

# 反应熔渗制备 C/C-HfC-SiC 与 C/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料对比研究

刘芙群<sup>1</sup>, 谭杰<sup>1</sup>, 陈耘田<sup>2</sup>, 孙威<sup>2</sup>, 徐永龙<sup>2</sup>, 熊翔<sup>2</sup>

(1. 中国运载火箭技术研究院, 北京 100076)

(2. 中南大学粉末冶金研究院, 湖南长沙 410083)

**摘要:** 以 C/C 纤维预制体和 Zr 粉、Hf 粉以及 Si 粉为原料, 采用反应熔渗法制备了不同陶瓷相比比例的 HfC-SiC 两元陶瓷与 HfC-ZrC-SiC 三元陶瓷改性 C/C 复合材料, 采用扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD) 分析其形貌、成分和结构, 对比了其微观结构与抗烧蚀性能, 探讨了熔渗机理。结果表明, Si 含量的增加有利于熔渗效果, 但过量 Si 会降低烧蚀性能。当混合熔渗料中 Si 质量分数达到 40% 时, C/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料中细晶粒的 ZrHfC 固溶物分布最为均匀, 有效提高了其抗烧蚀性能。烧蚀后, C/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料表面产生了一层完整致密的氧化层, 而 C/C-HfC-SiC 复合材料表面形成了多孔的氧化层。HZS4 (熔渗料中 Hf、Zr 和 Si 质量比为 30 : 30 : 40) 改性复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率分别为  $0.08 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $-3.30 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 相比于 HS4 (熔渗料中 Hf 和 Si 质量比为 60 : 40) 改性的复合材料, 质量烧蚀率下降了 46.7%。

**关键词:** C/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料; C/C-HfC-SiC 复合材料; 抗烧蚀性能; 反应熔渗

**中图分类号:** TB33      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-3962(2021)05-0394-07

## Comparative Study of C/C-HfC-SiC and C/C-HfC-ZrC-SiC Composites Fabricated by Reactive Melt Infiltration

LIU Fuqun<sup>1</sup>, TAN Jie<sup>1</sup>, CHEN Yuntian<sup>2</sup>, SUN Wei<sup>2</sup>, XU Yonglong<sup>2</sup>, XIONG Xiang<sup>2</sup>

(1. China Academy of Launch Vehicle Technology, Beijing 100076, China)

(2. Powder Metallurgy Institute, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Carbon/carbon composites modified by HfC-SiC and HfC-ZrC-SiC were fabricated by reactive melt infiltration. A comparative study of their microstructure, ablation behavior and infiltration mechanism was conducted by SEM, EDS and XRD. Results indicated that the increase of Si content was beneficial to the infiltration effect, but excess Si reduced composites' ablation performance. When the silicon mass fraction of infiltration mixture reached 40%, fine grains of ZrHfC solid solutions evenly distributed in the C/C-HfC-ZrC-SiC composites, which significantly improved its ablation resistance. A dense and continuous oxide layer formed on the ablated surface of C/C-HfC-ZrC-SiC composites, while for the C/C-HfC-SiC, the oxide scales were porous. C/C-HfC-ZrC-SiC exhibited better anti-ablation resistance, and the mass ablation rate and linear ablation rate of the composite (infiltrated with the mixture in which Hf, Zr and Si mass fraction ratio is 30 : 30 : 40) were  $0.08 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  and  $-3.30 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectively. Compared with C/C-HfC-SiC (infiltrated with the mixture in which Hf and Si mass fraction ratio is 60 : 40), the mass ablation rate of C/C-HfC-ZrC-SiC decreased by 46.7%.

**Key words:** C/C-HfC-ZrC-SiC composites; C/C-HfC-SiC composites; ablation resistance; reactive melt infiltration

## 1 前言

C/C 复合材料具有高强度、低密度、优异的抗热震

和抗烧蚀性能等优点, 被认为是最具前景的高温结构材料<sup>[1]</sup>。在部分航天超高温部件的应用中, C/C 复合材料需面临高温高压和急速含氧气流冲刷的极端环境。而其在 450 °C 以上的高温氧气气氛中会发生严重的氧化现象<sup>[2]</sup>。因此提高 C/C 复合材料的抗氧化和抗烧蚀性能是解决其应用问题的关键。

超高温陶瓷 (UHTCs) 主要指一些过渡金属的硼化物、碳化物和氮化物, 具有超高熔点、高强度以及抗烧蚀等特性。研究表明, 引入超高温陶瓷可大幅提升 C/C 复合

收稿日期: 2019-11-24      修回日期: 2020-04-27

基金项目: 国家自然科学基金联合基金重点项目 (U192099)

第一作者: 刘芙群, 女, 1972 年生, 研究员

通讯作者: 孙威, 男, 1982 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: sunweimse@csu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201911030

