶瓷, 使晶格常数发生了变化。不同 HfCl₄ 和 TaCl₅ 摩尔比制备的 SSPs 经过 1600 °C 退火后的样品 XRD 谱如图 7b 显示, 随着 (Hf_xTa_{1-x})C 中的 x 增加, 其衍射峰位置逐渐向低角度方向偏移, 表明通过改变合成过程中的投料比, 对 SSPs 进行分子设计, 可以控制过渡金属碳化物固溶产物的组成。

图 8 为 SiC/(Hf_{0.2}Ta_{0.8})C/C 纳米复相陶瓷的 TEM 照片。由图 8a 可见, SAED 照片中未发现清晰的



(a) LAH2T8-derived ceramics annealed at different temperatures

(b) LAT2T8, LAH5T5, LAH7T3-derived ceramics annealed at 1600 °C

图 7 $\text{SiC}/(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{C}$ 纳米复相陶瓷($x=0.7, 0.5, 0.2$)的 XRD 谱Fig. 7 XRD patterns of $\text{SiC}/(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{C}$ nanocomposites ($x=0.7, 0.5, 0.2$)

(a) TEM of LAH2T8-900 °C nanocomposite

(b) TEM of LAH2T8-900 °C nanocomposite

(c) TEM of LAH2T8-900 °C nanocomposite

(d) TEM of LAH2T8-1300 °C nanocomposite

(e) TEM of LAH2T8-1300 °C nanocomposite

(f) TEM of LAH2T8-1300 °C nanocomposite

(g) TEM of LAH2T8-1600 °C nanocomposite

(h) TEM of LAH2T8-1600 °C nanocomposite

(i) TEM of LAH2T8-1600 °C nanocomposite

图 8 $\text{SiC}/(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}/\text{C}$ 纳米复相陶瓷的 TEM 照片Fig. 8 TEM images of $\text{SiC}/(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}/\text{C}$ nanocomposites

衍射环或衍射斑, 结合高分辨率透射照片(HRTEM) 8b 至 8c 未观察到明显晶粒, 表明其 900 °C 退火后陶瓷为无定型结构。1 300 °C 时, 图 8d 中的 SAED 图显示出晶面间距对应于 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}$ 的多晶衍射环, 与 XRD 谱结果一致。并在图 8f 中观察到了宽为 0.25(6) nm 和 0.21(7) nm 的晶格条纹, 分别对应于 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}$ 晶面(1 1 1)和 $\beta\text{-SiC}$ 晶面(2 0 0)的晶面间距。从图 8d 至 8f 中看出 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}$ (深色颗粒)和 SiC (浅色颗粒)的晶粒直径范围在 5 nm 至 30 nm。此外, 还观察到了原位形成的乱层碳。当温度升高至 1 600 °C 时, 陶瓷基体中原位生成了 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}@\text{C}$ 和 $\text{SiC}@\text{C}$ 的核壳结构, 晶粒尺寸在 50~100 nm。碳壳层包覆陶瓷晶粒的核壳结构有效抑制陶瓷在高温下晶粒的生长, 利于提高陶瓷的高温和力学性能^[25]。在图 8h 和 8i 中观察到了宽为 0.22(5) nm 和 0.25(1) nm 的晶格条纹, 分别对应于 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}$ 晶面(2 0 0)和 $\beta\text{-SiC}$ 晶面(1 1 1)的晶面间距。立方 HfC 与 TaC 形成的 $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ 固溶体, 其晶格常数与 x 之间的关系符合 Vegard 定律^[1, 37–39], HfC 和 TaC 的标准晶格常数分别为

4.645 Å 和 4.454 Å^[40–41], 计算得 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}$ 的晶格常数为 4.492 Å。根据图 8h 和 8i 的晶面间距 0.22(5) nm 及其对应的 Miller 指数(2 0 0)对 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}$ 晶格常数 a 进行计算, 正交晶系晶格常数关系式见式(1)^[42], 通过计算 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}$ 的晶格常数 a 值为 0.45(0) nm, 与 Vegard 定律理论值 4.492 Å 相近。

