

特约专栏

C/C-ZrC 复合材料高温氧乙炔焰 烧蚀性能及机理研究

杨鑫, 苏哲安, 黄启忠, 陈建勋

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083)

摘要: 采用基体改性技术将 ZrC 引入 C/C 复合材料中, 制备了一种新型的 C/C-ZrC 复合材料。通过氧乙炔焰烧蚀实验, 研究了 ZrC 含量及烧蚀时间对 C/C-ZrC 复合材料高温耐烧蚀性能的影响。用 XRD 和 TEM 对烧蚀后材料的相组成和微观结构进行了分析, 结果表明, ZrC 被氧化的主要生成物为 ZrO_2 , 伴有少量 ZrC 和 C, 含 26.46% ZrC 的 C/C-ZrC 复合材料, 在氧乙炔焰烧蚀 50 s 后, 在材料表面生成致密的 ZrO_2 膜, 阻挡了氧对基体的扩散, 并有隔热作用, 有效保护复合材料被烧蚀和冲刷。实验表明, 复合材料在高温氧乙炔焰烧蚀 20 s 后, 线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.012 mm/s 和 0.003 3 g/s, 比 C/C 复合材料分别降低 7.6% 和 50%。

关键词: C/C 复合材料; 基体改性; ZrC; 氧乙炔焰烧蚀

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)11-0032-07

Ablation Behavior and Mechanism of C/C-ZrC Composites under Oxyacetylene Torch Flame

YANG Xin, SU Zhean, HUANG Qizhong, CHENG Jianxun

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: To improve the ablation resistance of C/C composites in severe environment, C/C-ZrC composites were fabricated by inner-modification method via introducing ZrC into C/C composites. The effect of ZrC content and ablation time on ablation property of C/C-ZrC composites was investigated by oxyacetylene torch flame test, and the structure of C/C-ZrC composites after ablation was studied by XRD and SEM analysis. The results show that the introduction of ZrC into C/C composites can effectively reduce the linear ablation rate and mass ablation rate of C/C composites, and relative high ZrC content is favorable for improving the ablation resistance of C/C composites. As ablation time increased, the linear ablation rate and mass ablation rate are further reduced. The improvement of ablation resistance is mainly attributed to the formation of ZrO_2 films in the ablation process.

Key words: C/C composites; inner-modification; ZrC; oxyacetylene torch flame ablation

1 前言

C/C 复合材料不但具有良好的导电导热性、抗腐蚀性和热稳定性, 而且还具有一系列优异的高温性能, 如耐烧蚀、良好的高温强度保持率及抗热震性能等, 是一种理想的轻质高温结构材料^[1-2]。C/C 复合材料虽然具有良好的高温耐烧蚀性能, 然而极端环境中的应用需求(如高冲质比的固体火箭发动机喉衬材料、导弹鼻锥等^[3-4]), 对 C/C 复合材料的抗氧化、耐烧蚀能力提出了更高的要求。此外, 作为新一代飞行器燃烧室、鼻锥

和机翼前缘等的理想轻质防热结构材料, 耐烧蚀性能也是决定其可靠性、准确性和可操作性的因素^[5]。因此, 为满足新一代高性能航空航天产品发展的需要, 亟须进一步提高 C/C 复合材料的耐高温烧蚀和耐冲刷性能。

近年来, 美、俄、法等国家在 C/C 复合材料中添加 TaC, ZrC, HfC 等难熔碳化物来提高 C/C 复合材料的抗冲刷、耐烧蚀能力, 以承受更高的燃气温度或更长的服役时间^[6-9]。ZrC 具有高熔点(3 540 °C)、高强度、高硬度和良好的高温抗热震性能, 是一种耐腐蚀、化学稳定性好的高温结构材料^[10-11]。在高温氧化环境中, 其氧化产物 ZrO_2 不但熔点高(2 770 °C), 而且具有相对低的蒸气压和热导率, 因此, 采用 ZrC 对 C/C 复合

收稿日期: 2011-09-24

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2011CB605801)

通信作者: 黄启忠, 男, 1962 年生, 教授, 博士生导师

材料进行改性,是提高其耐高温烧蚀和防热性能的重要手段之一^[12-16]。本实验采用基体改性技术在 C/C 复合材料中引入 ZrC,制备了一种新型的 C/C-ZrC 复合材料,并在高温氧乙炔焰环境中考察了所制备材料的烧蚀性能,重点研究了 ZrC 含量及烧蚀时间对所制备材料耐烧蚀性能的影响,同时采用 XRD 和 SEM 对所制备材料烧蚀过程中的相组成和微结构变化进行了分析,计算了烧蚀不同时间后所制备材料的线烧蚀率和质量烧蚀率,并对所制备材料耐烧蚀性能提高的机制作了分析讨论。

