

超高熔点 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的制备工艺与性能研究进展

肖鹏¹, 祝玉林², 王松¹, 余艺平¹, 李浩¹

(1. 国防科技大学 空天科学学院, 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073; 2. 中国人民解放军 32382 部队, 武汉 430311)

摘要: $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷是碳化钽(TaC)和碳化铪(HfC)在一定条件下以任意比例形成的系列固溶体, 其熔点普遍在 4000 K 以上, 最高可达 4300 K, 且硬度高、模量高、热导率低、抗高温氧化和抗烧蚀性能优异, 具备在极端热环境(>3000 K)下服役的潜力, 成为耐超高温材料领域的研究热点和前沿。本文综述了近年来 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷在粉体合成技术、致密化工艺和机理、室温力学性能、热物理性能、抗氧化性能、抗烧蚀性能等方面所取得的研究进展, 分析了 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷粉体不同合成技术的优劣及致密化的难点, 讨论了 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷组成、结构和性能之间的相互关系。此外, 本文还指出了 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷目前存在的挑战, 并对未来潜在的发展方向作了展望。

关键词: TaC; HfC; 耐超高温; 固溶陶瓷; 极端热环境; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Research Progress on the Preparation and Characterization of Ultra Refractory $Ta_xHf_{1-x}C$ Solid Solution Ceramics

XIAO Peng¹, ZHU Yulin², WANG Song¹, YU Yiping¹, LI Hao¹

(1. Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China. 2. Unit 32382 of People's Liberation Army of China, Wuhan 430311, China)

Abstract: $Ta_xHf_{1-x}C$ ($0 < x < 1$) solid solution ceramics, a series of solid solutions of tantalum carbide (TaC) and hafnium carbide (HfC) over the whole range of composition, have been considered as promising candidates for many important applications which can tolerate temperature above 3000 K due to their high melting points (> 4000 K), high hardness (~ 30 GPa), low coefficient of thermal expansion, excellent oxidation resistance, and excellent ablation resistance. Over the past decades, some extreme conditions required for aerospace industry have greatly promoted the development of $Ta_xHf_{1-x}C$ materials, and dozens of literatures were published in this area. In this paper, the research progress of $Ta_xHf_{1-x}C$ solid solution ceramics was introduced in terms of powder synthesis techniques, densification methods and mechanism, mechanical properties at room temperature, thermophysical properties, oxidation and ablation resistance. Advantages and disadvantages of three common techniques (solid solution between metal carbides, carbonization reaction of metals, and carbothermal reduction of metal oxides) for synthesizing $Ta_xHf_{1-x}C$ powder as well as the difficulties in densification of $Ta_xHf_{1-x}C$ solid solution ceramics were analyzed. Influence of sintering process on microstructure and mechanical properties at room temperature of $Ta_xHf_{1-x}C$ solid solution ceramics was discussed briefly. The hardness, elastic modulus, K_{IC} , melting point, thermal

收稿日期: 2020-08-10; 收到修改稿日期: 2020-10-10; 网络出版日期: 2020-10-30

作者简介: 肖鹏(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: xspi3@126.com

XIAO Peng (1991-), male, PhD candidate. E-mail: xspi3@126.com

通信作者: 王松, 研究员. E-mail: wangs_0731@163.com

WANG Song, professor. E-mail: wangs_0731@163.com

conductivity, coefficient of thermal expansion, oxidation and ablation behavior of $Ta_xHf_{1-x}C$ solid solution ceramics with different Ta/Hf ratios were summarized. It revealed that $Ta_xHf_{1-x}C$ solid solution ceramics will obtain a good performance on both mechanical properties and oxidation resistance when Ta/Hf was approximately 1. Furthermore, the remaining challenges and future outlook of $Ta_xHf_{1-x}C$ solid solution ceramics were also addressed.

Key words: TaC; HfC; ultra-high temperature resistance; solid solution ceramics; extreme thermal environment; review

在超高温陶瓷材料中,碳化钽(TaC)和碳化铪(HfC)均具有 NaCl 型面心立方(Face-centered cubic, fcc)晶体结构,且 Hf 原子($r_{Hf}=0.1585$ nm)和 Ta 原子($r_{Ta}=0.1457$ nm)的半径差异小于 15%,所以两者理论上可以无限互溶,形成一种新型三元超高温陶瓷— $Ta_xHf_{1-x}C(0<x<1)$ 固溶陶瓷^[1]。在性能上, $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷继承了 TaC 和 HfC 优异的热物理性能,熔点最高可达 4300 K^[2],热导率和热膨胀系数也远低于难熔金属。同时,得益于固溶强化效应, $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的硬度极高,抗高温氧化和烧蚀性能十分突出^[3-8],具备在极端热环境下(>3000 K)服役的潜力,是高马赫数($Ma>8$)飞行器鼻锥、机翼前缘等部件的优异候选材料^[9]。因此, $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷成为当前耐超高温材料领域的前沿研究热点。

事实上, $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的研究始于上世纪 20 年代,但当时并未引起科学界足够的关注^[1]。直到 20 世纪 60 年代,随着宇航技术的兴起, $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷才迎来发展期(1960s~1980s),此时期的研究工作主要围绕 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的熔点和相平衡关系展开^[10-17]。Rudy 等^[13-14]则基于对 91 种不同组成 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷熔融行为的系统研究,建立了 Ta-Hf-C 三元体系的相图,为后续 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的组成设计奠定了基础。进入 21 世纪,在国防科技工业明确的应用需求牵引下,依托先进的材料计算、制备及表征技术, $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的发展进入了加速期。在理论计算方面, Kim 等^[3-5,18-19]基于第一性原理和密度泛函理论,对 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷晶型结构、电子结构、物理性能及力学性能进行了计算预测,初步探究了 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷组成、结构和性能之间的关系。在制备工艺方面, Jiang 等^[20-23]开发了 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷粉体的新型液相合成技术,突破了传统固相合成技术存在的固溶温度高和固溶不充分等难题,将单相 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷粉体的合成温度降低了约 400 K。Zhang 等^[24-29]则对 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的烧结致密化工艺进行了优化,制备的样品相对密度达到 98%以上。在性能表征方面, Zhang 等^[6,30-32]研究了 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的物理化学性能和高温失效行为。Guzmán 等^[33-38]则研究了 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷涂层作为应用的服役表现。上

述这些研究极大地丰富了 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的知识与数据体系。

总体而言,经过数十年的发展, $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷已基本实现了可控制备,相关结构和性能也基本明晰。但目前对于 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的研究仍相对独立分散,尚未有文献对其研究进展状况进行系统梳理。为此,本文将对 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的制备工艺、组成结构及物理化学性能等方面的最新研究进展进行总结,分析其中存在的优点和难点,并展望 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的潜在发展方向,以期对 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的后续发展与应用提供参考。

1 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷粉体的合成

合成高质量 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷粉体是制备 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的前提和关键。基于所用原料的不同, $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷粉体的合成技术主要分三种:金属碳化物高温固溶法(Solid solution between metal carbides)、金属与碳反应固溶法(Carbonization reaction of metals)及金属氧化物碳热还原反应固溶法(Carbothermal reduction of metal oxides)。表 1 对比了三种工艺的优劣。