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1)$$

其中: d 为晶面间距; a 为晶格常数; $(h\ k\ l)$ 为对应晶面的 Miller 指数。

图 9 为样品 LAH2T8-1600 °C 纳米复相陶瓷中纳米颗粒的 TEM 照片和 EDS 谱。由图 9 可见, Hf 和 Ta 元素均匀分布在 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}@\text{C}$ 纳米颗粒中, 元素特征 X 射线能谱显示出 Hf 和 Ta 的摩尔比接近 1:4, 符合 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}$ 中 Hf 与 Ta 的化学计量比, 再次表明调控先驱体合成中的投料比就可以控制陶瓷固溶体的组成。

2.4 陶瓷块体的相组成、微结构及其力学性能

以陶瓷粉体样品 LAH2T8-1400 °C 作为原材料,

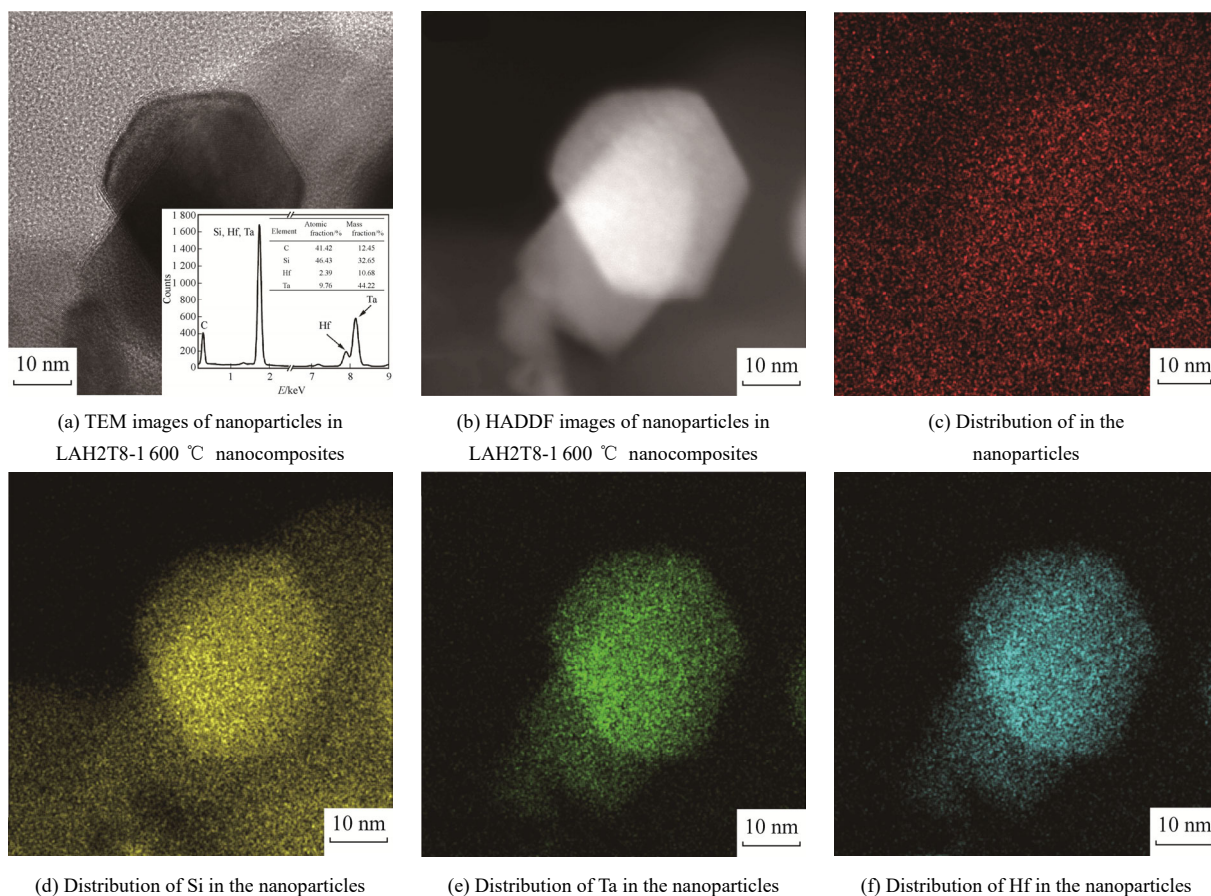


图 9 样品 LAH2T8-1600 °C 纳米复相陶瓷中纳米颗粒的 TEM 照片和 EDS 谱
Fig. 9 TEM images and EDS spectrum of nanoparticles in LAH2T8-1600 °C nanocomposites