2 实 验

2.1 试样制备

C/C 复合材料的预制体为宜兴天鸟高新技术有限公司生产的针刺叠层碳毡,采用化学气相沉积工艺对碳纤维预制体进行增密。增密是以丙烯为碳源气体,氮气为载气,沉积温度为 850 ~ 1 050 ℃。引入 ZrC 制得的 C/C-ZrC 复合材料最终密度 > 1.9 g/cm³。作为对比实验所用的纯 C/C 复合材料试样,前期采用化学气相沉积工艺增密,后期采用树脂加压浸渍-碳化工艺增密。树脂浸渍以呋喃树脂为原料,浸渍温度为 180 ℃,压力 1.6 MPa;碳化温度为 1 000 ℃,保温 2 h。经化学气相沉积和浸渍-碳化补充增密工艺制得的纯 C/C 复合材料密度为 1.83 g/cm³。所制备的 C/C-ZrC 试样,用精密天平称量烧蚀过程质量的变化。试样中的 ZrC 含量通过下式计算:

$$\text{ZrC}\% = [\Delta m \cdot M_{\text{ZrC}} / (m \cdot M_{\text{Zr}})] \times 100\%$$

式中: Δm 为引入试样中 Zr 的质量增量, M_{ZrC} 和 M_{Zr} 分别为 ZrC 和 Zr 的分子和原子质量。

2.2 抗氧乙炔焰烧蚀性能测试

材料的烧蚀性能测试在西安航天复合材料研究所完成。氧乙炔焰烧蚀实验方法依据国家军用标准 GJB323A-96 进行。以氧乙炔焰流为热源(火焰温度最高 3 500 ℃左右),将该焰流以 90°角冲刷圆形试样表面,对材料进行烧蚀。烧蚀前先点燃氧乙炔焰,并调整好烧蚀工艺参数,待氧乙炔焰稳定后,将烧蚀试样放入试样台固紧。设置好烧蚀时间后,按下开始按钮,火焰喷嘴便移动到试样表面中心位置对试样进行烧蚀,烧蚀时间由系统秒表自动控制,到达设定烧蚀时间后,火焰喷嘴自动弹离试样表面。实验结束后测量烧蚀前后试样厚度和质量的变化,并计算试样的线烧蚀率和质量烧蚀率。测试试样的尺寸为 $\phi 30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。其烧蚀实验参数见表 1。采用 XRD 分析复合材料烧蚀过程物相的变化,用 SEM 观察其形貌及结构。

表 1 氧乙炔焰烧蚀测试工艺参数

Table 1 Ablation parameters of oxyacetylene flame test

Ablation parameters	
O ₂ gas pressure	0.40 MPa
C ₂ H ₂ gas pressure	0.095 MPa
O ₂ gas flow rate	0.42 L/s
C ₂ H ₂ gas flow rate	0.31 L/s
Diameter of nozzle	2 mm
Distance from sample surface to nozzle	10 ± 0.2 mm
Ablation angle	90°
Heat flux	4 186 KW/m ²
Surface temperature	3 000 ~ 3 500 ℃

3 结果和讨论

3.1 C/C-ZrC 复合材料烧蚀性能与 ZrC 含量的关系

表 2 为不同 ZrC 含量的 C/C-ZrC 复合材料烧蚀性能测试结果,经过 20 s 的高温氧乙炔焰烧蚀后, ZrC 含量(质量分数)为 12.89% 的 C/C-ZrC 复合材料线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.012 5 mm/s、0.004 0 g/s,与 C/C 复合材料相比,其线烧蚀降低 3.8%,但质量烧蚀率降低了 39.39%。当 ZrC 含量增加至 26.46% 后,经过相同时间烧蚀后, C/C-ZrC 复合材料的线烧蚀率降低了 7.6%,质量烧蚀率降低了 50%。

表 2 不同 ZrC 含量 C/C-ZrC 复合材料试样烧蚀性能

Table 2 Ablation properties of C/C-ZrC composites with different ZrC content

Materials	ZrC Content, w/%	Density /g · cm ⁻³	Ablation time/s	Linear ablation ratio /mm · s ⁻¹	Mass ablation ratio /g · s ⁻¹
C/C	0	1.83	20	0.013 0	0.006 6
C/C-ZrC	12.89	1.95	20	0.012 5	0.004 0
C/C-ZrC	26.46	1.92	20	0.012 0	0.003 3

图 1 为 ZrC 含量对 C/C-ZrC 复合材料线烧蚀率与质量烧蚀率的影响。从图中可以看出,随着 ZrC 含量的升高, C/C-ZrC 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率均明显降低,表明 ZrC 的加入可以有效提高 C/C 复合材料的抗高温烧蚀性能。根据实验结果, ZrC 最适宜的加入量选定为 26.46%。本实验均是采用含 26.46% ZrC 的 C/C-ZrC 复合材料进行性能测试和观察分析。