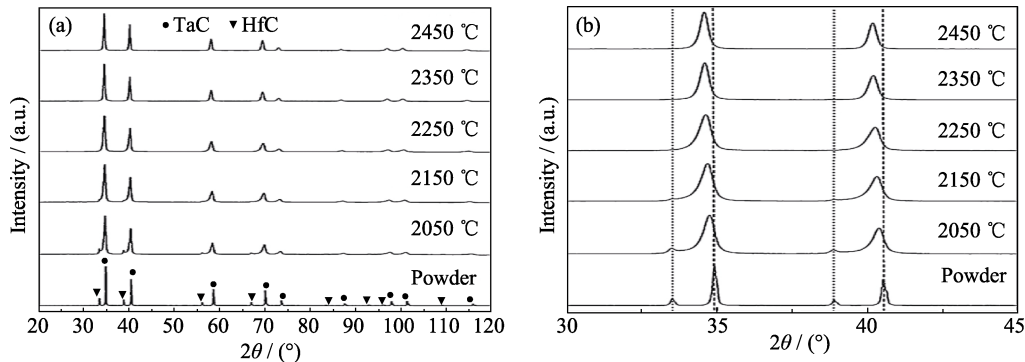
1.1 金属碳化物高温固溶法

金属碳化物高温固溶法是直接以 TaC、HfC 粉末为原料,经机械混合均匀后进行高温热处理,驱使混合粉体中 Ta、Hf 及 C 原子相互扩散固溶而形成 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷粉体的一种方法^[39-40]。根据 Ta-Hf-C 三元体系的相图, TaC 和 HfC 固溶的理论起始温度为 887 °C^[14],但 Ghaffari 等^[41]研究了 TaC 和 HfC 两相在高温下的扩散固溶行为,认为金属碳化物高温固溶法合成单相 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷粉体的温度一般都要达到 2000 °C 以上。进一步地, Barraza 等^[32]以 TaC 和 HfC 的混合粉末通过放电等离子烧结工艺,在原位合成 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷粉体的同时实现了烧结致密化,样品中 HfC 和 TaC 的 XRD 特征峰在升高制备温度至 2350 °C 时才会完全合并(见图 1),实现了单相固溶。

另外,由于碳化物中 Ta 的空位激活能(3.5 eV)小于 Hf (9.3 eV),即 TaC 更容易产生内部金属空位

表 1 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷粉体不同合成技术的优缺点Table 1 Advantages and disadvantages of different techniques for preparation of $Ta_xHf_{1-x}C$ powder

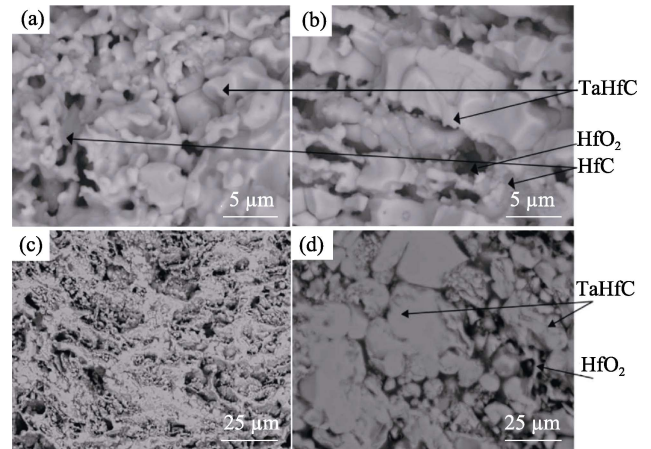
Item	Solid solution between metal carbides	Carbonization reaction of metals	Carbothermal reduction of metal oxides
Advantages	Being easy to operate; products have high purity and could achieve densification simultaneously	High temperature is not necessary; the whole process lasts only several seconds, not time consuming	Easy to operate; raw materials are cheap; have potential to synthesize single-phase products with fine grain size at relatively low temperature
Disadvantages	Need high temperature and long time; products are not single-phase solid solution with elements uneven distribution	The reaction process is unable to control; products are usually not pure	The phase and microstructure of products are closely related to the distribution and binding state of oxides and carbon

图 1 (a)不同合成温度制得 $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 固溶陶瓷的 XRD 图谱; (b) 2θ 为 $30^\circ\sim 45^\circ$ 区间的 XRD 图谱^[32]Fig. 1 (a) XRD patterns of $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ solid solution ceramic before and after SPS at different temperatures and (b) more detailed diffraction patterns between 30° and 45° ^[32]

供 Hf 原子迁移, 进而演变为溶剂组分^[42]。因此, $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的 x 数值越大, 可供 Hf 原子扩散迁移的金属空位越多, 合成则越容易, 所需的合成温度越低。反之, x 数值越小, 可供 Hf 原子扩散迁移的金属空位越少, 合成则越困难, 所需的合成温度越高。Deadmore^[10]甚至认为以碳化物高温固溶法合成 $Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$ 和 $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 两个体系的固溶陶瓷, 前者需要的合成温度要比后者高出 500 K。

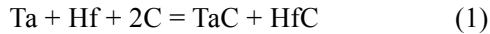
1.2 金属与碳反应固溶法

金属与碳反应固溶法是以金属 Ta、Hf 的粉体与碳源为原料, 经机械混合均匀后, 在高温下发生碳化反应原位生成 TaC 和 HfC(反应方程见式(1)), 并相互固溶得到 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷粉体的一种方法^[1,43-46]。为提供较高的反应温度环境及细化晶粒, 大多数研究者基于金属与碳反应基本原理, 借助自蔓延高温合成技术(Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS)合成 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷粉末。Kurbatkina 等^[43-45]将 Ta 粉、Hf 粉和炭黑混合后加以机械合金预活化处理, 然后通过 SHS 工艺合成了团聚严重的 $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 固溶陶瓷粉体, 其微观形貌如图 2 所示。产物的残留孔隙率约为 40%, 晶粒大小为 1~10 μm , 物相组成为 81%~88%的 $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 相、2%~5%的 HfC 相、10%~14%的 HfO_2 相。改变原料的加料顺序, 按化学计量比先将 Hf 粉与炭黑

图 2 不同 SHS 工艺合成的 $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 固溶陶瓷粉体微观形貌^[43]Fig. 2 Morphology of $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ solid solution ceramics synthesised by different SHS methods^[43]

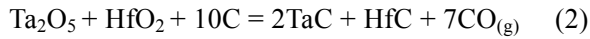
(a,b) Mix Ta, Hf and carbon black simultaneously; (c,d) Mix Hf and carbon black first

预活化, 再加入 Ta 粉、炭黑, 最终得到了无 HfC 相残留的 $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 固溶陶瓷团聚粉体。相比碳化物高温固溶法, 自蔓延高温合成 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷粉体的优点在于合成温度更低, 时间更短, 成本更低; 缺点是无法控制原料之间的反应进程, 且金属 Ta 粉和 Hf 粉在高温下容易氧化, 制得的 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷粉体往往会存在一定的杂质相^[1]。



1.3 金属氧化物碳热还原反应固溶法

金属氧化物碳热还原反应固溶法是基于碳热还原机理,以金属 Ta、Hf 的氧化物粉体(通常为 Ta_2O_5 和 HfO_2)与碳源为原料,通过碳热还原反应原位生成 TaC 和 HfC 相(反应方程见式(2)),并相互固溶得到 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷粉体的一种方法^[47-48]。这种方法由于原料来源广,成本低,非常适合工业化生产。但是 Ta_2O_5 和 HfO_2 的碳还原活性不同,前者与碳的反应温度比后者低约 400 °C。因此,直接以 Ta_2O_5 、 HfO_2 粉体与碳源反应合成 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷粉体会不可避免地出现 TaC、HfC 分步生成,从而导致固溶温度高、固溶不充分等问题。在 Feng 等^[47]的研究中,尽管对 Ta_2O_5 、 HfO_2 和 C 粉进行了高能球磨预处理,但 $\text{Ta}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}\text{C}$ 固溶陶瓷粉体的合成温度仍高达 2200 °C。