材料的抗烧蚀性能<sup>[3,4]</sup>。其中, HfC 具有超高的熔点(3890 ℃)、优异的抗烧蚀性能和良好的化学稳定性, 其氧化物 HfO<sub>2</sub> 也具有较高熔点(2900 ℃)和相当低的蒸气压, 有望解决 C/C 复合材料在 2000 ℃ 以上的超高温抗氧化防护问题<sup>[5,6]</sup>。Wang 等<sup>[7]</sup>直接通过化学气相沉积法在 C/C 复合材料上制备 HfC 涂层, 以提高其抗烧蚀性能。Li 等<sup>[8]</sup>通过把碳毡浸入 Hf 的氯化物水溶液向 C/C 复合材料中引入 HfC。Li 等<sup>[9]</sup>采用先驱体 HfOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 裂解法制备的 C/C-HfC 复合材料, 相比纯 C/C 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别降低了 55% 和 21%, 其最大弯曲载荷相比于后者降低了 33%。

然而, 单一的 HfC 防护 C/C 复合材料难以避免 HfO<sub>2</sub> 的氧渗透率较高<sup>[10]</sup>、在中高温长时工作环境下氧气渗透腐蚀基体的问题, 需要在基体中添加新的组元来改善 C/C-HfC 的抗氧化性能。有大量的报道称, 加入 SiC 与 HfC 组成二元体系可有效提高 C/C 复合材料的抗氧化性能<sup>[10]</sup>, 其烧蚀产物 SiO<sub>2</sub> 具有高粘度特性, 可封闭烧蚀产生的孔隙, 在烧蚀初期提供良好的保护<sup>[15,16]</sup>。更重要的是, 随着烧蚀进一步进行, 可生成含 Hf 的硅酸盐熔体, 在其中氧扩散速率低于在纯 SiO<sub>2</sub> 中。Verdon 等<sup>[17]</sup>通过低压气相沉积制备 HfC、SiC 涂层来保护 C/C 复合材料。Tan 等<sup>[18]</sup>通过浸渍-裂解法制备了 C/C-HfC-SiC 并测试了其抗烧蚀性能, 与单一 HfC 防护 C/C 相比, 添加 SiC 后, 材料抗烧蚀性能明显提高。更进一步, 报道显示 HfC+ZrC+SiC 三元复相陶瓷防护 C/C 具有更高温度环境应用潜力<sup>[19]</sup>。Lu 等<sup>[20]</sup>通过先驱体浸渍裂解法制备了 HfC-ZrC-SiC 改性 C/C 复合材料。然而, 关于 HfC 改性 C/C 复合材料的研究尚且不足, 特别是同等实验条件下三元体系与二元体系之间防护效果及机理的对比。相关研究对 C/C 复合材料的超高温应用具有重大意义。

本文通过周期短、效率高、残余孔隙率低的反应熔渗法(RMI), 成功制备 HfC-SiC 两元陶瓷相和 HfC-ZrC-SiC 三元陶瓷相改性 C/C 复合材料, 系统研究两种类型复合材料的显微结构特征及氧乙炔焰烧蚀性能。

## 2 实验

### 2.1 试样制备

使用 2.5D 针刺整体毡(T700 聚丙烯腈基碳纤维)作为 C/C 纤维预制体, 经过化学气相渗透增密至 1.25 g·cm<sup>-3</sup>。采用甲烷作为碳源气体、氢气为载气、氮气为稀释气体, 沉积温度为 1050 ℃。反应熔渗法所采用原料粉末包括: Zr 粉、Hf 粉和 Si 粉, 粉末纯度均大于 99%, 粉末粒径均在 75 μm 左右。Hf-Si 粉末和 Zr-Hf-Si 粉末通过湿磨法混合, 混合比例如表 1 所示, 球磨时长 12~24 h, 液体介质

为无水乙醇。然后用干燥箱于 40 ℃ 干燥备用。将 C/C 预制体与混合粉末置于石墨坩埚中, 在氩气保护下以 5~20 ℃/min 的速率升温至 1900~2000 ℃, 保温 1~3 h; 然后以 5~10 ℃/min 的速率冷却至 1500 ℃, 最后随炉冷却至室温, 得到两种超高温陶瓷改性 C/C 复合材料。为表述简便, 将采用 Hf 和 Si 质量比为 60:40 的熔渗粉末制备的 C/C-HfC-SiC 复合材料简述为 HS4, 将采用 Hf, Zr 和 Si 质量比为 30:30:40 的熔渗粉末制备的 C/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料简述为 HZS4, 其余类似。采用阿基米德排水法测试各样品的孔隙率和密度。

表 1 两组熔渗料配比

Table 1 Compositions of infiltration mixtures(ω/%)

Powders	Constituent ratio		
Hf-Si	60:40	40:60	20:80
Hf-Zr-Si	30:30:40	20:20:60	10:10:80

### 2.2 分析与表征

采用 FEI Nova Nano 230 型场发射扫描电子显微镜(SEM)进行形貌、微观结构分析。采用 EDAX TSL 能谱仪半定量地检测样品微区的元素成分和分布情况。采用日本理学 D/max2550 全自动(18 kW)转靶 X 射线衍射分析仪对样品进行物相分析, 电流 20 mA, 电压 35 kV, 扫描间隔 0.02°。

