

HfC 前驱体的合成及其裂解行为研究

张 程^{1,2}, 龚俊捷², 董志军^{1,2}, 孟 剑^{1,2}, 周思成², 袁观明^{1,2}, 李轩科^{1,2,3}

(1. 武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081; 武汉科技大学, 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 武汉 430081; 3. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 以 HfCl_4 、乙酰丙酮、无水甲醇、对苯二酚为原料, 采用一锅法合成了 HfC 陶瓷前驱体, 通过前驱体裂解制备得到了 HfC 陶瓷粉体。采用 XRD、FTIR、SEM/EDS、TEM、SAED 等分析手段对裂解产物的组成、形貌和微观结构进行了分析和表征, 利用 TG-DSC 和 TG-MS 对前驱体的裂解行为进行了研究。结果表明: HfC 前驱体在 600°C 左右开始陶瓷化, 在 1300°C 左右开始形成 HfC 陶瓷相, 在 1500°C 及以上完全转化为 HfC 陶瓷及自由碳。HfC 陶瓷相具有单晶结构, 颗粒粒径在 $50\sim 100\text{ nm}$ 之间。HfC 陶瓷相的形成基于前驱体在低温段裂解形成的 HfO_2 的碳热还原反应, 裂解过程中形成的自由碳抑制了 HfC 晶体的生长。

关 键 词: HfC; 前驱体; 裂解行为; 碳热还原反应

中图分类号: TB332 文献标识码: A

HfC Precursor: Synthesis and Pyrolysis Behavior

ZHANG Cheng^{1,2}, GONG Jun-Jie², DONG Zhi-Jun^{1,2}, MENG Jian^{1,2}, ZHOU Si-Cheng²,
YUAN Guan-Ming^{1,2}, LI Xuan-Ke^{1,2,3}

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. The Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion & New Carbon Materials, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 3. Hunan University, College of Materials Science and Engineering, Changsha 410082, China)

Abstract: Hafnium carbide ceramic powders were prepared by pyrolysis of a novel precursor, which was synthesized *via* one pot method using hafnium tetrachloride, acetylacetone, methanol, and hydroquinone as raw materials. The composition, morphology and microstructure of the pyrolysis products were characterized by XRD, FTIR, SEM/EDS, TEM, and SAED. The pyrolysis behavior of the obtained HfC precursor was investigated by TG-DSC and TG-MS. The results show that the ceramization of the HfC precursor starts at about 600°C , and the formation of HfC ceramics is initiated at about 1300°C . At temperature above 1500°C , the precursor completely transforms into HfC ceramics and free carbon. The as-obtained HfC phase has a single crystal structure and the size of the HfC particles ranges from 50 to 100 nm . Formation of the HfC ceramics can be attributed to the carbothermal reduction reaction of the HfO_2 , which is produced by pyrolysis of the precursor at a relative low temperature. The growth of the HfC crystals is retarded by free carbon formed during pyrolysis of the precursor.

Key words: Hafnium carbide; precursor; pyrolysis behavior; carbothermal reduction reaction

HfC 陶瓷属于过渡金属碳化物, 具有类似 NaCl 的面心立方结构, 其组成为 $\text{HfC}_{0.59}$ 到 $\text{HfC}_{1.0}$ 的非化

收稿日期: 2016-12-22; 收到修改稿日期: 2017-02-06

基金项目: 国家自然科学基金(51352001, 91016003, 51372177)

National Natural Science Foundation of China(51352001, 91016003, 51372177)

作者简介: 张 程(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: 13026122724@sina.cn

通讯作者: 董志军, 教授. E-mail: dongzj72@sohu.com; 李轩科, 教授. E-mail: xkli@21cn.com

学计量比化合物^[1]。HfC 作为重要的超高温陶瓷材料之一,具有高熔点(3890℃)、高硬度、高化学稳定性、良好的导热和导电性、耐烧蚀和热冲击以及优异的抗氧化性^[2-3]等优点,适用于高温或超高温(2000~3000℃)结构材料、超硬工具材料、薄膜材料、微型电子材料及核能储备材料^[4]。研究表明^[5-14],在 C/C 复合材料中添加难熔金属碳化物(ZrC、HfC、TaC、WC 等)及硼化物(ZrB₂、HfB₂ 等)可以明显改善其高温抗烧蚀性能。