3.2 烧蚀时间对 C/C-ZrC 复合材料烧蚀性能的影响

表 3 为 ZrC 含量 26.46% 的 C/C-ZrC 复合材料烧蚀不同时间后的质量烧蚀率和线烧蚀率测试结果。从表中可以看出,随着烧蚀时间的延长,其线烧蚀率和质量烧蚀率均明显降低,经过 50 s 的高温烧蚀后,材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.005 2 mm/s、0.002 2 g/s,

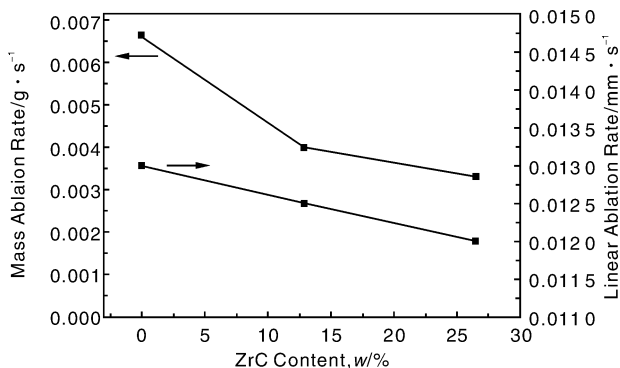


图1 ZrC 含量对 C/C-ZrC 复合材料线烧蚀率与质量烧蚀率的影响

Fig. 1 Effect of ZrC content on linear and mass ablation rates for C/C-ZrC composites

与烧蚀 20 s 后相比, 其线烧蚀率和质量烧蚀率分别降低了 56.67%, 33.33%, 说明 C/C-ZrC 复合材料更具高温长时间抗烧蚀潜力。

表 3 C/C-ZrC 复合材料的耐烧蚀性能

Table 3 Ablation properties of C/C-ZrC composites for different ablation times

Ablation time/s	Linear ablation rate/mm · s ⁻¹	Mass ablation rate/g · s ⁻¹
20	0.012 0	0.003 3
30	0.010 7	0.003 0
40	0.005 0	0.002 7
50	0.005 2	0.002 2

图 2 是表 3 数据的曲线表达。从图中可以看出, 随着烧蚀时间的延长, 材料的质量烧蚀率呈近似线性下

降, 线烧蚀率随烧蚀时间的延长也逐渐降低, 但烧蚀时间达到 40 s 后, 线烧蚀率稳定在 0.005 mm/s 左右不变, 此时, 线烧蚀率基本不随烧蚀时间而变化的原因, 可能与烧蚀过程中, 烧蚀中心形成 ZrO_2 阻挡膜有关。

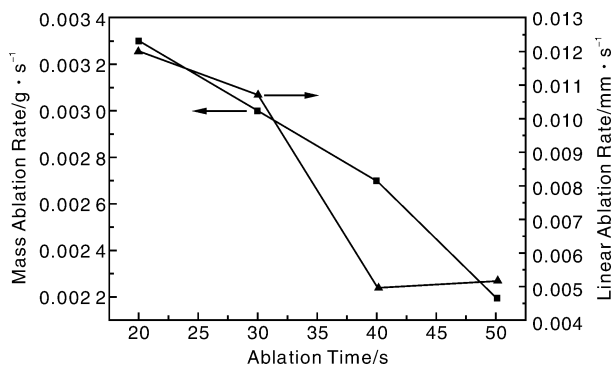


图 2 烧蚀时间对 C/C-ZrC 复合材料线烧蚀率与质量烧蚀率的影响

Fig. 2 Effect of ablation time on linear and mass ablation rates for C/C-ZrC composites with 26.46% ZrC

3.3 C/C-ZrC 复合材料烧蚀后的表层组织及 XRD 分析

图 3 为 ZrC 含量为 26.46% 的 C/C-ZrC 复合材料烧蚀不同时间后表面宏观形貌。从图中可以看出, 烧蚀后 C/C-ZrC 复合材料烧蚀中心区都形成了一层白色的颗粒覆盖层, XRD 及 EDS 分析表明, 白色颗粒覆盖层主要由 ZrO_2 组成, 且随着烧蚀时间的延长, 中心区及过渡区所覆盖的 ZrO_2 量也明显增加。由于 ZrO_2 阻挡膜的形成, 烧蚀中心区未出现明显的烧蚀凹坑, 因此材料的线烧蚀率大大降低。