为了克服 TaC 和 HfC 分步生成的缺点,近年来,研究者借鉴液相法制备纳米晶难熔金属碳化物的思路,以 Ta、Hf 的可溶化合物和可溶性碳源为原料,通过溶胶-凝胶工艺^[23,49-50]、水热工艺^[22]和溶剂热工艺^[20-21]预先制备 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷粉体的前驱体,然后对前驱体进行高温热处理即可得到 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷粉体。这些工艺方法通过利用液相介质使 Ta、Hf、C 三种元素达到原子级或分子级混合,从而缩短后续碳热还原反应的原子扩散距离;或利用液相介质实现 TaO_x 与 HfO_x 的特定结构自组装,缩小 Ta_2O_5 、 HfO_2 与 C 的反应温度差,从而促使 TaC、HfC 同步生成。如 Jiang 等^[20-21]首先采用溶剂热工艺合成出内核富 Ta、中间层富 Hf、表层富 C 的 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷粉体前驱体,然后再经 1600 °C 左右的高温热处理即合成了单相 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷粉体。图 3 为溶剂热工艺合成的 $\text{Ta}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{C}$ 固溶陶瓷粉体的微观形貌,SEM 和 TEM 照片显示粉体呈近球形结构,内部 Ta、Hf、C 三种元素分布均匀,无偏聚现象,其晶粒尺寸为 10~20 nm,晶面间距为 0.263 nm,与理论计算值(0.262 nm)高度吻合,呈现单相固溶的特点。

2 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷的烧结致密化

烧结是陶瓷材料由粉料转变为致密化块体、并赋予其特定结构和性能的一个必经过程,也是制备陶瓷材料的最后一道工序。 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷粉体可以通过热压烧结(Hot Pressing, HP)、热等静压烧

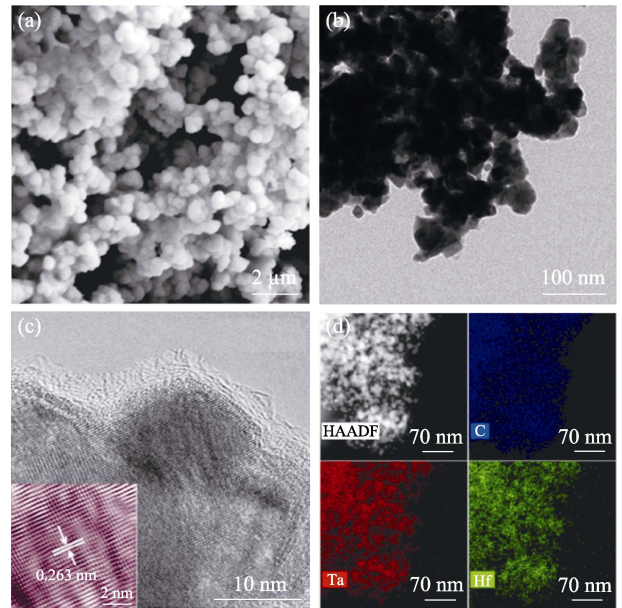


图 3 采用溶剂热合成 $\text{Ta}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{C}$ 固溶陶瓷粉体的微观形貌^[21]
Fig. 3 Morphologies of $\text{Ta}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{C}$ powders synthesized via solvothermal method^[21]
(a) SEM image; (b) TEM image; (c) HRTEM image; (d) EDS mapping

结(Hot Isostatic Pressing, HIP)、无压烧结(Pressureless Sintering, PS)和放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)等多种工艺实现致密化^[25-30,40,51]。只是受限于 Ta-C 和 Hf-C 极强的键能和较低的热扩散系数,要想得到完全致密化的样品难度大,往往需要非常高的温度和压力,特别是富 Hf 的 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷。以 $\text{Ta}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}\text{C}$ 和 $\text{Ta}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{C}$ 固溶陶瓷为例, Patterson 等^[9]以 2000 °C、41.37 MPa 的热压工况制备的样品,相对致密度分别仅有 92.2%和 86.9%; Zhang 等^[30]将烧结温度和压力提高到 2100 °C 和 70 MPa,得到的样品相对致密度达到了 99.6%和 99.2%,硬度和模量则分别为 (30.3 ± 1.6) 、 (36.7 ± 1.2) GPa 和 (462.5 ± 3.1) 、 (559.3 ± 6.5) GPa, 近乎两倍于前者测得的数值。

值得注意的是,提高烧结温度虽然有助于 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷的致密化,但随着烧结温度的升高,陶瓷的晶粒会快速长大。图 4 是不同温度烧结得到 $\text{Ta}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}\text{C}$ 固溶陶瓷的微观形貌^[52],当烧结温度为 1900 K 时,材料的晶粒尺寸约为 0.8 μm,而当烧结温度为 2473 K 时,晶粒尺寸则达到了 3.7 μm,且随着保温时间延长至 2 h,其晶粒尺寸进一步增大到 13.6 μm。

添加烧结助剂也是提高陶瓷致密度的一种常用手段。对于 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷, B_4C ^[2]、 VC ^[9,51]、 MoSi_2 ^[26-29]、 TaSi_2 ^[26]、碳纳米管^[28]、 WC ^[25,39]和 SiC ^[52-54]等材料均能起到改善致密性的作用。在

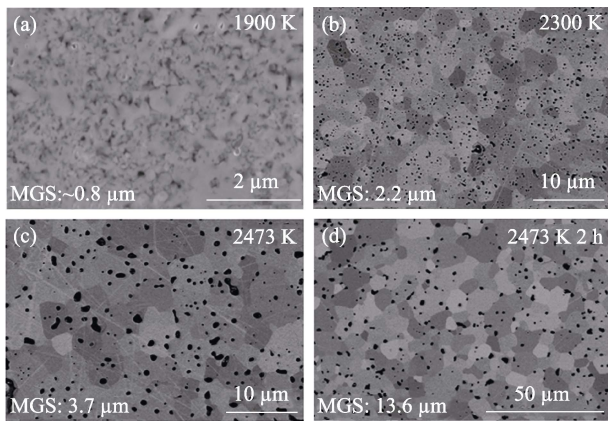


图 4 不同烧结温度制得 $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 固溶陶瓷的微观形貌^[52]
Fig. 4 SEM images of $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ solid solution ceramic sintered at different temperatures^[52]

$Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷致密化研究的报道中, Gaballa 等^[25]和 Ghaffari 等^[26]等取得的成绩最为突出, 前者添加体积分数 30% 的 WC 使得 $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 固溶陶瓷在 1500 °C、106 MPa 热压工况下烧结 60 min 即达到了 (99.00±0.36)% 的相对致密度, 样品的硬度为 (22.5±0.64) GPa; 后者以体积分数 12% 的 $MoSi_2$ 和 $TaSi_2$ 作为烧结助剂使得 $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 固溶陶瓷在 1650 °C、30 MPa 放电等离子工况下烧结 5 min 实现了完全致密, 制品的硬度为 (15.2~17.7) GPa。虽然引入烧结助剂可以改善 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的烧结特性, 但烧结助剂一般熔点相对较低, 会降低 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的耐温能力, 需要综合考量。