HfC 陶瓷的制备方法主要有金属氧化物的碳热还原反应法^[4]、金属与碳的化合反应法^[15]以及溶胶-凝胶结合碳热还原反应法^[16-17]。前两种方法存在反应温度高,所得 HfC 陶瓷纯度低、粒径大且分布不均等缺点,从而限制了它们的工业化应用。溶胶-凝胶结合碳热还原反应法反应温度相对较低,制备的 HfC 陶瓷颗粒粒径分布比较均匀。但是溶胶-凝胶法得到的前驱体有效浓度低、稳定性差、易沉降和析出、不易存储,且其操作复杂、工艺周期长,不适合大规模生产。液相有机前驱体转化法克服了溶胶-凝胶法的工艺缺陷,具有良好的可操控性,已广泛应用于制备 ZrC^[18]、TaC^[19]等过渡金属碳化物超细陶瓷粉体。然而,有关采用液相有机前驱体转化法制备 HfC 陶瓷粉体的研究还鲜有文献报道。王延斌等^[20]曾以氯化锆、丙醇、乙酰丙酮等为原料合成了 HfC 有机前驱体溶液,通过对该前驱体溶液进行脱溶剂、干燥和高温热处理得到了 HfC 粉体。该方法存在工艺路线复杂、前驱体转化温度偏高、所得产物含氧化锆及其他杂质、颗粒尺寸大等问题。为了获得含杂质少、粒径小且分布均匀的 HfC 粉体,本工作采用一锅法,以四氯化锆、乙酰丙酮、无水甲醇和对苯二酚为原料合成了 HfC 陶瓷前驱体,对所得前驱体及其裂解产物的组成、形貌和微观结构进行表征,对前驱体的裂解行为进行分析和讨论。

1 实验方法

实验采用的四氯化锆、乙酰丙酮、无水甲醇、对苯二酚等均为市售的分析纯试剂。首先,将 0.1 mol 四氯化锆添加到 0.2 mol 乙酰丙酮中,在室温下搅拌混合 0.5 h,然后向混合物中加入 200 mL 无水甲醇,氩气气氛保护下在 60℃反应 1 h 后,加入 0.1 mol 对苯二酚,在一定温度下反应回流 2 h,得到橙色透明溶液。通过减压蒸馏脱除上述溶液中的溶剂,得到棕色固体粉末,即为 HfC 陶瓷前驱体。HfC 前驱体的裂解实验在管式炉中进行,通氩气气氛进行保

护。裂解温度在 400~1600℃,升温速率为 2℃/min。对于每个裂解实验,炉温从室温升至裂解温度后保温 1 h,再自然冷却至室温,取出裂解产物用于分析测试。

采用德国产 VERTEX70 型傅立叶红外变换光谱仪对陶瓷前驱体的官能团进行分析,试样与 KBr 混合均匀后压片制样,扫描范围为 400~4000 cm⁻¹。陶瓷前驱体裂解产物的物相组成则由荷兰产 Philips χ' Pert MPD Pro 型转靶 X 射线粉末衍射仪进行分析,阳极 Cu 靶 K α 辐射线,波长为 0.15406 nm,工作电压与工作电流分别为 40 kV 与 30 mA。采用装配能谱仪(EDS)的 NOVA400 NANOSEM 型场发射扫描电镜和 JEM-2100 型高分辨透射电镜观察陶瓷前驱体裂解产物的微观结构。采用德国 NETZSCH STA 449 F3 型热综合分析仪分析陶瓷前驱体裂解过程中热重-差热(TG-DSC)变化,升温速率为 10℃/min,Ar 作为裂解保护气。采用 TG-MS 联用系统分析陶瓷前驱体热解过程中产生的裂解气体,该系统由法国塞特拉姆(SETARAM)公司生产高温热分析仪 Setsys Evolution16/18 和德国普法(PFEIFFER)公司生产的 OMNI star 质谱仪组成。

2 结果与讨论

HfC 前驱体的合成涉及取代反应、络合反应以及缩聚反应。HfCl₄ 先与乙酰丙酮和甲醇按式(1)反应形成稳定的配位化合物,然后在一定反应条件下,对苯二酚与该配位化合物按式(2a)或(2b)发生取代和缩聚反应生成链状的聚合物前驱体。