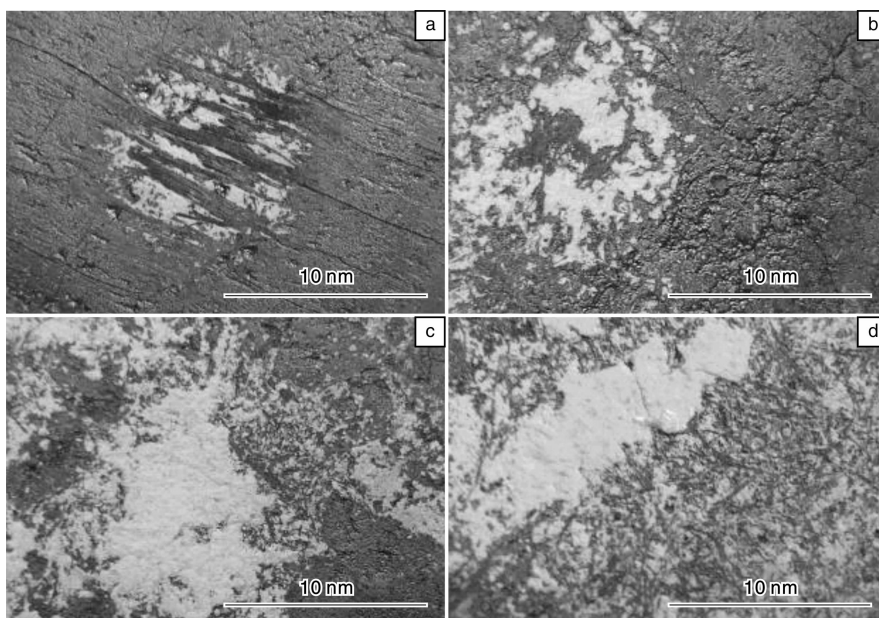


图 3 C/C-ZrC 复合材料试样烧蚀不同时间后表面宏观形貌: (a) 20 s, (b) 30 s, (c) 40 s, (d) 50 s

Fig. 3 Macro-photographs of C/C-ZrC composites with 26.46% ZrC after different ablation times: (a) 20 s, (b) 30 s, (c) 40 s, and (d) 50 s

图 4 为 C/C-ZrC 复合材料烧蚀不同时间后的 XRD 图谱。从图 4 中可以看出, 烧蚀后材料主要由 C, ZrC 及 ZrO_2 3 种物相组成, 并且随着烧蚀时间的延长, ZrO_2 的衍射峰也变得更加明显, 表明 ZrO_2 量显著增加。

图 5 是 ZrC 含量为 26.46% 的 C/C-ZrC 复合材料烧蚀不同时间后烧蚀中心区形成的 ZrO_2 膜的 SEM 像。从图中可以看出, 受烧蚀时间的影响, 各试样烧蚀中心形成的 ZrO_2 阻挡膜结构也存在明显差异。当烧蚀 20 s 时, 由于烧蚀时间较短, 烧蚀中心形成的 ZrO_2 膜不连续, 不能完全覆盖烧蚀中心区域, 所以, 在 ZrO_2 膜周边区域, 纤维和基体发生了严重的氧化烧蚀, 烧蚀后试样中心也形成了烧蚀坑(图 3a)。图 5b, c 分别为试样烧蚀 30, 40 s 后烧蚀中心形成的 ZrO_2 阻挡膜形貌, 从图中可以看出, 随着烧蚀时间的延长, 烧蚀中心区形成的 ZrO_2 阻挡膜也变得更加连续。经过 50 s 的高温烧蚀后, 试样中心区域已形成了连续完整的 ZrO_2 阻挡膜(图 5d), 由于 ZrO_2 膜对氧的扩散阻挡和隔热效果, 材料的质量烧蚀率进一步降低, 线烧蚀率也开始

趋于稳定。

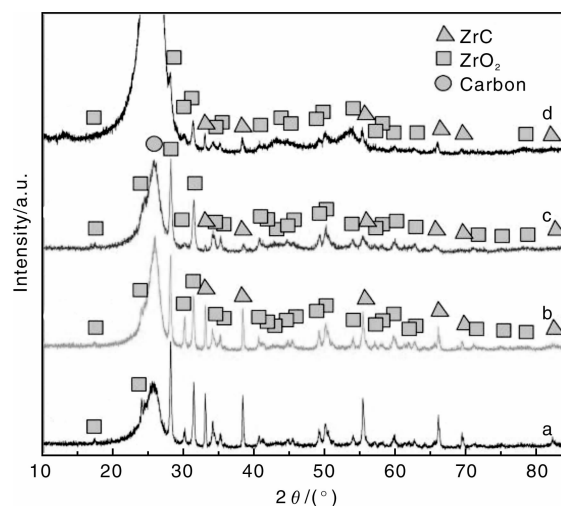


图 4 C/C-ZrC 复合材料烧蚀不同时间后的 XRD 图谱: (a) 20 s, (b) 30 s, (c) 40 s, (d) 50 s

Fig. 4 XRD patterns of C/C-ZrC composites after different ablation times: (a) 20 s, (b) 30 s, (c) 40 s, and (d) 50 s