采用 SPS 技术制备了近致密的块体样品 LAH2T8-bulk, 并进行体积密度与开孔率的测试。表 2 为样品 LAH2T8-bulk 的开孔率、体积密度、纳米压痕硬度、Vickers 硬度及弹性模量。由表 2 可见, 样品 LAH2T8-bulk 的体积密度约 2.55 g/cm^3 , 开孔率约 4.87%。通过纳米压痕仪对块体力学性能进行了测试, 载荷位移曲线见图 10, 纳米压痕硬度为 $(7.72 \pm 1.36) \text{ GPa}$, 弹性模量为 $(76.71 \pm 7.89) \text{ GPa}$, 表明其良好的力学性能。

样品 LAH2T8-bulk 的 SEM 照片和 EDS 光谱如图 11 所示。由图 11 可见, Hf、Ta、Si、C 分布均匀。进一步使用 Fullprof 软件对样品 LAH2T8-bulk 的 XRD 谱进行 Rietveld 全谱拟合精修晶体结构, 用 Pseudo-Voigt 函数对峰形进行拟合, 精修结果见图 12a。得到的全谱因子 R_p 为 6.60%, 加权全谱因子 R_{wp} 为 8.41%, 拟合优度因子 Chi^2 为 5.37, 表明模拟谱与测试得到的原始谱非常吻合。

图 12 为样品 LAH2T8-bulk 的 XRD 谱和 Rietveld 结构精修结果。计算得到的 SiC 和 $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ 晶格常数见图 12a。其中, $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ 晶格常数为 $4.476 \text{ \AA}$, 相对 Vegard 定律理论值呈较小的负偏差。图 12b 中对比了样品 LAH2T8-bulk 的结

晶相组成及其晶粒尺寸, $\beta\text{-SiC}$ 和 $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ 的质量分数分别为 60.7% 和 39.3%, 两相平均晶粒尺寸均小于 90 nm , 证明样品 LAH2T8-bulk 为纳米复相陶瓷材料。

表 2 样品 LAH2T8-bulk 的开孔率、体积密度、纳米压痕硬度、Vickers 硬度及弹性模量

Table 2 Porosity, apparent density, Indentation hardness(H_{IT}), Vickers hardness(H_V) and elastic modulus $s(E)$ of LAH2T8-bulk

Open porosity	Bulk density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	H_{IT}/GPa	$H_V/(\text{kgf}\cdot\text{mm}^{-2})$	E/GPa
4.87%	2.55	7.72 ± 1.36	715.21 ± 128.28	76.71 ± 7.89