总之, 目前 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷致密化的技术问题已基本解决, 而致密化机理的研究较少。在为数不多的报道中, Barraza 等^[32]基于样品晶界处的 HRTEM 及 EDS 表征结果, 提出固态扩散是 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的致密化机理。蒋进明^[21]则认为 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的致密化机制主要是表面扩散、晶格扩散和晶界迁移, 并将其致密化过程分为 3 个阶段: 起始阶段, 粒子间的接触颈长大; 中间阶段, 粒子间的开孔发生收缩、失衡和破裂, 形成少量孤立的孔洞; 最终阶段, 晶粒长大将孔洞包裹在内部形成闭孔。但以上理论未得到其他研究者的证实。

3 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的力学性能

$Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的室温和高温力学性能是衡量其服役性能优劣的关键指标, 由于 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的高温力学性能仍是空白, 表 2 只列举了不同组成 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷室温力学性能。

$Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的硬度与材料的致密度、固溶程度以及组成配比密切相关。通常, 相同的组成配

比, 材料的致密度越高, 两相固溶效果越好, 硬度越高, 如蒋进明^[21]以溶剂热合成的单相 $Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$ 固溶陶瓷粉体为原料烧结制备的样品, 致密度为 97.9%, 硬度达到 37.9 GPa, 在所有公开报道的数据中最高, 比 TaC(18.9 GPa)和 HfC(22.1 GPa)的硬度高出 50%左右^[30], 接近于立方氮化硼(cBN)的硬度值。但当致密度和固溶程度大致相同时, 在化学键结合强度、价电子结构和金属度等因素的多元作用下, $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的硬度表现出随 HfC 固溶量的增加先增大后减小的趋势, 在 $x=0.5$ 附近取得最大值^[30]。

$Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的弹性模量约为 450~600 GPa, 与 TaC(537 GPa)和 HfC(461 GPa)相差不大, 受固溶程度和致密度的影响较小, 但随着 HfC 固溶量的增加呈线性减小, 这与 Kim 等^[18]通过第一性原理计算得到的规律一致 ($Ta_{0.75}Hf_{0.25}C$ 、 $Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$ 和 $Ta_{0.25}Hf_{0.75}C$ 的弹性模量计算值分别约为 506、498 和 475 GPa)。原因在于弹性模量反映的是材料体系内部原子之间的键合强度, 而 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的 Ta-C 键和 Hf-C 键与 TaC 和 HfC 并无区别。

$Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷具有本征脆性, 断裂韧性 K_{IC} 普遍在 $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以下, 随 Ta/Hf 组成的变化趋势不太明显。为了提高 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的断裂韧性, Zhang 等^[54]以 TaC、HfSi₂ 和炭黑通过原位反应制备了 SiC/ $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 复合材料, 并控制烧结温度, 促使 SiC 发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变, 使材料的弯曲强度和断裂韧性分别较 $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 固溶陶瓷提高了 23.5% 和 45.9%。第二相颗粒增韧陶瓷的机理主要有裂纹偏转和桥联等。对 SiC/ $Ta_xHf_{1-x}C$ 体系, Ghaffari 等^[26]认为两种材料热膨胀系数的失配会在 SiC 颗粒周围产生许多微裂纹, 也能起到增韧的作用。

4 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的耐高温性能

高超声速飞行器在大气层再入以及在大气层内巡航飞行时, 飞行器的鼻锥、机翼前缘等尖锐部件需要承受严苛的热力氧耦合环境考验, 对材料的力学性能、抗氧化性能和抗烧蚀性能等提出了极高的要求。作为极端热环境下服役的优异候选材料, $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷不仅力学性能在耐超高温陶瓷中较为突出, 其耐高温性能同样十分优异。

4.1 热物理性能

$Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷具有极高的熔点。自问世以来, 研究者利用 Pirani-Alterum 法^[13,15]和激光法^[1-2,31]等多种途径测试了不同组成 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的熔点, 最终得到的熔点普遍在 4000 K 以上, 其中

表 2 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的室温力学性能
Table 2 Mechanical properties of $Ta_xHf_{1-x}C$ solid solution ceramics at room temperature

	Raw powder	Sintering method	Relative density/%	Hardness/GPa	Elastic modulus/GPa	$K_{IC}/(MPa \cdot m^{1/2})$	Ref.
$Ta_{0.9}Hf_{0.1}C-12vol\% MoSi_2$	TaC, HfC, MoSi ₂	SPS	100.0	(15.0±0.2)	—	(3.2±0.3)	[26]
$Ta_{0.9}Hf_{0.1}C-12vol\% TaSi_2$	TaC, HfC, TaSi ₂	SPS	100.0	(15.9±0.3)	—	(3.3±0.2)	[26]
$Ta_{0.87}Hf_{0.13}C$	TaC, HfC	HIP	>98.0	24.1	575.4	—	[3]
$Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$	$Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$	HP	99.6	(30.3±1.6)	(462.5±3.1)	(2.2±0.4)	[30]
$Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$	$Ta_xHf_{1-x}C$	HP	94.4	27.2	491.7	3.0	[21]
$Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$	TaC, HfC	SPS	97.8	(16.7±0.9)	(443.2±23.7)	(4.6±1.1)	[40]
$Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$	TaC, HfC	SPS	(97.7±0.1)	(19.3±1.3)	(459.0±5.8)	(2.9±0.9)	[32]
$Ta_{0.8}Hf_{0.2}C-10vol\% MoSi_2$	TaC, HfC, MoSi ₂	SPS	99.8	(18.5±0.5)	(482.0±2.0)	(4.2±0.2)	[29]
$Ta_{0.8}Hf_{0.2}C-12vol\% MoSi_2$	TaC, HfC, MoSi ₂	SPS	100.0	(15.2±0.5)	—	(3.9±0.2)	[26]
$Ta_{0.8}Hf_{0.2}C-12vol\% TaSi_2$	TaC, HfC, TaSi ₂	SPS	100.0	(17.7±0.4)	—	(3.2±0.1)	[26]
$Ta_{0.75}Hf_{0.25}C$	TaC, HfC	HIP	>98.0	28.6	567.7	—	[3]
$Ta_{0.7}Hf_{0.3}C-12vol\% MoSi_2$	TaC, HfC, MoSi ₂	SPS	97.8	(15.9±0.6)	—	(3.9±0.1)	[26]
$Ta_{0.7}Hf_{0.3}C-12vol\% TaSi_2$	TaC, HfC, TaSi ₂	SPS	98.9	(18.2±0.7)	—	(2.8±0.1)	[26]
$Ta_{0.67}Hf_{0.33}C$	$Ta_{0.67}Hf_{0.33}C$	HP	95.3	29.7	483.0	2.5	[21]
$Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$	$Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$	HP	99.2	(36.7±1.2)	(559.3±6.5)	(2.9±0.4)	[30]
$Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$	$Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$	HP	97.9	37.9	591.0	2.5	[21]
$Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$	TaC, HfC	SPS	98.2	(17.1±1.1)	(523.8±7.0)	(6.0±0.7)	[40]
$Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$	TaC, HfC	SPS	(95.7±0.3)	(22.1±1.8)	(549.0±11.2)	(2.9±0.7)	[32]
$Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$	TaC, HfC	HIP	>97.0	23.5	469.9	—	[3]
$Ta_{0.3}Hf_{0.7}C$	HfO ₂ , Ta ₂ O ₅ , graphite	SPS	98.7	(20.0±0.9)	—	(5.2±0.2)	[48]
$Ta_{0.25}Hf_{0.75}C$	$Ta_{0.25}Hf_{0.75}C$	HP	96.5	(29.9±2.2)	(436.4±13.8)	(2.2±0.2)	[30]
$Ta_{0.25}Hf_{0.75}C$	TaC, HfC	HIP	>98.0	29.1	593.5	—	[3]
$Ta_{0.2}Hf_{0.8}C$	$Ta_{0.2}Hf_{0.8}C$	HP	95.9	(35.1±1.1)	(554.7±8.8)	(2.3±0.5)	[21]
$Ta_{0.2}Hf_{0.8}C$	TaC, HfC	SPS	(87.0±0.2)	(16.7±3.0)	(438.0±17.8)	(3.4±0.6)	[32]
$Ta_{0.2}Hf_{0.8}C$	TaC, HfC	SPS	98.8	(19.1±0.3)	(577.3±6.0)	(5.5±0.6)	[40]
$Ta_{0.2}Hf_{0.8}C$	HfO ₂ , Ta ₂ O ₅ , graphite	SPS	100.0	(19.7±0.7)	—	5.1	[48]
$Ta_{0.17}Hf_{0.83}C$	TaC, HfC	HIP	>98.0	26.6	534.2	—	[3]
$Ta_{0.1}Hf_{0.9}C$	HfO ₂ , Ta ₂ O ₅ , graphite	SPS	99.3	(19.7±0.8)	—	—	[48]