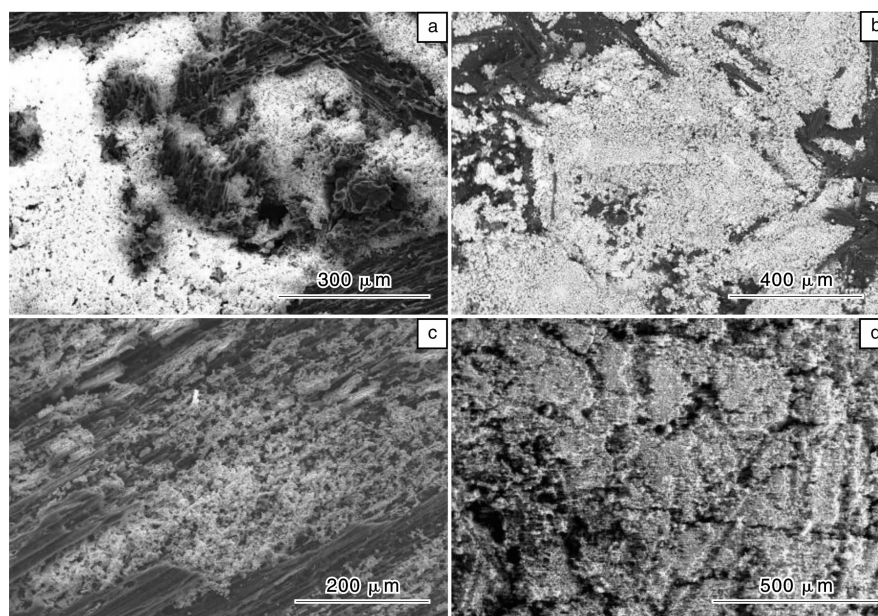


图 5 C/C-ZrC 复合材料试样烧蚀不同时间后烧蚀中心区形成的 ZrO_2 膜 SEM 像: (a) 20 s, (b) 30 s, (c) 40 s, (d) 50 s

Fig. 5 Surface images of ZrO_2 films in ablation center zone for C/C-ZrC composites after different ablation times: (a) 20 s, (b) 30 s, (c) 40 s, and (d) 50 s

图 6 为 C/C-ZrC 复合材料烧蚀不同时间后烧蚀中心区 ZrO_2 膜高倍放大的 SEM 像。从图 6a 烧蚀 20 s 的形貌可以看出, 在高温燃气冲刷下, 烧蚀过程中 ZrO_2 颗粒未形成致密的阻挡膜, 颗粒之间仍存在明显的孔洞缺陷。图 6b 为烧蚀 30 s 的 ZrO_2 膜的形貌, 可以看出, 随着烧蚀时间的延长, 烧蚀表面形成的 ZrO_2 颗粒量逐渐增多。另外, 由于吸收了更多的热量, ZrO_2 颗粒发生

了明显的熔并现象, 颗粒之间的孔洞明显减少, 膜的致密性进一步提高。从图 6c 看出, 经过 40 s 的燃气冲刷烧蚀后, 熔融态的 ZrO_2 颗粒形成了致密度更高的阻挡膜, 此外, 由于熔融 ZrO_2 颗粒的流动作用, 材料表面的 ZrO_2 膜也开始变得比较光滑。从图 6d 看出, 经过 50 s 的高温烧蚀后, 烧蚀中心区的 ZrO_2 膜变得更加连续致密, 并且膜表面也变得更加光滑平整。

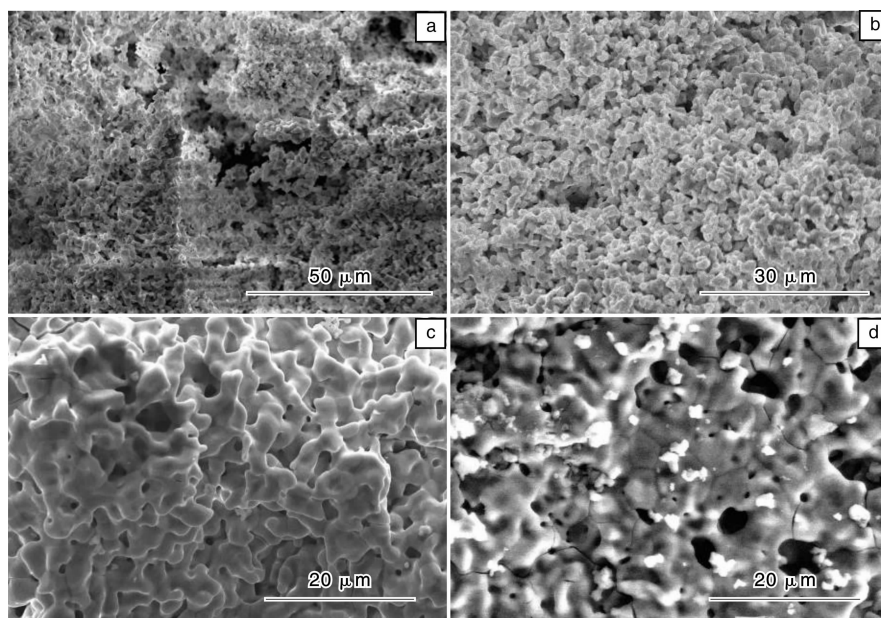


图 6 C/C-ZrC 复合材料烧蚀不同时间后烧蚀中心区 ZrO_2 膜高倍放大的 SEM 像: (a) 20 s, (b) 30 s, (c) 40 s, (d) 50 s