图 2 为 HfC 前驱体及其不同温度裂解产物的傅里叶红外光谱图。在 HfC 前驱体的红外光谱图中(图 2(a)),在波数为 832 cm⁻¹ 处的吸收峰与苯环上 C-H 的面外弯曲振动有关,1361~1470 cm⁻¹ 处的吸收峰对应苯环骨架振动,表明前驱体中已经引入对苯二酚基团。3200~3500 cm⁻¹ 处较宽的吸收峰由醇类化合物 O-H 的伸缩振动引起,表明前驱体中还有少量甲醇溶剂没有完全脱除。在 1573 cm⁻¹(C=O)、1535 cm⁻¹(C=C)、和 1289 cm⁻¹(C-CH₃)处的吸收峰表明前驱体中存在乙酰丙酮基团^[20-22]。在 1033 和 937 cm⁻¹ 处的吸收峰可以归属于 Hf-O-C 中 C-O 键,而 440~750 cm⁻¹ 处的吸收峰则与其中 Hf-O 键有关。当裂解温度升至 600℃时,前驱体裂解产物的 FTIR 谱图中 440~750 cm⁻¹(Hf-O)及 3450 cm⁻¹(O-H)处吸收峰的强度明显减弱。裂解温度进一步升高到 800℃时,产物的红外图谱中几乎观察不到明显的吸收峰。随着裂解温度从室温上升至 800℃,前驱体裂解产物中

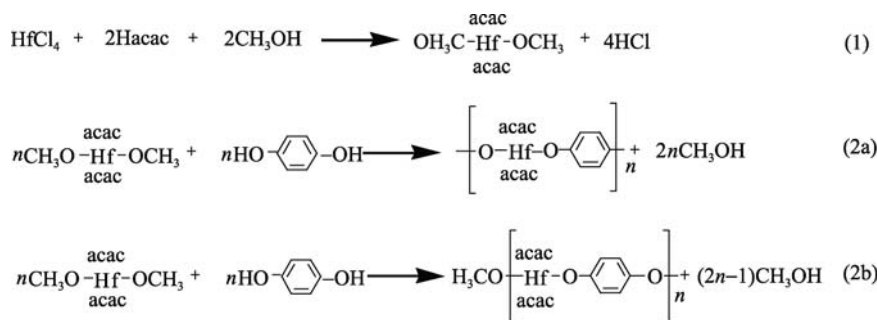


图 1 HfC 前驱体的合成路线
Fig. 1 Synthesis route of HfC precursor

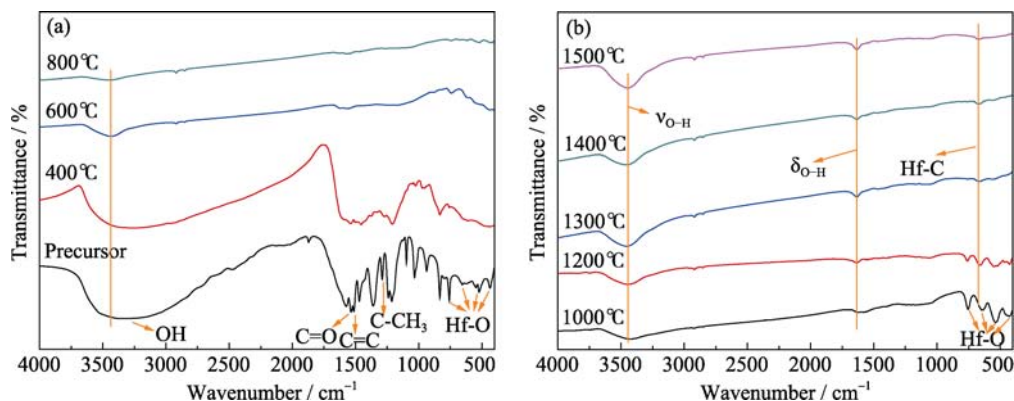


图 2 前驱体及其不同温度裂解产物的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of the HfC precursor and products pyrolyzed at different temperatures
(a) 400–800 °C; (b) 1000–1500 °C