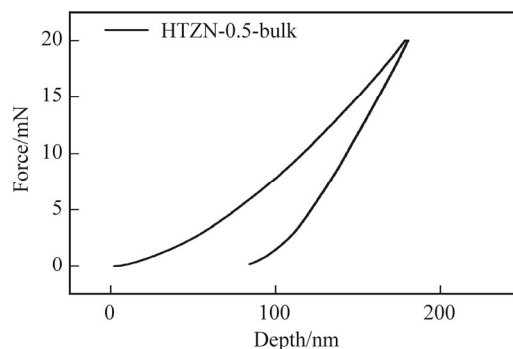


图 10 样品 LAH2T8-bulk 的载荷位移曲线
Fig. 10 Load-displacement curve of LAH2T8-bulk

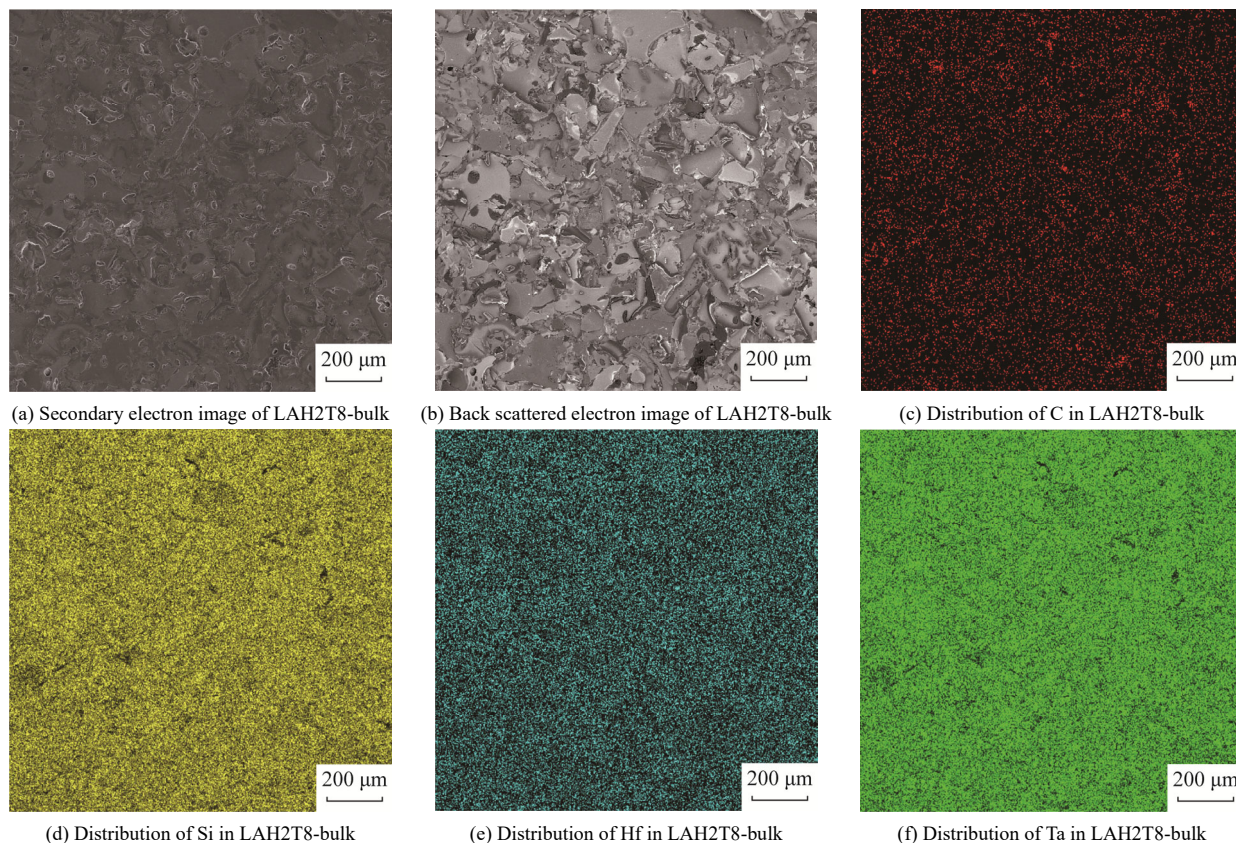
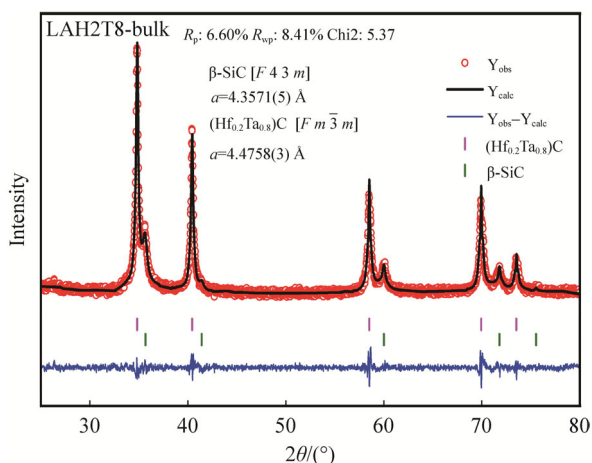
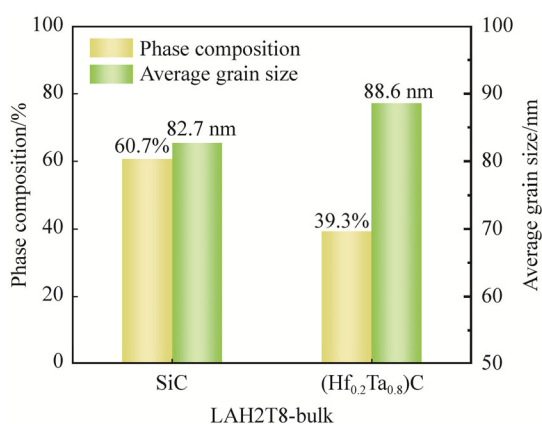