### 2.3 烧蚀性能检测

使用氧乙炔焰烧蚀仪(按照军用标准 GJB323A—96 设计)测试样品的烧蚀性能, 氧气的压力和流量分别为 0.4 MPa 与 1.960 L·s<sup>-1</sup>, 乙炔的压力和流量分别为 0.095 MPa 与 0.696 L·s<sup>-1</sup>, 烧蚀时间为 60 s。材料烧蚀中心区表面温度通过红外测温探头测得约为(2500±30) ℃, 采用线烧蚀速率  $R_l$  和质量烧蚀率  $R_m$  来表征样品的抗烧蚀性能, 计算公式如式(1)和式(2)所示:

$$R_l = \frac{\Delta l}{t} \quad (1)$$

$$R_m = \frac{\Delta m}{t} \quad (2)$$

其中,  $\Delta l$  为样品烧蚀前后的厚度变化,  $\Delta m$  为样品烧蚀前后的质量变化,  $t$  为烧蚀时间; 采用精度为 0.01 mm 的测厚仪测量样品烧蚀前后烧蚀中心的厚度变化; 采用精度为 0.1 mg 的电子天平称量样品烧蚀前后的重量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 熔渗结果分析

表 2 所列为熔渗所得样品的密度与孔隙率。在 HfSi 组与 HfZrSi 组中, 样品密度与孔隙率均随 Si 含量的增加而降低。这反映了 SiC 陶瓷与基体具有更好的相容性,

在保证抗烧蚀性能的前提下,适当增加熔渗料中 Si 的含量可提高熔渗效果。

表 2 样品密度与孔隙率

Table 2 Density and porosity of the composites

Samples	Density/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Porosity/%
HS4	3.12	5.2
HS6	2.89	4.1
HS8	2.58	2.7
HZS4	3.04	6.3
HZS6	2.65	6.2
HZS8	2.47	5.5

### 3.2 微观结构表征

图 1 为采用 HfSi 组熔渗料制备的复合材料的 XRD 衍射图谱。从图中可以看出, HfSi 组改性的复合材料表面物相都存在 HfC、SiC 和 C 相。HS4 的表面还存在 HfSi<sub>2</sub> 和少量未反应的 Hf。随着原料中 Si 含量增高, HfC 衍射峰强度明显降低, 而且在 HS8 中 HfSi<sub>2</sub> 衍射峰强度超过了 HfC。在 HS6 和 HS8 中还出现了 Si 的衍射峰, 这些低

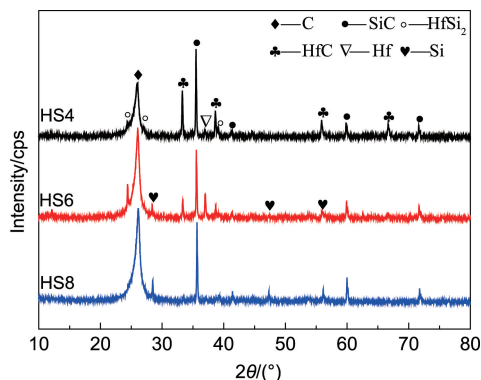


图 1 C/C-HfC-SiC 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of C/C-HfC-SiC composites

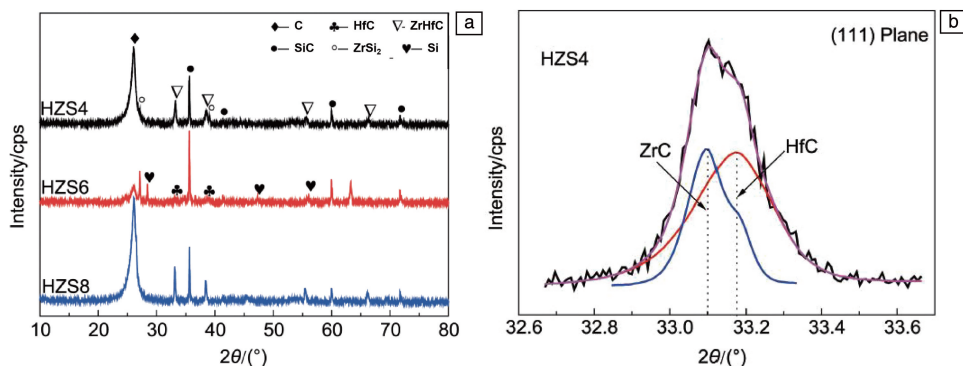


图 2 C/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料的 XRD 图谱: (a) 整体 XRD 图谱, (b) HZS4 中 (111) 晶面 ZrHfC 衍射峰放大图

Fig. 2 XRD patterns of C/C-HfC-ZrC-SiC composites (a), magnified XRD pattern of sample HZS4 in the  $2\theta$  range of  $32.6^\circ \sim 33.6^\circ$  (b)

熔点相的出现会降低 C/C 复合材料的抗烧蚀性能, 应用中应尽量避免。

图 2 为采用 HfZrSi 组熔渗料制备的复合材料的 XRD 衍射图谱。HZS4 复合材料与 HZS8 复合材料的表面物相主要由 ZrHfC、SiC 和 C 组成, 其中 HZS4 中还可以观察到 ZrSi<sub>2</sub> 衍射峰。结合衍射图谱放大图 (图 2b) 可知, (111) 晶面的 ZrHfC 相由 ZrC (PDF-# 65-4932) 和 HfC (PDF-#65-0964) 固溶形成。