OH 官能团的强度逐渐减弱,这主要是由于前驱体中残存的少量甲醇溶剂随温度升高挥发加剧所致。当裂解温度升至 1000 °C 时,产物的 FTIR 谱图(图 2(b))中在 440~750 cm^{-1} (Hf-O) 处又出现了吸收峰,这可能是由于前驱体裂解形成 HfO_2 所致,而在 3450 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$) 和 1620 cm^{-1} ($\delta_{\text{O-H}}$) 处的吸收峰则可能与试样中吸附的水分有关。裂解温度升至 1200 °C 时,440~750 cm^{-1} (Hf-O) 处的吸收峰强度明显减弱。裂解温度继续升高至 1300 °C 时,上述 Hf-O 吸收峰的强度进一步减弱,同时在 671 cm^{-1} 处出现了 Hf-C 的吸收峰,这可能与 HfO_2 的碳热还原反应有关。当裂解温度升至 1400 °C 时, Hf-O 吸收峰基本消失,表明裂解产物中大部分 HfO_2 已转变成 HfC。裂解温度进一步升高至 1500 °C 时, Hf-O 吸收峰彻底消失, Hf-C 吸收峰的强度基本无变化,表明在 1500 °C 裂解产物中的 HfO_2 已完全转变成 HfC。

为了研究 HfC 的形成过程,采用 XRD 分析了 HfC 前驱体在不同温度下裂解产物的物相组成,结果如图 3 所示。当裂解温度为 400 °C 时,裂解产物的 XRD 谱图中只在 $2\theta=20^\circ\sim 40^\circ$ 区域存在一个宽的衍射峰,说明产物主要以无定形的形式存在。裂解温

度升至 600 °C 和 800 °C 时,裂解产物的 XRD 图谱(图 3(a))中出现了 m-HfO_2 (单斜型) 的衍射峰,但衍射峰强度很弱,表明前驱体从 600 °C 开始裂解形成 m-HfO_2 。当裂解温度升至 1000 °C 时, m-HfO_2 衍射峰的相对强度明显增强,这可能与 m-HfO_2 晶体的长大有关。裂解温度进一步升高至 1200 °C 时,在前驱体裂解产物的 XRD 谱图(图 3(b))中除了有 m-HfO_2 的衍射峰外,还有 c-HfO_2 (立方型) 相的微弱衍射峰,这表明在此温度下 m-HfO_2 相开始向 c-HfO_2 相转变。当裂解温度升高到 1300 °C 时, c-HfO_2 的衍射峰增强, m-HfO_2 的衍射峰减弱,晶型转变加剧,同时出现了立方 HfC 相(JCPDS 03-065-8748) 的衍射峰,说明在此温度附近 HfO_2 已发生碳热还原反应转化为 HfC。此转化温度与 Liu 等^[4]报道的 HfO_2 发生碳热还原反应的理论值(约 1330 °C)比较接近,比王延斌等^[20]报道的反应温度低 200 °C,这主要是由于本工作合成的 HfC 前驱体在裂解过程中产生的纳米 HfO_2 和自由 C 具有很高的反应活性,因而极大地降低了反应的能垒。当裂解温度达到 1400 °C 时, c-HfO_2 衍射峰减弱,而 HfC 的衍射峰增强,这表明裂解产物中有部分 HfO_2 通过碳热还原反应转变成了 HfC。当裂解温度

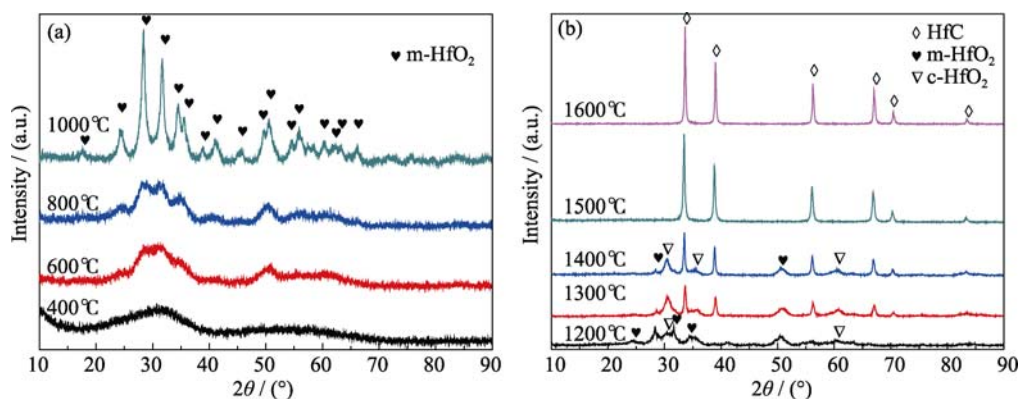


图 3 HfC 前驱体在不同温度段裂解产物的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the products from HfC precursor pyrolyzed at different temperatures
(a) 400–1000 °C; (b) 1200–1600 °C