Savvatimskiy 等^[2]测得 $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 陶瓷的熔点为 (4300±80) K, 位列世界上所有已知物质之首。由于在 4000 K 以上高温环境中精确地测试材料的熔点极为困难, 不同研究者以不同方法实测的 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷熔点数值差异较大, 关于 $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 固溶陶瓷是否是世界上熔点最高的物质这一问题目前仍存在争论。在 Savvatimskiy 等^[2]和 Andriievski 等^[15]的研究中, $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 固溶陶瓷的熔点高于 TaC 和 HfC; 而在 Rudy^[13]和 Barraza 等^[31]的研究中, $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 固溶陶瓷的熔点虽然高于其它固溶体系, 但低于非化学计量比的 TaC 或 HfC。为了避免实验方法造成的误差, 一些研究者结合相图分析^[19]和密度泛函理论(Density functional theory, DFT)^[55]等方法, 通过模拟计算也得到了不同组成 $Ta_xHf_{1-x}C$ 陶瓷的熔点, 但规律也各不相同。

$Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的热导率为 20~55 W/(m·K), 比 ZrB_2 和 HfB_2 要低, 但随着温度的升高逐渐增大^[1]。Kim 等^[18]基于 Clarke 方程提出 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的最小热导率与密度和杨氏模量呈正相关, 与相对分子质量呈负相关, 其数值随着 TaC 含量的增加而变大, 这与本课题组的研究结果基本一致^[21]。

至于 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的热膨胀系数, Barraza^[1]测得其在 25~2000 °C 区间的数值为 $(7.08\sim7.66)\times 10^{-6} K^{-1}$, 随 HfC 固溶含量的增加而增大。而在 Barantseva 等^[17]的研究中, $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的热膨胀系数随着 TaC 固溶量的增加先减小后增大, 当 Hf/Ta 比为 3:7 时取得最小值, 认为 TaC 和 HfC 固溶会促使体系的自由电子参与成键, 进而提升固溶陶瓷的稳定性, 表现出更低的热膨胀系数, 但未就 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷热膨胀系数的升高加以解释。

4.2 抗氧化性能

$Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的抗氧化能力显著优于 TaC 和 HfC, 在 1000 °C 左右才会出现明显的氧化增重, 不仅氧化起始温度比两种二元陶瓷高^[21, 56], 而且氧化速率也远低于 TaC 和 HfC。在空气中 1500 °C 保温 30 min 时, $Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$ 和 $Ta_{0.25}Hf_{0.75}C$ 固溶陶瓷的氧化率小于 20%, 而 TaC 和 HfC 的实测值分别达到 100% 和 40%^[6]。

$Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷突出的抗氧化性能源自于独特的氧化行为。在 TaC 氧化过程中, 固态氧化产物随着温度的升高会经历多次相变并产生约 2 倍的体积膨胀, 导致最终形成的 Ta_2O_5 层在液化前存在大量的裂纹和气孔; 而在 HfC 氧化过程中, 在材料表面生成的 HfC_xO_{1-x} 过渡层和 HfO_2 (熔点约 2900 °C) 外层, 当温度低于 1600 °C 时疏松多孔, 致密性较差^[57]。两种材料的氧化层在低温区均无法有效隔绝氧的扩散, 而氧扩散速率越快, 材料的抗氧化性能越差。前文已提及, Ta_2O_5 和 HfO_2 以 1 : 3 的摩尔比固溶形成 $Hf_6Ta_2O_{17}$, 因此 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的氧化产物主要是 $Hf_6Ta_2O_{17}$ 与 Ta_2O_5 或 HfO_2 的混合物^[57], 具体物相组成则与 HfC/TaC 的固溶比密切相关: 根据 HfO_2 - Ta_2O_5 的相组成关系图(图 5), 对于 $Hf/Ta < 2$ 的 $Ta_xHf_{1-x}C$ 体系, 其氧化产物主要为 Ta_2O_5 和 $Hf_6Ta_2O_{17}$; 对于 $2 < Hf/Ta < 4.5$ 的 $Ta_xHf_{1-x}C$ 体系, 其氧化产物全部为 $Hf_6Ta_2O_{17}$; 对于 $Hf/Ta > 4.5$ 的 $Ta_xHf_{1-x}C$ 体系, 其氧化产物主要为 HfO_2 和 $Hf_6Ta_2O_{17}$ ^[58]。相比 Ta_2O_5 , 生成 $Hf_6Ta_2O_{17}$ 的体积膨胀更小, 且在高温下无任何相变, 形成的氧化层内部裂纹较少; 相比 HfO_2 ,

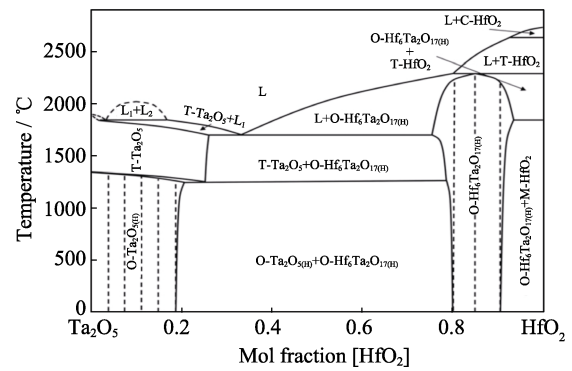


图 5 Kriven 等建立的 HfO_2 - Ta_2O_5 相组成关系图^[58]

Fig. 5 HfO_2 - Ta_2O_5 -temperature phase space built by Kriven, et al^[58]

$Hf_6Ta_2O_{17}$ 的熔点更低(两者熔点相差约 500 K), 更易于在材料表面液化, 铺展成完整的液膜。此外, $Hf_6Ta_2O_{17}$ 的热导率(约 3.75 W/(m·K))^[59]和氧扩散系数($(2.33\sim 5.17)\times 10^{-11} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)^[6]非常低, 与 Ta_2O_5 能形成共晶组织(共晶组织的结构见图 6), 消除晶界, 在微观上减少氧扩散的通道, 与 HfO_2 复合还可构建热障效果突出的防护层, 从而使 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷具有出色的抗氧化性能。