图 11 样品 LAH2T8-bulk 的 SEM 照片和 EDS 光谱
Fig. 11 SEM images and EDS spectra of LAH2T8-bulk



(a) XRD patterns and Rietveld refinement results for sample LAH2T8-bulk



(b) Composition of crystalline phases and their grain sizes in LAH2T8-bulk

图 12 样品 LAH2T8-bulk 的 XRD 谱和 Rietveld 结构精修结果
Fig. 12 XRD patterns and Rietveld refinement results for sample LAH2T8-bulk

3 结论

改变 $\text{HfCl}_4/\text{TaCl}_5$ 的投料比, 对 SSPs 进行分子设计, 有效调控最终 $\text{SiC}/(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{C}$ 纳米陶瓷中 $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ 固溶体的组成。该方法制备出的液态 SSPs, 900 °C 条件下的陶瓷产率高达 90% 以上。此外, $\text{SiC}/(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{C}$ 复相陶瓷中的 $\text{SiC}@\text{C}$ 和 $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}@\text{C}$ 核壳结构有利于提高其高温和力学性能。将 PDC 法与 SPS 相结合, 成功制备开孔率仅 4.87% 的近致密 $\text{SiC}/(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}/\text{C}$ 陶瓷块体。其中, 结晶相中 $\beta\text{-SiC}$ 和 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}$ 的质量分数分别为 60.7% 和 39.3%, 两相平均晶粒尺寸均小于 90 nm, 纳米压痕硬度 (7.72 ± 1.36) GPa, 弹性模量为 (76.71 ± 7.89) GPa, 表明其良好的力学性能。本研究中制备的液态 SSPs 可用于聚合物浸渍裂解制备连续纤维增强陶瓷基复合材料, 是航空飞行器高温热防护部件的重要候选材料。

参考文献:

- [1] IONESCU E, BERNARD S, LUCAS R, et al. Polymer-derived ultra-high temperature ceramics (UHTCs) and related materials[J]. Adv Eng Mater, 2019, 21(8): 1900269.
- [2] GOLLA B R, MUKHOPADHYAY A, BASU B, et al. Review on ultra-high temperature boride ceramics[J]. Prog Mater Sci, 2020, 111: 100651.
- [3] TANG S F, HU C L. Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: A review[J]. J Mater Sci Technol, 2017, 33(2): 117–130.
- [4] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments[J]. Scr Mater, 2017, 129: 94–99.
- [5] HU C L, TANG S F, PANG S Y, et al. Long-term oxidation behaviors of C/SiC composites with a SiC/UHTC/SiC three-layer coating in a wide temperature range[J]. Corros Sci, 2019, 147: 1–8.
- [6] NI D W, CHENG Y, ZHANG J P, et al. Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings[J]. J Adv Ceram, 2022, 11(1): 1–56.
- [7] SANI E, MERCATELLI L, SANSONI P, et al. Spectrally selective ultra-high temperature ceramic absorbers for high-temperature solar plants[J]. J Renew Sustain Energy, 2012, 4(3): 033104.
- [8] ZHANG C, BOESL B, AGARWAL A. Oxidation resistance of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions under the extreme conditions of a plasma jet[J]. Ceram Int, 2017, 43: 14798–14806.
- [9] ZENG Q F, PENG J H, OGANOV A R, et al. Prediction of stable hafnium carbides: Stoichiometries, mechanical properties, and electronic structure[J]. Phys Rev B, 2013, 88(21): 214107.
- [10] HE R Q, FANG L M, HAN T X, et al. Elasticity, mechanical and thermal properties of polycrystalline hafnium carbide and tantalum carbide at high pressure[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(13): 5220–5228.
- [11] JALALY M, GOTOR F J, SAYAGUÉS M J. Mechanochemical combustion synthesis of vanadium carbide (VC), niobium carbide (NbC) and tantalum carbide (TaC) nanoparticles[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2019, 79: 177–184.
- [12] THOMAS T, NISAR A, ZHANG C, et al. High strain rate response and mechanical performance of tantalum carbide-hafnium carbide solid solution[J]. Ceram Int, 2023, 49(23): 39099–39106.
- [13] KURBATKINA V V, PATSERA E I, LOGINOV P A, et al. Structure and properties of $(\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{C}$ and $(\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{C}$ solid solutions produced by SHS and hot pressing[J]. Ceram Int, 2021, 47(18): 26205–26214.
- [14] SAVVATIMSKIY A I, ONUFRIEV S V, MUBOYADZHYAN S A. Thermophysical properties of the most refractory carbide $\text{Ta}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}\text{C}$ under high temperatures (2000–5000 K)[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 907–914.
- [15] ZHANG J, WANG S, LI W, et al. Understanding the oxidation behavior of Ta-Hf-C ternary ceramics at high temperature[J]. Corros Sci, 2020, 164: 108348.
- [16] ZHANG C, LOGANATHAN A, BOESL B, et al. Thermal analysis of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions from room temperature to 1400 °C[J]. Coatings, 2017, 7(8): 111.
- [17] HAN W B, HU P, ZHANG X H, et al. High-temperature oxidation at 1900 °C of $\text{ZrB}_2\text{-xSiC}$ ultrahigh-temperature ceramic composites[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(10): 3328–3334.
- [18] SIMONENKO E P, SIMONENKO N P, SEVASTYANOV V G, et al. $\text{ZrB}_2/\text{HfB}_2\text{-SiC}$ ceramics modified by refractory carbides: An