高达 1500 °C 时, 产物的 XRD 图谱中只剩下立方 HfC 相的衍射峰, 尖锐的衍射峰形表明 HfC 具有较高的结晶度。裂解温度进一步升高至 1600 °C 时, 立方 HfC 相衍射峰的强度没有明显变化, 表明在 1500 °C 时碳热还原反应已经完成。根据上述分析可以断定 HfC 前驱体裂解过程中 HfO₂ 只是作为一种中间产物出现, 它最终会通过碳热还原反应转化为 HfC。

图 4 为 HfC 前驱体的 TG-DSC 曲线。TG 曲线显示 HfC 前驱体的裂解分为四个阶段: (1) 从室温到 200 °C, 前驱体裂解造成 12% 的质量损失, 这主要应归因于其中少量残留溶剂和低分子量裂解产物的挥发, DSC 曲线在 100 °C 左右出现的吸热峰与之对应。(2) 在 200 °C 到 500 °C 之间, 前驱体质量损失大约在 20% 左右, 这可能是由前驱体中部分有机基团裂解造成的。相应地, DSC 曲线在 395 °C 附近出现了一个较宽的吸热峰。(3) 从 500 °C 到 1300 °C, 前驱体裂解造成 10% 的质量损失, 这可能是由于前驱体陶瓷化过程中裂解气体释放所致。与此对应, DSC 曲线在 520 °C 附近出现的尖锐放热峰, 结合图 5 中 TG-MS

分析可知, 可能与 CH₄、CO₂、CO 等气体的大量释放有密切关系。DSC 曲线在 950~1300 °C 出现的较宽的放热峰可能与 HfO₂ 的大量形成有关, 同时在 1050~1250 °C 出现的一些较弱的吸热峰可能是由 m-HfO₂ 向 c-HfO₂ 的晶型转变引起的。(4) 从 1300 °C 到 1500 °C, 前驱体裂解造成约 7% 的质量损失主要由 HfO₂ 与无定形碳的碳热还原反应释放出 CO 和 CO₂ 气体引起。DSC 曲线在此阶段出现的放热峰与碳热还原有关, 而在 1340 °C、1400 °C 以及 1450 °C 等处出现的吸热峰则归因于氧化钨的晶型转变, 故 DSC 曲线显得比较杂乱。从 TG 曲线可以看出, 当裂解温度为 1500 °C 时, 前驱体的陶瓷化产率约为 53%。

前驱体在裂解过程中会产生大量裂解气体, 本工作采用 TG-MS 对裂解气体进行了分析, 结果如图 5 所示。MS 分析表明前驱体裂解气体中含有 CH₄、CO₂、CO 和 H₂O(g)。在裂解温度从 150 °C 上升到 1200 °C 的过程中均有 H₂O(g) 产生, 且在该温度区间内, 低温阶段释放出的 H₂O(g) 可能由前驱体中乙酰丙酮基团的裂解产生, 在 800~1200 °C 则由