两组复合材料的 ZrC、HfC、SiC 的衍射峰都十分尖锐, 说明熔渗生成的 ZrC、HfC、SiC 结晶度都很好。

熔渗料的成分不仅对熔体渗入深度和分布有影响, 同时也对熔体渗入后原位形成的陶瓷相组织结构有重要影响。对 C/C 复合材料的陶瓷相进行细致表征, 可以帮助研究反应熔渗过程的陶瓷相形成机理。

图 3 为 C/C-HfC-SiC 复合材料的显微组织, 其中图 3a~3c 分别为 HS4、HS6 和 HS8 复合材料的 SEM 背散射照片, 图 3d~3f 分别为图 3a~3c 部分区域放大图。HS4 样品中, HfC 颗粒均匀镶嵌在 SiC 陶瓷相中。大块 SiC 颗粒中也发现了细颗粒状 HfC 相 (如图 3d 圈出位置), 说明此组两种陶瓷相的结构相容性好。在 HS6 和 HS8 样品中, 含 Hf 陶瓷相显著减少, 并主要分布在靠近热解炭边界的区域。

图 4 为 C/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料的显微组织, 其中图 4a~4c 分别为 HZS4、HZS6、HZS8 的 SEM 背散射照片, 图 4d~4f 分别为图 4a~4c 部分区域放大图。能谱 (EDS) 分析 (图 4g 和 4h) 可知, HZS4 样品中白亮相含有 Zr, Hf 与 C, 结合 XRD 分析可知为 HfC 与 ZrC 的二元固溶相, 其中亮度高的部分 Hf 含量要高于亮度低的部分; 在 Zr<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 与 SiC 相界面处发现灰色过渡相, 主要由 Zr 和 Si 元素组成, 结合 XRD 分析可知为 ZrSi<sub>2</sub> 相。在 HZS6 和 HZS8 样品中同样观察到类似 HZS4 的现象, 颗粒状的白色 Zr<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>C 相镶嵌于灰色 SiC 相。

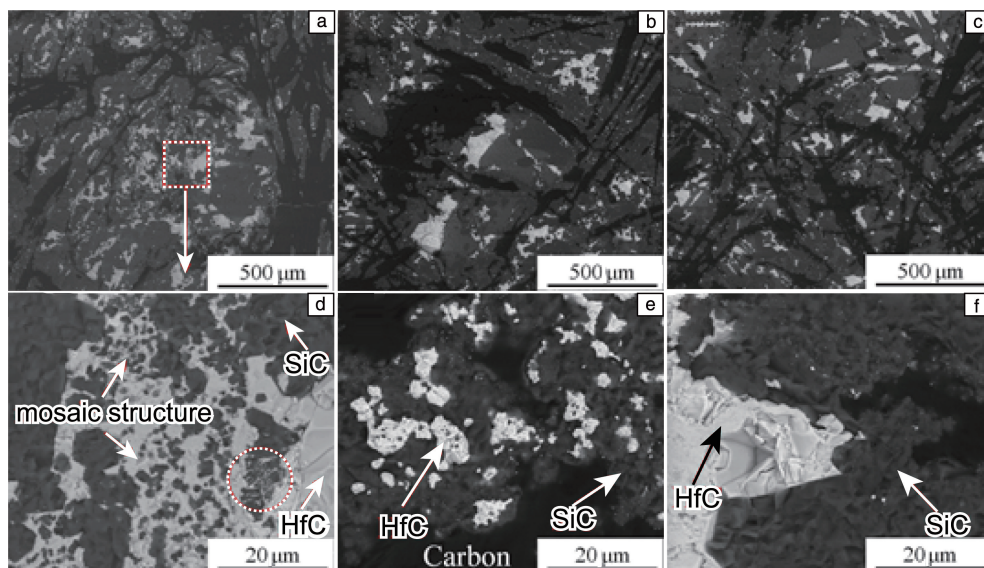


图 3 C/C-HfC-SiC 复合材料的 SEM 背散射照片

Fig. 3 SEM back-scattering images of C/C-HfC-SiC composites; (a, d) HS4, (b, e) HS6, (c, f) HS8