Fig. 6 High power SEM images of ZrO_2 films in ablation center zone for C/C-ZrC composites after different ablation times: (a) 20 s, (b) 30 s, (c) 40 s, and (d) 50 s

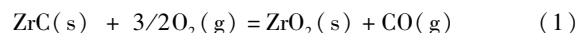
3.4 C/C-ZrC 复合材料烧蚀过程及机理分析

由于 C/C 复合材料的烧蚀总是优先从界面及缺陷等部位开始, 因此材料中存在的裂纹、孔洞等缺陷以及各类界面(碳/基体间界面、纤维/基体界面等)是烧蚀的薄弱环节^[17]。烧蚀过程中, 燃气将沿着这些薄弱环节向四周扩展延伸, 从而导致材料中的孔洞逐渐变大, 碳/基体间、纤维/基体间被烧蚀形成的孔隙隔开, 纤维径向变细且头部锐化成针尖状。随着烧蚀时间的延长, 材料内烧蚀形成的缺陷及活性点逐渐增多, 因此在燃气冲刷、材料内部热应力综合作用下, 材料表面便产生了一定程度的机械剥蚀, 从而增加了材料表面的粗糙度, 使得材料的烧蚀进一步加剧, 所以, 对于纯 C/C 复合材料而言, 其烧蚀率随时间的延长将逐渐增大。当 C/C 复合材料中引入 ZrC 改性后, 材料的烧蚀性能得到了显著的提高。

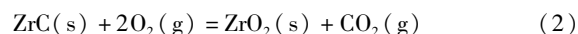
3.4.1 C/C-ZrC 复合材料中 ZrC 的作用机制

ZrC 的引入使得 C/C-ZrC 复合材料的密度得到了显著的提高, 材料的孔隙率随之降低, 特别是 ZrC 颗粒在纤维束及网胎叠层处的填充, 使材料在制备过程中存在的大孔数量大大降低, 因此, 燃气流在材料中的扩散通道明显减少。孔隙率的降低也减少了材料烧蚀过程的缺陷及活性点, 优化了材料表面的粗糙度; 另外, 材料密度的提高, 还增强了材料整体抗冲刷的能力。

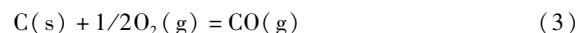
烧蚀过程中, 由于高温燃气的氧化作用, 材料中的碳基体与 ZrC 将发生以下的氧化反应:



$$\Delta G_{(1)} = -1\,294.32 + 0.179T$$



$$\Delta G_{(2)} = -1\,011.356 + 0.93T$$



$$\Delta G_{(3)} = -110.541 + 0.089T$$



$$\Delta G_{(4)} = -393.505 + 0.003T$$

根据文献[18]提供的热力学数据, 通过计算便可得到 C/C-ZrC 复合材料烧蚀过程中各反应自由能变化与温度的关系, 如图 7 所示。由图 7 可知, 在 3 000℃ 以内的氧化环境中, ZrC 氧化生成 ZrO_2 的自由能变远低于 C 氧

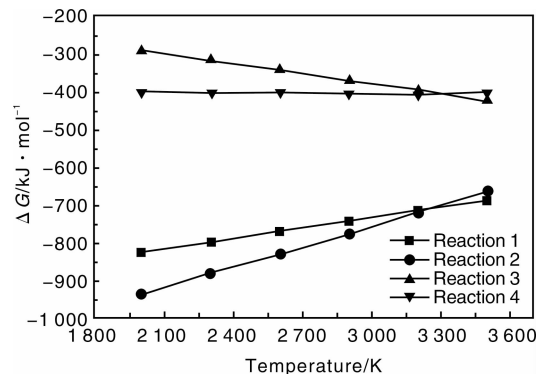


图 7 C/C-ZrC 复合材料试样烧蚀过程中各反应自由能变化与温度的关系

Fig. 7 Gibbs free energy as a function of temperature for possible reactions in ablation test for C/C-ZrC composites

化形成 CO 或 CO₂ 的自由能变,也就是说,烧蚀过程中 ZrC 具有优先氧化的趋势,因此,从热力学角度来说,ZrC 的加入可在氧化气氛中首先氧化生成 ZrO₂ 并消耗部分氧,从而保护和延缓了碳基体的氧化。