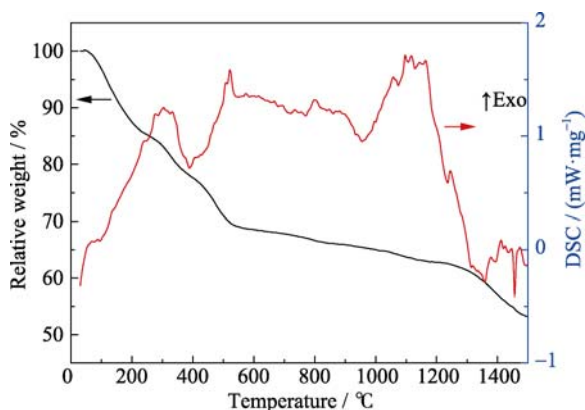


图 4 HfC 前驱体的 TG-DSC 曲线

Fig. 4 TG-DSC curves of the HfC precursor

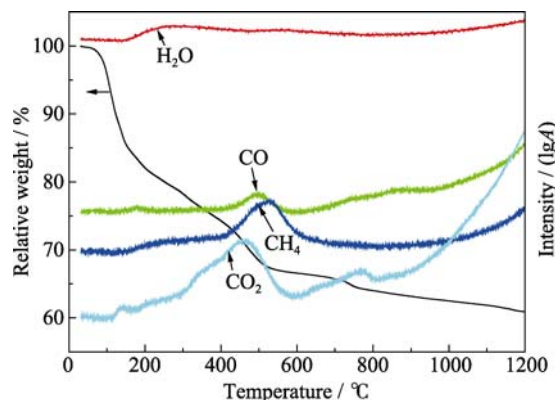


图 5 HfC 前驱体裂解过程中释放的气体产物的 TG-MS 分析

Fig. 5 TG-MS analysis of the released gaseous products during the pyrolysis of HfC precursor

-C₆H₄O-深度裂解形成。CH₄ 在 550℃ 出现释放峰值, 而 CO₂ 在 460℃ 左右大量产生, CO 的大量释放则出现在 500℃ 左右, 400~600℃ 温度区间气体的释放可能归因于前驱体主链中 -C₆H₄O- 的轻度裂解。在 1200℃ 附近 CO₂、CO 的释放则与氧化铪的碳热还原反应有关。

图 6 是前驱体在不同温度裂解 1 h 所得产物的 SEM 照片、EDS 图谱及 EDS 面扫描元素分布图。从图 6(a)可以看出, 前驱体在 1200℃ 裂解得到的产物由灰色的无定形基体以及裸露在基体表面的白色颗粒组成, 灰色的无定形基体为裂解炭(自由炭), 白色颗粒主要由 Hf 和 O 两种元素组成(图 6(e)), Au 是由样品喷金时引入(下同), 结合 XRD 分析可知白色颗粒为 m-HfO₂, 颗粒粒径大多在 100~200 nm。当裂解温度升至 1300℃ 时, 前驱体裂解产物中裸露在无定形基体炭表面的颗粒数明显增多, 并且有大量白色颗粒镶嵌在无定形基体炭中, 这些颗粒的平均尺寸比裸露于表面的颗粒小(图 6(b))。EDS(图 6(f))结合 XRD 分析表明无定形基体炭表面的颗粒由 m-HfO₂、c-HfO₂ 和 HfC 组成。当裂解温度进一步升高至 1400℃ 时, 无定形基体炭表面的颗粒明显长大

(图 6(c)), 这些颗粒的生长可能遵循 Ostwald ripening 机制。图 6(d)是前驱体在 1500℃ 裂解所得产物的 SEM 照片, 前驱体经过 1 h 裂解生成了许多粒径在 50~100 nm 的球形颗粒, EDS 分析(图 6(g))表明这些颗粒只含 Hf、C 两种元素, 结合 XRD 分析可知前驱体在 1500℃ 裂解 1 h 后几乎完全转化为 HfC 和热解炭, 裂解产物表面的孔洞是碳热还原反应生成的气体逸出造成的。图 6(h)~(j)为前驱体在 1600℃ 裂解 1 h 所得裂解产物表面的 SEM 照片及其对应元素的分布图。从图 6(h)~(j)可见, 裂解产物表面的颗粒由 Hf 元素和 C 元素组成, 且 Hf、C 元素分布较为均匀。综上所述, HfC 前驱体所含的 Hf、O 和 C 在分子水平上分布均匀, 在低温(1200℃ 以下)下裂解会形成均匀分布的 HfO₂ 和自由 C; 在更高温度下, 具有较高的反应活性的自由 C 与 HfO₂ 将通过固-固反应生成纳米尺度的 HfC 颗粒。

图 7(a)和 7(b)为前驱体 1600℃ 裂解产物的 TEM 照片, 图中颜色较深的立方型颗粒形貌较规整, 颗粒的最大尺寸在 60 nm 左右。从颗粒的高分辨率透射电子显微镜照片(图 7(c))可以看出, 其晶格条纹间距为 0.266 nm, 与立方型 HfC 在(111)方向