结构决定性能。不同组成 $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷因氧化产物和氧化层结构不同, 其抗氧化性能也有较大差异。Zhang 等^[6]对六种不同体系 $Ta_xHf_{1-x}C$ ($x=1, 0.8, 0.5, 0.25, 0.2, 0$) 固溶陶瓷的抗氧化性能研究表明, 随着 HfC 固溶量的增加, $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的氧化增重和速率先减小后增大, 氧化活化能则先增大后减小, 三者都在 $x=0.25$ 附近取得极值。进一步探究其机理发现, $Ta_xHf_{1-x}C$ 固溶陶瓷的氧化传质机制主要为氧扩散。 $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 和 $Ta_{0.2}Hf_{0.8}C$ 两种固溶

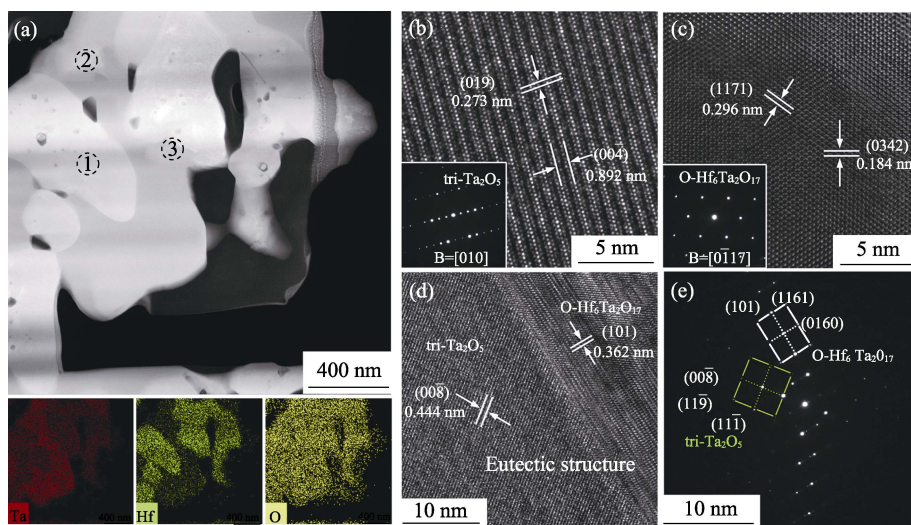
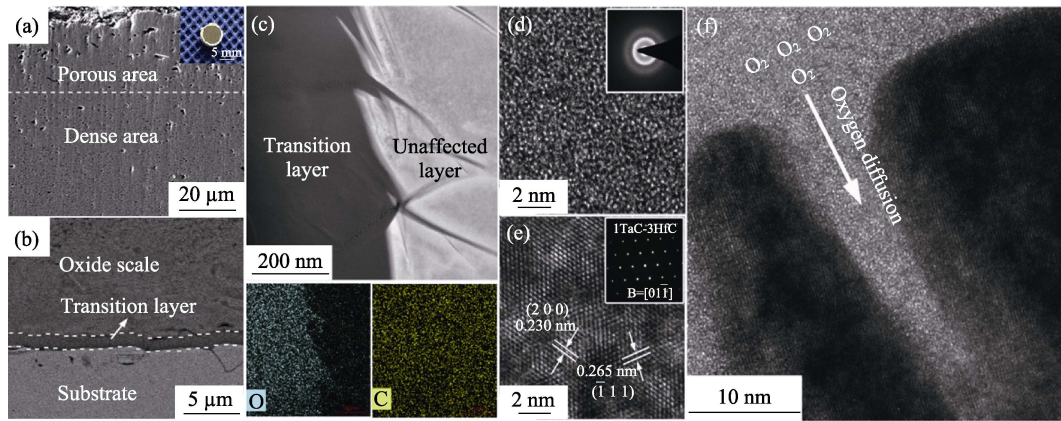


图 6 $Hf_6Ta_2O_{17}$ - Ta_2O_5 共晶结构的形貌^[6]

Fig. 6 Morphologies of $Hf_6Ta_2O_{17}$ - Ta_2O_5 eutectic structure^[6]

- (a) STEM images and associated EDS element mapping; (b) HRTEM image and corresponding SAED pattern of area 2;
- (c) HRTEM image and corresponding SAED pattern of area 1; (d) HRTEM image of area 3; (e) SAED pattern of area 3

图 7 $\text{Ta}_{0.25}\text{Hf}_{0.75}\text{C}$ 固溶陶瓷的氧化层微观形貌^[6]Fig. 7 Morphologies of $\text{Ta}_{0.25}\text{Hf}_{0.75}\text{C}$ ceramic after oxidation^[6]

(a,b) SEM image of oxide scale; (c) STEM image of transition layer; (d) STEM and SAED results for transition layer; (e) STEM and SAED results for unaffected layer; (f) STEM result for border area of transition layer and unaffected layer

陶瓷的氧化层中 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 相比较少, 与 TaC 和 HfC 的氧化层致密性相当, 仍存在大量的裂纹或气孔; $\text{Ta}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{C}$ 固溶陶瓷的氧化层在微观上呈现 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 为骨架、 Ta_2O_5 为填充相的“多孔桁架/液相填充”形貌, 非常致密但不具备溶氧效果; 而 $\text{Ta}_{0.25}\text{Hf}_{0.75}\text{C}$ 固溶陶瓷的氧化层由致密的 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 内层和相对多孔的 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 表层组成, 在氧化层和基体之间还存在一层厚度为 1~2 μm 的 Hf-Ta-O-C 过渡层(图 7(a,b)), 其晶格结构如图 7(c,f)所示。可以看到, 无序态的 Ta-Hf-C-O 具有较好的溶氧能力和氧化迟滞效应。因此, 连续致密的 Ta-Hf-C-O 过渡层可以在氧化层阻碍氧扩散的基础上, 进一步降低氧的扩散速率

4.3 抗烧蚀性能

$\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷的抗烧蚀性能优异^[53,60-62]。Wang 等^[35]以 $\text{Ta}_{0.25}\text{Hf}_{0.75}\text{C}$ 固溶陶瓷作为 C/C 复合材料的保护涂层, 经氧乙炔测试复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率分别由 $(0.108 \pm 0.012) \text{ g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{s})$ 、 $(0.02279 \pm 0.00008) \text{ mm/s}$ 降为 $(0.001 \pm 0.002) \text{ g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{s})$ 、 $(0.00046 \pm 0.00002) \text{ mm/s}$ 。Zhang 等^[53]发现添加 SiC 可以进一步提升 $\text{Ta}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}\text{C}$ 固溶陶瓷的抗烧蚀性能。高导热率的 SiC 不仅有利于体系内部的热量传递, 同时会抑制 TaC 相的活性氧化, 降低 $\text{Ta}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}\text{C}$ 固溶陶瓷的氧化反应级数。

烧蚀过程是动态氧化过程, 在高温焰流的冲刷下, 基体会表现出氧化、机械剥离和熔融蒸发三种行为, 因此 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷烧蚀层的结构演变与氧化行为类似, 只受烧蚀焰流冲刷和基体活性氧化引起的 Ta 流失影响, 不同结构对应不同的 Hf/Ta 比。基于当前对 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷烧蚀层结构演变