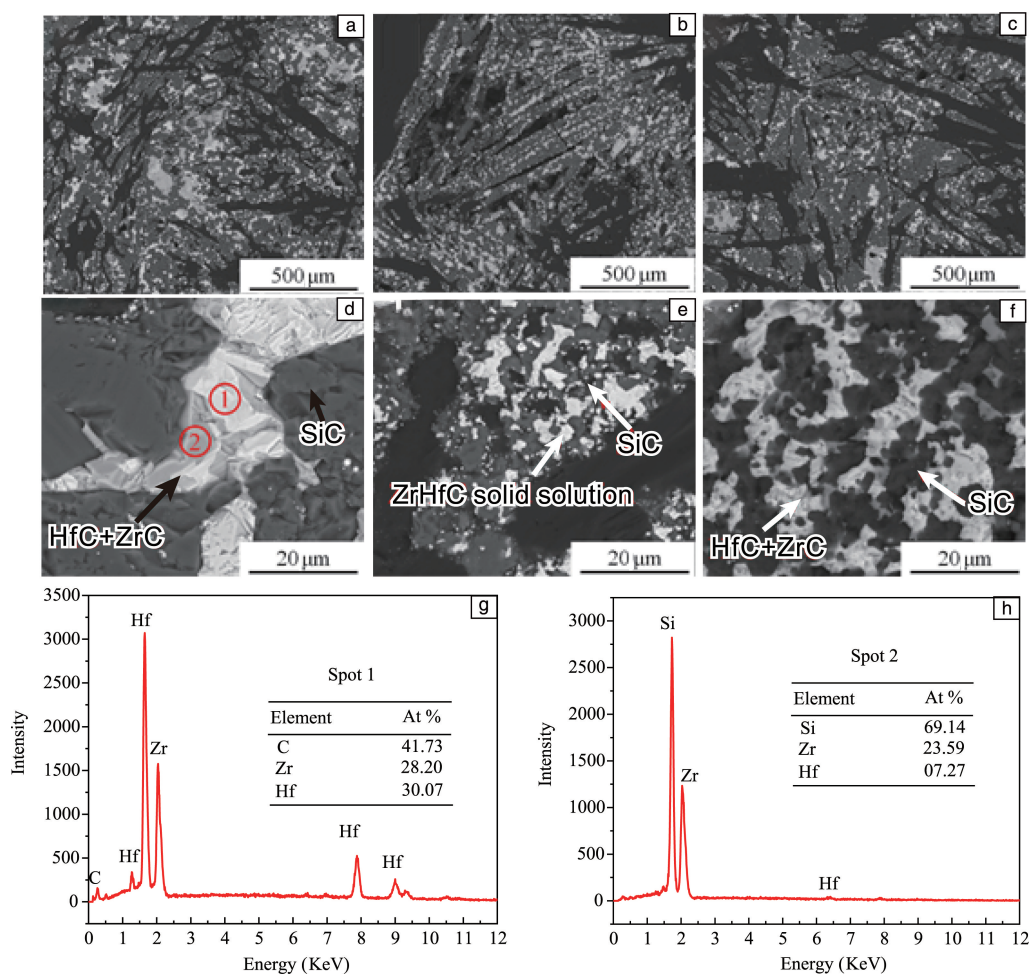


图 4 C/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料的 SEM 背散射照片和能谱(EDS)分析结果

Fig. 4 SEM back-scattering images and EDS results of C/C-HfC-ZrC-SiC; (a, d) HZS4, (b, e) HZS6, (c, f) HZS8, (g, h) EDS results for HZS4 in Fig. 4d

### 3.3 熔渗机理

两种超高温陶瓷改性 C/C 复合材料均由混合粉末平铺于 C/C 预制体上面进行熔渗制得。综合上述微观形貌和成分分布,提出熔渗模型。熔渗过程是:首先温度达到 Si 熔点 1410 ℃,液相 Si 逐渐包裹 Hf 及 Zr 颗粒,形成  $\text{HfSi}_2$  以及  $\text{ZrSi}_2$  等一系列硅系合金;随着温度的升高,这些合金熔体通过 C/C 多孔体中的孔隙和孔洞等熔渗通道,在毛细管力和重力作用下逐渐进入预制体内部;最终合金熔体与预制体内部的热解炭反应并形成陶瓷相。

需要指出的是,Zr 或 Hf 相对原子质量大,并且与 SiC 相比,锆或铪的硅化物以及碳化物的吉布斯自由能更低<sup>[21]</sup>。所以,直接以 Zr 或 Hf 单质形成熔体熔渗,合金熔体将与热解炭快速反应,生成高熔点碳化物阻塞熔渗通道,材料密度难以提高<sup>[22]</sup>。但通过 Hf/Zr 单质与 Si 单质反应形成较低熔点和粘度的硅系合金,可有效改善合金熔体的粘度、流动性和与碳反应的速率。并随着 Si 含量增加,合金的流动性可进一步降低,有利于填充 C/C 预制体内的孔隙及孔洞,最终形成致密的超高温陶瓷改性复合材料。

### 3.4 烧蚀性能与烧蚀行为分析

表 3 为样品经过 60 s 氧乙炔焰烧蚀后的线烧蚀率与质量烧蚀率。由线烧蚀率可知,C/C-HfC-SiC 复合材料烧蚀后均存在一定程度的氧化层剥蚀现象;随着样品中 Si 含量的增加,样品的线烧蚀率逐渐上升。C/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料烧蚀后表面氧化层则呈现一定程度膨胀现象,随着样品中 Si 含量的增加,样品的质量烧蚀率逐渐上升。由表 3 可知,相同条件下,C/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料的抗烧蚀性能优于 C/C-HfC-SiC 复合材料。

图 5 为 HS4 和 HZS4 复合材料烧蚀后的表面照片。其中 HS4 的氧化层较为疏松,但与基体结合力较强,没有出现明显的氧化层剥落现象及烧蚀坑。HZS4 的烧蚀性能最优,其氧化层致密完整,且组织结合紧密。