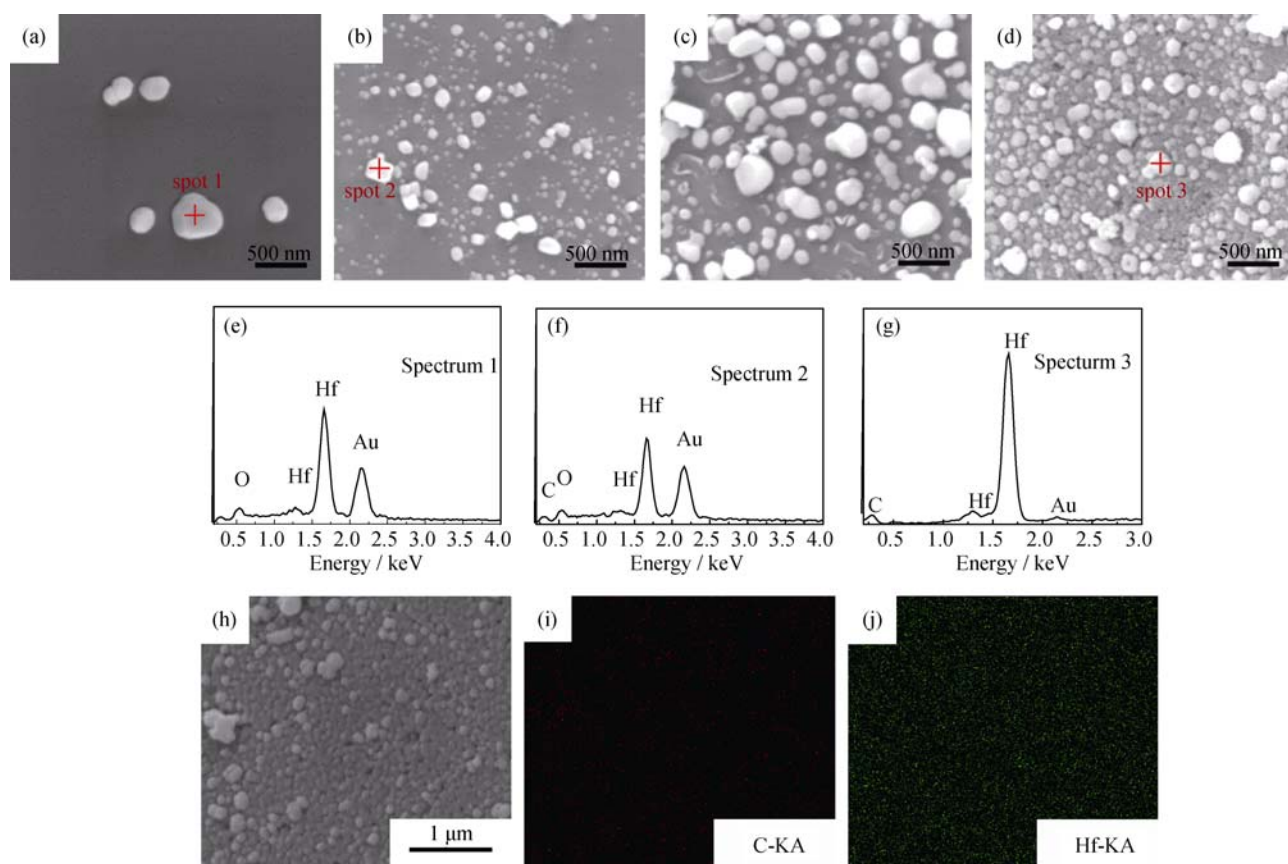


图 6 前驱体在不同温度裂解 1 h 所得产物的 SEM 照片、EDS 图谱及 EDS 面扫描元素分布图

Fig. 6 SEM images, EDS patterns and EDS mapping of the pyrolysis products from HfC precursor at different temperatures for 1 h (a, e) 1200℃; (b, f) 1300℃; (c, g) 1400℃; (d, g) 1500℃; (h, i, j) 1600℃