行为的认识, 认为 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷的抗烧蚀性能随着 HfC 固溶量的增加应先变好后变差, 在 x 大于 0.5 时, 有最佳抗烧蚀性能。

5 展望

$\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷熔点高、抗氧化烧蚀能力突出, 在极端热环境下服役具有其他任何材料无法比拟的优势。基于未来高超声速飞行器更快飞行速度的发展要求, 可以预见, $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷将会迎来更广阔的发展空间。但受限于烧结难度大、本征脆性等自身缺陷, $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷要想在装备上得到应用, 后续还需要从以下四个方向重点开展研究:

1) 开展 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 粉体的低成本、大批量制备技术研究。针对 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 粉体合成难度大、成本高的难题, 对现有工艺进行优化升级或开发新的合成工艺, 为 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷的工程化应用提供稳定、可靠的原料保障。

2) 开展 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷的增韧研究。针对 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷的本征脆性, 从材料体系和结构优化两方面着手, 探索可行的增韧途径, 进一步改善 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷的性能, 充分发挥 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷在耐超高温结构材料领域的应用潜力。

3) 开展 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷的复杂构件成型技术研究。针对 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷难以烧结成型的缺点, 深入研究 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷的烧结机理, 开发高致密度 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷的近净成形的高温烧结技术。

4) 加强 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷的动态服役考核, 掌握 $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ 固溶陶瓷在复杂环境下的失效模式, 为工程应用的材料选型提供数据支撑。

参考文献:

- [1] BARRAZA O C. Process development and characterisation of (Ta, Hf)C ultra-high temperature ceramics. London: Imperial College London, PhD Thesis, 2015.
- [2] SAVVATIMSKIY A I, ONUFRIEV S V, MUBOYADZHYAN S A. Thermophysical properties of the most refractory carbide $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ under high temperatures (2000–5000 K). *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**: 907–914.
- [3] SMITH C J, YU X X, GUO Q Y, *et al.* Phase, hardness, and deformation slip behavior in mixed $Hf_xTa_{1-x}C$. *Acta Materialia*, 2018, **145**: 142–153.
- [4] IVASHCHENKO V I, TURCHI P E A, MEDUKH N R, *et al.* A first-principles study of the stability and mechanical properties of ternary transition metal carbide alloys. *Journal of Applied Physics*, 2019, **125**: 235101.
- [5] KIM J, KWON H, KIM B, *et al.* Finite temperature thermal expansion and elastic properties of $(Hf_{1-x}Ta_x)C$ ultrahigh temperature ceramics. *Ceramics International*, 2019, **45**(8): 10805–10809.
- [6] ZHANG J, WANG S, LI W, *et al.* Understanding the oxidation behavior of Ta-Hf-C ternary ceramics at high temperature. *Corrosion Science*, 2020, **164**: 108348.
- [7] ZHANG C, BOESL B, AGARWAL A. Oxidation resistance of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions under the extreme conditions of a plasma jet. *Ceramics International*, 2017, **43**(17): 14798–14806.
- [8] PATTERSON M C L, HE S, FEHRENBACHER L L, *et al.* Advanced HfC-TaC oxidation resistant composite rocket thruster. *Materials and Manufacturing Processes*, 1996, **11**(3): 367–379.
- [9] PATTERSON M C L, FULCHER M, HILMAS G, *et al.* Advanced tactical and boost nozzle materials. 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Tucson, 2005: 4497–4509.
- [10] DEADMORE D L. Vaporization of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions at 2500 to 3000 K, NASA Technical Note, TN D-2512, Washington, D. C, 1964: 1–17.
- [11] DEADMORE D L. Normal spectral emittance (0.65) of TaC-HfC solid solutions and tungsten above 1600 °C. *Journal of the American Ceramic Society*, 1964, **47**(12): 649–650.
- [12] DEADMORE D L. Vaporization of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 1965, **48**(7): 357–359.
- [13] RUDY E. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part II. Ternary systems. Vol. I. Ta-Hf-C system. Air Force Materials Laboratory Technical Report, AD-470827/7/XAB, United States, 1965.
- [14] RUDY E. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part V. Compendium of phase diagram data. Air Force Materials Laboratory Technical Report, AFML-TR-65-2, United States, 1969.
- [15] ANDRIEVSKII R A, STRELNIKOVA N S, POLTORATSKII N I, *et al.* Melting point in systems ZrC-HfC, TaC-ZrC, TaC-HfC. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1967, **6**(1): 65–67.
- [16] BARANTSEVA I G, PADERNO V N, PADERNO Y B. Some physical properties of alloys of the systems ZrC-NbC and TaC-HfC. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1967, **6**: 139–141.
- [17] BARANTSEVA I G, PADERNO V N. Thermal expansion of solid solutions in the systems ZrC-NbC and HfC-TaC. *Refractory Carbides*. New York: Springer, 1974: 283–285.
- [18] KIM J, KIM M, ROH K, *et al.* Bond characteristics, mechanical properties, and high-temperature thermal conductivity of $(Hf_{1-x}Ta_x)C$ composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(10): 6298–6308.
- [19] PAN Y F, ZHOU P, PENG Y B, *et al.* A thermodynamic description of the C-Hf-Ta system over the whole composition and temperature ranges. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2016, **53**: 1–9.
- [20] JIANG J M, WANG S, LI W. Preparation and characterization of ultrahigh-temperature ternary ceramics Ta_4HfC_5 . *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99**(10): 3198–3201.
- [21] 蒋进明. Ta-Hf(Zr)-C 三元陶瓷的制备及性能研究. 长沙: 国防科技大学博士学位论文, 2017.
- [22] FOROUGHI P, ZHANG C, AGARWAL A, *et al.* Controlling phase separation of $Ta_xHf_{1-x}C$ solid solution nanopowders during carbothermal reduction synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**(11): 5056–5065.
- [23] SIMONENKO E P, IGNATOV N A, SIMONENKO N P, *et al.* Synthesis of highly dispersed super-refractory tantalum-zirconium carbide Ta_4ZrC_5 and tantalum-hafnium carbide Ta_4HfC_5 via Sol-Gel technology. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, **56**(11): 1681–1687.
- [24] ZHANG Z, FU S, AVERSANO F, *et al.* Arc melting: a novel method to prepare homogeneous solid solutions of transition metal carbides (Zr, Ta, Hf). *Ceramics International*, 2019, **45**: 9316–9319.
- [25] GABALLA O, COOK B A, RUSSELL A M. Reduced-temperature processing and consolidation of ultra-refractory Ta_4HfC_5 . *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, **41**: 293–299.
- [26] GHAFFARI S A, FAGHIHI-SANI M A, GOLESTANI-FARD F, *et al.* Spark plasma sintering of TaC-HfC UHTC via disilicides sintering aids. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33**: 1479–1484.
- [27] GHAFFARI S A, FAGHIHI-SANI M A, GOLESTANI-FARD F. Pressureless sintering of $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ UHTC in the presence of $MoSi_2$. *Ceramics International*, 2013, **39**: 1985–1989.
- [28] ARIANPOUR F, REZAIIE H, GOLESTANI-FARD F, *et al.* Processing and consolidation of TaC/HfC based composites using $MoSi_2$ and carbon nanotubes. *Journal of Nano Research*, 2013, **21**: 145–150.
- [29] ARIANPOUR F, GOLESTANI-FARD F, REZAIIE H, *et al.* Processing, phase evaluation and mechanical properties of $MoSi_2$ doped 4TaC-HfC based UHTCs consolidated by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, **56**: 1–7.
- [30] ZHANG J, WANG S, LI W. Consolidation and characterization of highly dense single phase Ta-Hf-C solid solution ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(1): 58–62.
- [31] BARRAZA O C, MANARA D, BOBORIDIS K. Investigating the highest melting temperature materials: a laser melting study of the TaC-HfC system. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 37962.
- [32] BARRAZA O C, GRASSO S, NASIRI N A, *et al.* Sintering behaviour, solid solution formation and characterisation of TaC, HfC and TaC-HfC fabricated by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**: 1539–1548.
- [33] GUZMÁN P, APERADOR W, YATE L. Enhancement of the pitting corrosion resistance of AISI 316LVM steel with Ta-Hf-C/Au bilayers for biomedical applications. *Journal of Nanomaterials*, 2017, **2017**: 1–10.
- [34] GUZMÁN P, YATE L, SANDOVAL M, *et al.* Characterization of the micro-abrasive wear in coatings of TaC-HfC/Au for biomedical