- overview[J]. *Russ J Inorg Chem*, 2019, 64(14): 1697–1725.
- [19] WEN Q B, RIEDEL R, IONESCU E. Significant improvement of the short-term high-temperature oxidation resistance of dense monolithic HfC/SiC ceramic nanocomposites upon incorporation of Ta [J]. *Corros Sci*, 2018, 145: 191–198.
- [20] GHAREMANI D, EBADZADEH T, MAGHSODIPOUR A. Spark plasma sintering of mullite: Relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters [J]. *Ceram Int*, 2015, 41(5): 6409–6416.
- [21] ZHANG M X, ZHAO X R, ZHANG J T, et al. Sintering mechanism of TiB₂ reinforced Ti(C,N)-based cermet during reaction spark plasma sintering [J]. *Inter J Refract Met Hard Mater*, 2024, 118: 106489.
- [22] ZHAO S X, SONG X Y, ZHANG J X, et al. Effects of scale combination and contact condition of raw powders on SPS sintered near-nanocrystalline WC–Co alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2008, 473(1/2): 323–329.
- [23] WEN Q B, XU Y P, XU B B, et al. Single-source-precursor synthesis of dense SiC/HfC_xN_{1-x}-based ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(22): 13678–13689.
- [24] WEN Q B, YU Z J, XU Y P, et al. SiC/(Hf_yTa_{1-y}C_xN_{1-x})/C ceramic nanocomposites with Hf_yTa_{1-y}C_xN_{1-x}-carbon core-shell nanostructure and the influence of the carbon-shell thickness on electrical properties[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(4): 855–864.
- [25] WEN Q B, YU Z J, RIEDEL R, et al. Single-source-precursor synthesis and high-temperature evolution of a boron-containing SiC/HfC ceramic nano/micro composite[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(5): 3002–3012.
- [26] YU Z J, YANG Y J, MAO K W, et al. Single-source-precursor synthesis and phase evolution of SiC–TaC–C ceramic nanocomposites containing core-shell structured TaC@C nanoparticles[J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9(3): 320–328.
- [27] HUANG T H, YU Z J, HE X M, et al. One-pot synthesis and characterization of a new, branched polycarbosilane bearing allyl groups[J]. *Chin Chem Lett*, 2007, 18(6): 754–757.
- [28] YU Z J, LI F, ZHU Q K. Single-source-precursor synthesis and phase evolution of NbC–SiC–C ceramic nanocomposites with core-shell structured NbC@C and SiC@C nanoparticles[J]. *Adv Powder Mater*, 2022, 1(1): 100009.
- [29] HUANG M H, FANG Y H, LI R, et al. Synthesis and properties of liquid polycarbosilanes with hyperbranched structures[J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113(3): 1611–1618.
- [30] IONESCU E, KLEEBE H J, RIEDEL R. Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC–NCs): Preparative approaches and properties[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(15): 5032–5052.
- [31] YU Z J, YANG Y J, MAO K W, et al. Single-source-precursor synthesis and phase evolution of SiC–TaC–C ceramic nanocomposites containing core-shell structured TaC@C nanoparticles[J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9(3): 320–328.
- [32] YU Z J, MAO K W, FENG Y. Single-source-precursor synthesis of porous W-containing SiC-based nanocomposites as hydrogen evolution reaction electrocatalysts[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(6): 1338–1349.
- [33] LI H B, ZHANG L T, CHENG L F, et al. Effect of the polycarbosilane structure on its final ceramic yield[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28(4): 887–891.
- [34] LI H B, ZHANG L T, CHENG L F, et al. Polymer–ceramic conversion of a highly branched liquid polycarbosilane for SiC-based ceramics[J]. *J Mater Sci*, 2008, 43(8): 2806–2811.
- [35] YU Z J, ZHAN J Y, ZHANG Z H, et al. Preparation, microstructure and magnetic properties of Fe-containing SiC ceramic nanocomposites derived from Fe(CO) 5-modified AHPSC[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(6): 6945–6952.
- [36] YU Z J, PEI Y X, LAI S Y, et al. Single-source-precursor synthesis, microstructure and high temperature behavior of TiC–TiB₂–SiC ceramic nanocomposites[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(8): 5949–5956.
- [37] LI Z H, WANG Y L, XIONG X, et al. Microstructure and growth behavior of Hf(Ta)C ceramic coating synthesized by low pressure chemical vapor deposition[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 705: 79–88.
- [38] BARROSO G, LI Q, BORDIA R K, et al. Polymeric and ceramic silicon-based coatings—A review[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(5): 1936–1963.
- [39] WEN Q B, RIEDEL R, IONESCU E. Solid-solution effects on the high-temperature oxidation behavior of polymer-derived (Hf, Ta)C/SiC and (Hf, Ti)C/SiC ceramic nanocomposites[J]. *Adv Eng Mater*, 2019, 21(5): 1800879.
- [40] PENG J H, TIKHONOV E. Improving the mechanical properties of HfC-based ceramics by exploring composition space of Hf_{1-x}Ta_xC and HfC_{1-x}N_x[J]. *Comput Mater Sci*, 2021, 195: 110464.
- [41] BUYAKOVA S P, DEDOVA E S, WANG D K, et al. Phase evolution during entropic stabilization of ZrC, NbC, HfC, and TiC[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(8): 11747–11755.
- [42] SHIROKA T. Introduction to solid state physics[J]. *Contemp Phys*, 2020, 61(3): 221–222.

Preparation, Microstructure Evolution and Mechanical Properties of SiC/(Hf_xTa_{1-x})C/C Nanocomposites

WANG Zhenyue¹, LU Li², WEN Qingbo², YU Zhaoju^{1,3}

(1. Key Laboratory of High Performance Ceramic Fibers, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; 3. Key Laboratory of Electronic Ceramic Materials and Devices, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Extended Abstract