3.4.2 C/C-ZrC 复合材料表面 ZrO₂ 膜的作用机制

C/C-ZrC 复合材料烧蚀过程中形成 ZrO₂ 膜是 C/C-ZrC 复合材料烧蚀性能提高的最主要的原因。ZrO₂ 阻挡膜所起的作用及机制主要是:①ZrO₂ 膜对氧向基体的侵入具有阻挡作用。在 1 300 ~ 1 400 °C 的条件下,ZrO₂ 中氧的扩散系数仅为 10⁻⁹ g/cm · s,尽管 ZrO₂ 在 3 000 °C 下氧的扩散系数未见报道,但从实验结果来看,ZrO₂ 膜作为氧气扩散抑制层,有效降低了材料的烧蚀率;②烧蚀过程中,ZrO₂ 膜具有一定的隔热效果。由于 ZrO₂ 的热导率只有 2.3 W/m · K^[19],是一种性能优异的热障材料,因此,ZrO₂ 膜可以有效阻碍热量从材料表面向内部传递,使高温区只局域在材料表面,烧蚀也只存在于材料表面,从而提高了材料的抗烧蚀性能;③ZrO₂ 膜还提高了材料的抗冲刷能力,烧蚀过程中,由于形成的 ZrO₂ 熔体具有很高的粘度,很难被气流吹走,因此,ZrO₂ 膜在提高基体抗高温气流冲刷的同时,还能有效缓解烧蚀过程中高速粒子对基体的侵蚀作用;④最后,ZrO₂ 膜还有利于降低烧蚀表面的粗糙度。粗糙表面会产生热增量,即粗糙壁的热流密度要高于光滑壁的热流密度,其机理是分离漩涡效应、激波效应和加热面积效应的累积^[20]。烧蚀过程中,由于高温燃气压力的作用,ZrO₂ 熔体在流动封填材料表面烧蚀形成的缺陷的同时,还使得 ZrO₂ 膜变得更加光滑平整,缓解了材料表面的烧蚀过程,有利于材料烧蚀性能的提高。

对于富氧环境中的烧蚀,当烧蚀温度低于碳材料的升华点时,材料的烧蚀过程主要受氧的扩散过程控制,因此,烧蚀过程中,ZrO₂ 膜所起的氧扩散阻挡效果是 C/C-ZrC 复合材料烧蚀性能提高的主要原因。

4 结 论

(1) 通过氧乙炔焰烧蚀实验得出,添加合适的 ZrC 含量,有利于提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能。

(2) 经过 20 s 的高温氧乙炔焰烧蚀后,ZrC 含量为 26.46% 的 C/C-ZrC 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.012 mm/s, 0.003 3 g/s,与 C/C 复合材料相比,线烧蚀率降低 7.6%,质量烧蚀率降低 50%;随着烧蚀时间的延长,C/C-ZrC 复合材料质量的线烧蚀率和质量烧蚀率进一步降低,说明 C/C-ZrC 复合材料具有良好的高温长时间抗烧蚀性能。

(3) 加入 ZrC 的 C/C 复合材料在氧乙炔焰流的烧蚀

过程中,ZrC 优先氧化,主要生成物为 ZrO₂,伴有少量 ZrC 和 C,并且随着烧蚀时间的延长,形成的 ZrO₂ 阻挡膜也更加连续致密,阻挡了氧对基体的扩散,并有隔热作用,有效保护复合材料被高温高速气流的烧蚀和冲刷,延长了复合材料在恶劣环境下的服役期。

参考文献 References

- [1] Li Hejun, Feng Tao, Fu Qiangang, *et al.* Oxidation and Erosion Resistance of MoSi₂-CrSi₂-Si/SiC Coated C/C Composites in Static and Aerodynamic Oxidation Environment [J]. *Carbon*, 2010, 48: 1 636 - 1 639.
- [2] Yang Xin, Huang Qizhong, Zou Yanhong, *et al.* Anti-Oxidation Behavior of Chemical Vapor Reaction SiC Coatings on Different Carbon Materials at High Temperatures [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2009, 19, 1 044 - 1 047.
- [3] Yin Jian, Zhang Hongbo, Xiong Xiang, *et al.* Ablation Properties of Carbon/Carbon Composites with Tungsten Carbide [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255: 5 036 - 5 038.
- [4] Xiang Hua, Xu Yongdong, Zhang Litong, *et al.* Synthesis and Microstructure of Tantalum Carbide and Carbon Composite by Liquid Precursor Route [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55: 339 - 341.
- [5] Jackson T A, Eklund D R, Fink A J. High Speed Propulsion: Performance Advantage of Advanced Materials [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 5 905 - 5 908.
- [6] Sayir A. Carbon Fiber Reinforced Hafnium Carbide Composite [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 5 995 - 5 998.
- [7] Zou L H, Wali N, Yang J M, *et al.* Microstructural Development of a C_f/ZrC Composite Manufactured by Reactive Melt Infiltration [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30: 1 527 - 1 530.
- [8] Trignan-Piot L, Bérardo M, Gastaldi J, *et al.* Influence of Plasma Spraying Parameters on the Carbon Content and Porosity of TaC Coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 79: 113 - 115.
- [9] Wunder V, Popovska N, Wegner A, *et al.* Multilayer Coatings on CFC Composites for High-Temperature Applications [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 100/101: 329 - 332.
- [10] Craciun V, Craciun D, Howard J M. Pulsed Laser Deposition of Crystalline ZrC Thin Films [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 4 636 - 4 636.
- [11] Cui X M, Nam Y S, Lee J Y, *et al.* Fabrication of Zirconium Carbide (ZrC) Ultra-Thin Fibers by Electrospinning [J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 1 961 - 1 964.
- [12] Zhao Dan, Zhang Changrui, Hu Haifeng, *et al.* Ablation Behavior and Mechanism of 3D C/ZrC Composite in Oxyacetylene Torch Environment [J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71: 1 392 - 1 395.
- [13] Li Houbu, Zhang Litong, Cheng Laifei, *et al.* Fabrication of