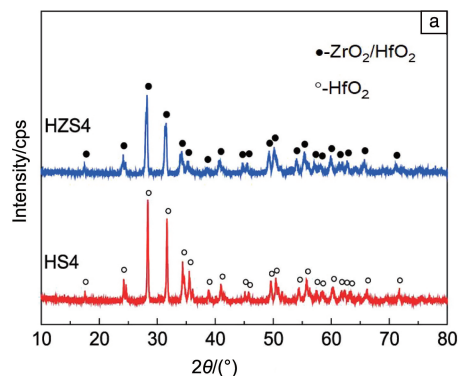


图 6 HS4 和 HZS4 烧蚀后表面的 XRD 图谱:(a) 整体 XRD 图谱,(b) HZS4 中(111)晶面  $\text{ZrHfO}_2$  衍射峰放大图

Fig. 6 XRD patterns of HS4 and HZS4 surface after ablation (a), magnified XRD pattern of sample HZS4 in the  $2\theta$  range of  $27.0^\circ \sim 29.5^\circ$  (b)

表 3 样品的线烧蚀率和质量烧蚀率

Table 3 The linear and mass ablation rates of the composites after ablation for 60 s at 2500 ℃

Samples	$R_l / (\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$R_m / (\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$
HS4	1.67	0.15
HS6	3.75	0.20
HS8	7.17	0.14
HZS4	-3.30	0.08
HZS6	-1.78	0.13
HZS8	-1.37	0.14

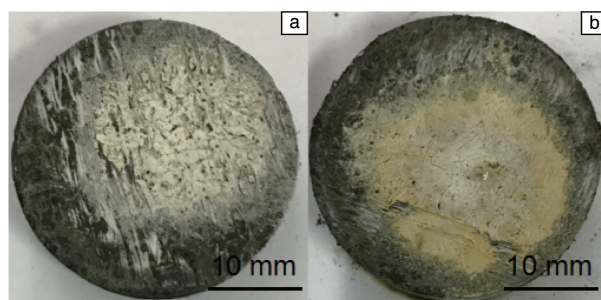
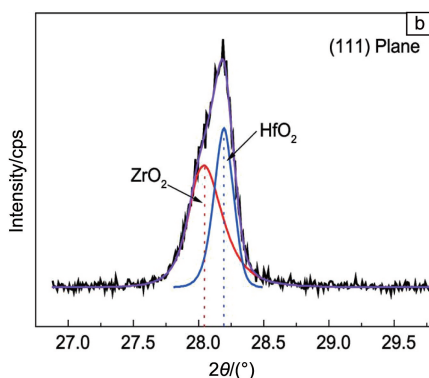


图 5 C/C-HfC-SiC 与 C/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料烧蚀后照片

Fig. 5 Photographs of C/C-HfC-SiC and C/C-HfC-ZrC-SiC composites after 60s ablation: (a) HS4, (b) HZS4

图 6 为 HS4 和 HZS4 复合材料烧蚀 60 s 后表面的 XRD 图谱。HS4 和 HZS4 表面主要为  $\text{HfO}_2$  和  $\text{ZrHfO}_2$  相,并未发现  $\text{SiO}_2$  残留和 C 残留。这可能与较低熔点的  $\text{SiO}_2$  在烧蚀过程中被高温、高速氧乙炔气流冲刷和剥蚀有关。同时,烧蚀中形成的  $\text{SiO}_2$  也可能以玻璃相为主,难以被 XRD 检测到<sup>[20]</sup>。放大图(图 6b)显示,HZS4 中的  $\text{ZrHfC}$  在烧蚀过程中氧化生成  $\text{ZrHfO}_2$ ,由  $\text{ZrO}_2$  (PDF-#80-0966) 和  $\text{HfO}_2$  (PDF-#78-0050) 固溶形成。

图 7 为烧蚀后 HS4 和 HZS4 样品中心区表面的 SEM 照片。图 7a 和 7b 为 HS4 烧蚀后氧化层的 SEM 照片,



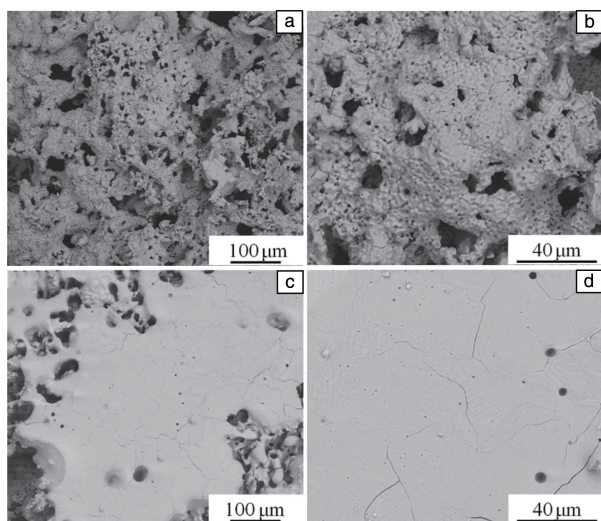


图7 C/C-HfC-SiC 与 C/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料烧蚀后表面的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images at the center surface of samples after 60 s ablation:

(a, b) HS4, (c, d) HZS4

主要由珊瑚状的  $\text{HfO}_2$  组成, 氧化层孔洞较多, 但没有出现剥离的状况。如图 7c 和 7d 所示, HZS4 烧蚀表面的  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{HfO}_2$  形成一层较为致密的复合氧化物保护层。这

种结构具有较高的粘度和抗高温性能, 可以有效抵抗高速气流或者粒子的冲刷, 同时又具有一定的流动性, 可以较好地封填因碳材料氧化后形成的缺陷, 进而保护材料内部的碳基体不被剥蚀或氧化。

图 8 为 HS4 和 HZS4 烧蚀机制示意图。由于 Hf 的相对原子质量高于 Zr 的, 相同 Si 质量分数的熔渗粉末中, HZS 系列的 Zr/Hf 原子的含量和比例远高于 HS 系列。因此, HZS4 样品中的超高温陶瓷含量也远高于 HS4, 同时 SiC 含量低于 HS4。如图 8a 所示, HS4 样品在烧蚀过程中, 表面的 SiC 在初期能够形成低粘度、自愈合的液相, 填充材料的缺陷和孔洞。而  $\text{HfO}_2$  则起到高熔点氧化物骨架作用, 抵御火焰冲刷。但随着烧蚀时间延长,  $\text{SiO}_2$  快速耗散并被剥蚀, 遗留较多明显坑洞。高熔点、高粘度的  $\text{HfO}_2$  无法自愈合, 形成致密氧化层。因此, HS4 烧蚀后表面的氧化层主要为疏松多孔的  $\text{HfO}_2$ 。材料中 SiC 含量越高, 烧蚀性能越差。而对于 HZS4, 如图 8b 所示, 材料中含有更高含量的 ZrHfC 相, 在烧蚀过程中表面大量的超高温陶瓷能够氧化形成连续致密的高熔点  $\text{ZrHfO}_2$ , 并及时愈合少量  $\text{SiO}_2$  剥蚀及耗散形成的孔洞及氧入侵通道。

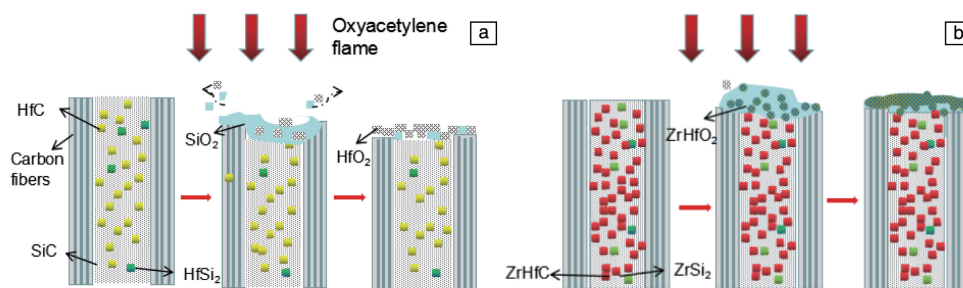


图8 HS4(a)和 HZS4(b)烧蚀机制示意图

Fig. 8 Schematic of ablation model for the composites: (a) HS4 and (b) HZS4

## 4 结 论

(1) 反应熔渗法制备的 C/C-HfC-SiC 与 C/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料的密度和孔隙率随着熔渗料中 Si 含量的增多而下降。Si 含量的增加有助于提高熔渗效果, 但过量 Si 并不利于材料的抗烧蚀性能。

(2) SiC 在烧蚀初期可以形成低粘度和自愈合液相, 但烧蚀中后期将快速耗散。 $\text{ZrHfO}_2$  则起到高熔点耐冲刷的氧化骨架作用, 并在烧蚀后期逐渐烧结致密。

(3) Si 含量相同时, C/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料相比 C/C-HfC-SiC 具有更优异的抗烧蚀性能。在氧乙炔烧蚀 60 s 后, 抗烧蚀性能最好的样品 HZS4 (熔渗料中 Hf, Zr 和 Si 质量比为 30 : 30 : 40) 的质量烧蚀率和线烧蚀率分别为  $0.08 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $-3.30 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

## 参考文献 References

- [1] FITZER E. Carbon[J], 1987, 25(5): 163-190.
- [2] WEI M G, HAN N X. Carbon[J], 2007, 45(5): 1058-1065.
- [3] 李军, 杨鑫, 刘红卫, 等. 中国有色金属学报[J], 2015, 25(7): 1731-1743.  
LI J, YANG X, LIU H W, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2015, 25(7): 1731-1743.
- [4] 郝振华, 孙威, 熊翔, 等. 中国有色金属学报[J], 2013, 23(7): 1937-1943.  
HAO Z H, SUN W, XIONG X, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2013, 23(7): 1937-1943.
- [5] OPEKA M M, TALMY I G, WUCHINA E J, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 1999, 19(13/14): 2405-2414.
- [6] NAKAMURA K, YASHIMA M. Materials Science and Engineering: B [J], 2008, 148: 69-72.