Introduction HfC and TaC are typical ultra-high temperature ceramics (UHTCs), which are important candidate materials for thermal protection components in high-speed aircraft. However, their oxidation resistance at medium and low temperatures is

relatively poor. Due to the similar crystal structures of HfC and TaC, and the close atomic radii of Hf and Ta ($r_{\text{Hf}} = 1.585 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ta}} = 1.457 \text{ \AA}$, $\Delta r < 0.15$), theoretically, they can form an infinitely miscible substitutional solid solution $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ ($0 < x < 1$). Among them, $\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8}\text{C}$ has a melting point as high as 4300 K, which is recognized as the highest melting point carbide. Compared with single-component HfC and TaC, $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ exhibits higher initial oxidation temperature and lower oxidation rate, indicating significantly improved oxidation resistance. In this work, a series of processable liquid single-source precursors (SSPs) were successfully prepared by introducing HfCl_4 and TaCl_5 into allylhydridopolycarbosilane (AHPCS). Through the polymer-derived ceramic (PDC) method, $\text{SiC}/(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{C}$ nanocomposites with core-shell structured $\text{SiC}@C$ and $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}@C$ nanoparticles were obtained, and the evolution of phase composition and microstructure during the ceramic transformation process was investigated. Combining PDC and spark plasma sintering (SPS) technology, nearly dense $\text{SiC}/(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{C}$ bulk materials were prepared, and the mechanical properties of the resulting bulk ceramic were investigated.

Methods Chemically stoichiometric amounts of HfCl_4 and TaCl_5 were weighed and reacted with AHPCS in CHCl_3 solvent at 60°C to prepare a series of SSPs. The molecular structure of the synthesized SSPs was characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR, Nicolet iS10, Thermo Fisher Scientific). Thermal behavior analysis of the SSPs was conducted using a thermogravimetric analyzer (TGA, STA 449 F5 Jupiter, NETZSCH). The SSPs were heat-treated at temperatures ranging from 900°C to 1600°C to obtain $\text{SiC}/(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{C}$ nanocomposite powders. The phase composition of the ceramic powders was analyzed using X-ray diffraction (XRD, SmartLab-SE, Rigaku Corporation) with $\text{Cu K}\alpha 1$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The microstructure and phase composition of the samples were analyzed using transmission electron microscopy (TEM, Talos F200S, Thermo Fisher Scientific) and selected area electron diffraction (SAED). The powders were sintered using a spark plasma sintering (SPS, CXSPS-40A, Chenxin Corporation) at 50 MPa and 2200°C to prepare $\text{SiC}/(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}/\text{C}$ bulk materials, named LAH2T8-bulk. The surface morphology of LAH2T8-bulk was observed using scanning electron microscopy (SEM, CLARA, TESCAN). The hardness and elastic modulus of the bulk materials were measured using a nano-indenter (iNano, Nanomechanics, Inc.) with a Berkovich tip under a maximum load of 20 mN. The volume density and porosity of LAH2T8-bulk were measured using the water immersion method.

Results and discussion During the synthesis of liquid SSPs, the main reactions are dehydrochlorination between metal chlorides and AHPCS. The crosslinking of liquid SSPs is achieved through further consumption of Si-H via dehydrochlorination reactions. The ceramic yield of the obtained SSPs at 900°C exceeds 90%. By combining the PDC method with SPS, nearly dense $\text{SiC}/(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}/\text{C}$ ceramic bulk with an open porosity of 4.87% were successfully prepared. In the crystalline phases, the mass fractions of $\beta\text{-SiC}$ and $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}$ are 60.7% and 39.3%, respectively, with average grain sizes of both phases being less than 90 nm. The measured nanoindentation hardness is $(7.72 \pm 1.36) \text{ GPa}$, and the elastic modulus is $(76.71 \pm 7.89) \text{ GPa}$.

Conclusions By altering the feed ratio of $\text{HfCl}_4/\text{TaCl}_5$ during the synthesis process of the SSPs and designing their molecular structure, the composition of the transition metal carbide solid solution products in the final $\text{SiC}/(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{C}$ nanocomposites can be effectively controlled. After heat treatment at 1600°C , core-shell structured $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}@C$ and $\text{SiC}@C$ nanoparticles were *in-situ* formed in the ceramic matrix. The combination of the PDC approach with SPS technology results in the bulk $\text{SiC}/(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{C}/\text{C}$ ceramic nanocomposites with good mechanical properties.

Keywords single-source-precursor; polymer derived ceramic; spark plasma sintering; silicon carbide-based nanocomposite