- 2D C/ZrC-SiC Composite and Its Structural Evolution under High-Temperature Treatment up to 1 800 °C [J]. *Ceramics International*, 2009, 35: 2 831 – 2 834.
- [14] Shen Xuetao, Li Kezhi, Li Hejun. Effect of Zirconium Carbide on Ablation of Carbon/Carbon Composites under an Oxyacetylene Flame[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53: 105 – 108.
- [15] Wang Z, Dong S M, Ding Y S, *et al.* Mechanical Properties and Microstructures of C_f/SiC-ZrC Composites using T700SC Carbon Fibers as Reinforcements [J]. *Ceramics International*, 2011, 37: 695 – 698.
- [16] Tong Q F, Shi J L, Song Y Z, *et al.* Resistance to Ablation of Pitch-Derived ZrC/C Composites[J]. *Carbon*, 2004, 42: 2 495 – 2 498.
- [17] Yin Jian(尹 健). *Ablation Properties of C/C Composites Used for SMR Throat Insert*(SMR 喉衬用炭/炭复合材料烧蚀性能研究)[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [18] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华). *Handbook of Practicality Inorganic Thermodynamics*(实用无机热力学数据手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [19] Song Guiming(宋桂明), Wang Yujin(王玉金), Zhou yu(周玉), ZrC_p/W 复合材料的烧蚀性能[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2001, 30: 103 – 105.
- [20] Wang Junshan(王俊山), Li Zhongping(李仲平), Ao Ming(敖 明). 掺杂难熔金属碳化物对炭/炭复合材料烧蚀机理的影响[J]. *New Carbon Materials*(新型炭材料), 2006, 21: 12 – 15.

我国飞秒超快激光法制备超小尺寸银纳米孔取得进展

尽管光学衍射极限极大地限制了纳米结构的光学方法制备,但是这方面的努力和进步一直都没有停止过。在这一进程中超快激光起到了重要的作用,“用超快制备超小结构”成为其特色。目前这方面的努力大致可以分成 3 类:①光束聚焦时以光子作为辅助,即非线性光学效应;②光束聚焦时以金属探针针尖作为辅助;③光束聚焦时以原子分子作为辅助。总的看来,作为辅助的光子、探针针尖、原子分子等,它们的尺度越来越小,相应能够制备的纳米结构的尺寸也越来越小。飞秒超快激光液体中烧蚀法属于第③类,此前国际上虽然工作众多,但是制备出的结构多为平庸的纳米颗粒,很少有非球形的纳米结构的报道。

中科院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室(筹)的表面物理国家重点实验室赵继民副研究员在进行表面及纳米体系的超快光学研究中,采用上述方法制备银纳米结构,在观测到个别非球形纳米结构之后,改进了国际上现有的方法,研究和改变了各种复杂的实验条件以求制备出较小尺寸的银纳米孔。他与表面物理国家重点实验室孟胜研究员一起,细致分析了实验中观察到的超小银纳米孔形成的微观物理机制,并基于密度泛函理论构造了纳米孔形成的分子层次模型,揭示了其中包覆剂分子如何起到关键作用;并与先进材料与结构分析实验室杨槐馨研究员、纳米物理与器件实验室徐红星研究员等通力合作,进行了大量的实验表征和探索,制备出的纳米孔达到直径为 2.3 nm,深度为 3 nm。

更进一步,研究人员通过改变分子大小实现了改变银纳米孔直径的大小,制备出直径 1.6 nm 的银纳米孔,印证了提出的物理机制的正确性并拓展了应用前景。迄今为止,国际上没有其它 top-down 实验方法可以实现这样小尺寸的金属的纳米结构。

新方法结合了飞秒超快激光和化学包覆剂分子的优点,其中纳米孔的形成基于渐进生长物理机制。超小直径的单个的银纳米孔可能应用在带孔洞的金属覆盖的近场光学扫描探针、高分辨成像覆盖掩膜、磁性等离子共振研究、单孔生物传感器等领域。以上工作极大地促进了以光学方法制备纳米结构的进展。

相关研究论文发表在近期的 *Nano Lett.* 11, 3251 – 3257(2011)上,并获得了相关发明专利。

上述工作得到了基金委、科技部、科学院百人计划、科学院创新工程的支持。

(来源:中科院物理研究所)