- implants. *Materials*, 2017, **10(8)**: 842.
- [35] WANG Y L, XIONG X, LI G D, *et al.* Preparation and ablation properties of Hf(Ta)C co-deposition coating for carbon/carbon composites. *Corrosion Science*, 2013, **66**: 177–182.
- [36] MONTEYNARD A D, LUO H, CHEHIMI M, *et al.* The structure, morphology, and mechanical properties of Ta-Hf-C coatings deposited by pulsed direct current reactive magnetron sputtering. *Coatings*, 2020, **10(3)**: 212.
- [37] VALENCIA D P, YATE L, APERADOR W, *et al.* High electrocatalytic response of ultra-refractory ternary alloys of Ta-Hf-C carbide toward hydrogen evolution reaction in acidic media. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **122(44)**: 25433–25440.
- [38] YATE L, COY L E, APERADOR W. Robust tribo-mechanical and hot corrosion resistance of ultra-refractory Ta-Hf-C ternary alloy films. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 3080.
- [39] GABALLA O. Processing development of 4TaC-HfC and related carbides and borides for extreme environments. Ames: Iowa State University, PhD Thesis, 2012.
- [40] ZHANG C, GUPTA A, SEAL S, *et al.* Solid solution synthesis of tantalum carbide-hafnium carbide by spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100(5)**: 1853–1862.
- [41] GHAFARI S A, FAGHIHI-SANI M A, GOLESTANI-FARD F, *et al.* Diffusion and solid solution formation between the binary carbides of TaC, HfC and ZrC. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, **41**: 180–184.
- [42] CASTLE E, CSANADI T, GRASSO S, *et al.* Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides. *Scientific Reports*, 2018, **8**: 8609.
- [43] KURBATKINA V V, PATSERA E I, LEVASHOV E A, *et al.* Self-propagating high-temperature synthesis of single-phase binary tantalum-hafnium carbide (Ta, Hf)C and its consolidation by hot pressing and spark plasma sintering. *Ceramics International*, 2018, **44(4)**: 4320–4329.
- [44] KURBATKINA V V, PATSERA E I, LEVASHOV E A, *et al.* SHS processing and consolidation of Ta-Ti-C, Ta-Zr-C, and Ta-Hf-C carbides for ultra-high-temperatures application. *Advanced Engineering Materials*, 2018, **20(8)**: 1701075.
- [45] PATSERA E I, KURBATKINA V V, LEVASHOV E A, *et al.* Research into the possibility of producing single-phase tantalum-hafnium carbide by SHS. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2018, **59(5)**: 576–582.
- [46] NAZAROVA S Z, KURMAEV E Z, MEDVEDEVA N I. Physical properties and electronic structure of TaC-HfC solid solutions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **52(2)**: 233–237.
- [47] FENG L, KIM J, LEE S, *et al.* Synthesis of a fine (Ta_{0.8}, Hf_{0.2})C powder from carbide or oxide powder mixtures. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99(4)**: 1129–1132.
- [48] HA D, KIM J, HAN J, *et al.* Synthesis and properties of (Hf_{1-x}Ta_x)C solid solution carbides. *Ceramics International*, 2018, **44(16)**: 19247–19253.
- [49] LU Y, SUN Y N, ZHANG T Z, *et al.* Polymer-derived Ta₄HfC₅ nanoscale ultrahigh-temperature ceramics: synthesis, microstructure and properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**: 205–211.
- [50] SUN Y N, YANG C M, LU Y, *et al.* Transformation of metallic polymer precursor into nanosized HfTaC₂ ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46**: 6022–6028.
- [51] REZAEI F, KAKROUDI M G, SHAHEDIFAR V, *et al.* Consolidation and mechanical properties of hot pressed TaC-HfC-VC composites. *Ceramics International*, 2017, **43(17)**: 15537–15543.
- [52] ZHANG B H, YIN J, CHEN J, *et al.* Pressureless densification, microstructure tailoring and properties of Ta_{0.8}Hf_{0.2}C-based composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**: 1227–1236.
- [53] ZHANG B H, YIN J, ZHENG J Q, *et al.* High temperature ablation behavior of pressureless sintered Ta_{0.8}Hf_{0.2}C-based ultra-high temperature ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**: 1784–1789.
- [54] ZHANG B H, YIN J, HUANG Y H, *et al.* Harmonized toughening and strengthening in pressurelessly reactive-sintered Ta_{0.8}Hf_{0.2}C-SiC composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**: 5610–5614.
- [55] HONG Q J, WALLE A V D. Prediction of the material with highest known melting point from *ab initio* molecular dynamics calculations. *Physical Review B*, 2015, **92(2)**: 020104.
- [56] ZHANG C, LOGANATHAN A, BOESL B. Thermal analysis of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions from room temperature to 1400 °C. *Coatings*, 2017, **7(8)**: 111.
- [57] COURTRIGHT E L, PRATER J T, HOLCOMB G R, *et al.* Oxidation of hafnium carbide and hafnium carbide with additions of tantalum and praseodymium. *Oxidation of Metals*, 1991, **36(5/6)**: 423–437.
- [58] MCCORMACK S J, TSENG K P, WEBER R J K, *et al.* *In-situ* determination of the HfO₂-Ta₂O₅-temperature phase diagram up to 3000 °C. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(8)**: 4848–4861.
- [59] MCCORMACK S J, WEBER R J, KRIVEN W M. *In-situ* investigation of Hf₆Ta₂O₁₇ anisotropic thermal expansion and topotactic, peritectic transformation. *Acta Materialia*, 2018, **161**: 127–137.
- [60] FENG G H, LI H J, YAO X Y, *et al.* Ablation resistance of TaC-modified HfC coating prepared by supersonic plasma spraying for SiC-coated carbon/carbon composites. *Ceramics International*, 2019, **45(14)**: 17936–17945.
- [61] FENG G H, LI H J, YANG L, *et al.* Investigation on the ablation performance and mechanism of HfC coating modified with TaC. *Corrosion Science*, 2020, **170**: 108649.
- [62] REN J C, ZHANG Y L, FU Y Q, *et al.* Effects of the second phase on the microstructure and ablation resistance of HfC coating on C/C composites. *Surface & Coatings Technology*, 2018, **344**: 250–258.