- [7] WANG Y L, XIONG X, LI G D, *et al.* Corrosion Science[J], 2012, 65: 549–555.
- [8] LI C Y, LI K Z, LI H J, *et al.* Ceramics International[J], 2013, 39(6): 6769–6776.
- [9] LI S P, LI K Z, LI H J, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2009, 517: 61–67.
- [10] SHINADA S, INAGAKI M, MATSUI K. Journal of the American Ceramic Society[J], 1992, 75: 2671–2678.
- [11] MIN Y, LI H J, FU Q G, *et al.* Acta Metallurgica Sinica (English Letters)[J], 2014, 27(6): 981–987.
- [12] XIANG L Y, CHENG L F, FAN X M, *et al.* Corrosion Science[J], 2015, 93: 172–179.
- [13] YAN C L, LIU R J, ZHANG C R, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2017, 37(6): 2343–2351.
- [14] 张鹏. 材料科学与工程学报[J], 2015, 33(2): 173–177.
- ZHANG P. Journal of Materials Science and Engineering[J], 2015, 33(2): 173–177.
- [15] 姚栋嘉, 李贺军, 张守阳, 等. 中国材料进展[J], 2015, 34(7): 610–614.
- YAO D J, LI H J, ZHANG S Y, *et al.* Materials China[J], 2015, 34(7): 610–614.
- [16] 肖鹏, 谢建伟, 熊翔, 等. 中南大学学报(自然科学版)[J], 2007, 38(3): 382–385.
- XIAO P, XIE J W, XIONG X, *et al.* Journal of Central South University (Science and Technology)[J], 2007, 38(3): 382–385.
- [17] VERDON C, SZWEDEK O, ALLEMAND A, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2014, 34(4): 879–887.
- [18] TAN W L, LI K Z, LI H J, *et al.* Vacuum[J], 2015, 116: 124–129.
- [19] YANG Y, LI K Z, ZHAO Z G, *et al.* Ceramics International[J], 2017, 43(1): 1495–1503.
- [20] LU J H, HAO K, LIU L, *et al.* Corrosion Science[J], 2016, 103: 1–9.
- [21] XU Y L, SUN W, XIONG X, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(5): 6424–6435.
- [22] WANG Y G, ZHU X J, ZHANG L T, *et al.* Ceramics International[J], 2011, 37(4): 1277–1283.

(编辑 惠 琼)

## 能源材料创新——锌电池

锂离子电池能量密度很高,但存在安全问题。此外,锂和钴的稀缺和不断增加的成本也给目前锂离子电池的进一步发展带来了挑战。相比之下,锌具有很好的电化学可逆性;金属锌本身无毒,采用无腐蚀、无毒的电解液和正极材料,即可构建具有生物安全性的电池系统。

近年来,水系锌电池呈现出蓬勃发展的趋势,高安全性和高能量密度的水系锌电池被认为是非常有前途的下一代电子产品储能技术之一。此外,锌空气电池因其低成本和生态友好性而被认为是下一代清洁和可持续储能技术的有前途的候选者之一。当然上述锌电池实现市场应用的前提是,提高正极材料的能量效率、提升锌负极的循环性能、解决锌负极的枝晶问题以及降低电解液成本<sup>[1]</sup>。

复旦大学研发出非碱性锌空气电池,使用以三氟甲磺酸锌( $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ )为代表的具有疏水阴离子的锌盐作为电解液,在空气正极表面构筑了锌离子富集的特征双电层结构,构建了新型的非碱性锌空气电池<sup>[2]</sup>。该电池锌负极利用率高,大幅提高电池的能量密度,降低单位能量密度的电池成本;充放电反应可逆性高,具有长循环寿命,在空气中能够稳定地运行。此外,该研究简化了电池结构,降低对电池组件的耐腐蚀性要求。

大连理工大学采用碳材料作正极、饱和四甲基氯化铵水溶液作电解质、金属锌作负极,成功构建了一款高压水系高性能氯离子全电池<sup>[3]</sup>。研究表明,该水系氯离子全电池可以在0~3.1 V电压区间内运行,其能量密度可达262 Wh/kg,寿命可达2000次(保持率70%),如此高的循环稳定性首次在氯离子电池体系中实现,使之成为取代锂离子电池的最佳选择。该研究工作对设计高性能阴离子的储能机制具有重要理论意义。

### 参考文献 References

- [1] WANG C, LI J, ZHOU Z, *et al.* Rechargeable Zinc-Air Batteries with Neutral Electrolytes: Recent Advances, Challenges, and Prospects[J]. *Energy Chem*, 2021, 3(4): 100055.
- [2] SUN W, WANG F, ZHANG B, *et al.* A Rechargeable Zinc-Air Battery Based on Zinc Peroxide Chemistry[J]. *Science*, 2021, 371(6524): 46–51.
- [3] LI T, LI M Q, LI H, *et al.* High-Voltage and Long-Lasting Aqueous Chlorine-Ion Battery by Virtue of “water-in-salt” Electrolyte[J]. *iScience*, 2021, 24(1): 101976.

(编译 西北有色金属研究院信息所 朱宏康 刘 凡)