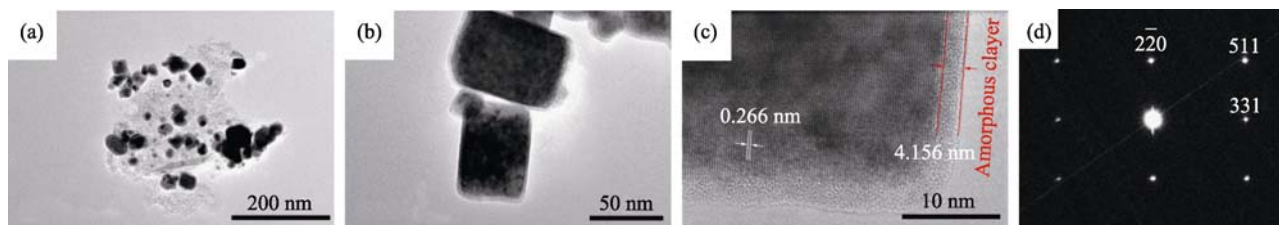


图 7 HfC 前驱体 1600℃ 裂解所得产物的(a~b)TEM、(c) HRTEM 照片及选区电子衍射谱(d)

Fig.7 TEM (a-b) and HRTEM (c) images as well as SAED pattern (d) of the pyrolysis products from HfC precursor at 1600℃ for 1 h

上的晶面间距(0.267717 nm)接近,表明通过前驱体裂解制得的陶瓷相为面心立方结构 HfC,这和 XRD 分析是吻合的。从 HfC 的选区电子衍射图案(图 7(d))可见,所制备的 HfC 具有单晶结构。从 HfC 晶粒的 HRTEM 照片(图 7(c))可以看出,其周边包覆了一层厚度在 4 nm 左右的无定形物质,结合前面的 XRD 分析(图 3)以及元素分析(图 6(e~g))可以推断这层无定形物质应为裂解碳。HfC 前驱体中 Hf、O、C 三种元素在分子水平上均匀分布,在高温裂解过程中,前驱体中的各种官能团逐渐从其主链断裂和分解,形成均匀弥散于无定形热解炭(自由碳)的 HfO_2 微晶,当裂解温度达到和超过碳热还原反应温度时,同 HfO_2 紧密接触的热解炭与其反应形成一种由 HfO_2 核和 HfC 壳组成的核-壳结构,随着反应的进行,热解炭不断被消耗,周围的热解炭连续不断地通过固相扩散到达核-壳结构的外表面,而外表面处的热解炭则通过扩散穿过 HfC 壳层与 HfO_2 核发生反应,使其最终完全转化为 HfC 晶粒。因此,在反应结束后 HfC 晶粒的外部包覆有一层无定形热解炭。无定形热解炭层的形成使得 HfC 晶粒彼此被隔离开来,有效地阻止了晶界迁移,降低了晶体生长的速率,抑制了 HfC 晶粒的生长,因而对于制备纳米尺度的 HfC 陶瓷颗粒具有重要的作用。

3 结论

以 HfCl_4 、乙酰丙酮、无水甲醇和对苯二酚为原料,成功制备了一种有机溶剂可溶的 HfC 陶瓷前驱体。该前驱体在 600℃ 左右开始陶瓷化,在 1300℃ 左右开始形成 HfC 陶瓷相,在 1500℃ 以上完全转化为 HfC 陶瓷及自由碳, HfC 陶瓷相具有单晶结构,颗粒粒径在 50~100 nm 之间。HfC 陶瓷相的形成基于前驱体在低温段裂解形成的 HfO_2 的碳热还原反应,裂解过程中形成的自由碳抑制了 HfC 晶体的生长。该前驱体可以用作 PIP 法制备 HfC 基陶瓷复合材料和 HfC 改性 C/C 复合材料的浸渍剂,因而具有重要的应用前景。

参考文献:

- [1] GUSE A I, ZYRYANOVA A N. Ordering and magnetic susceptibility of non-stoichiometric hafnium carbide. *Physica Status Solidi*, 2000, **177**(2): 419–437.
- [2] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料, 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [3] 蔡作乾. 陶瓷材料辞典. 北京: 化学工业出版社, 2002: 260.
- [4] LIU JIN-XUAN, KAN YAN-MEI, ZHANG GUO-JUN. Synthesis of ultra-fine hafnium carbide powder and its pressureless sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93**(4): 980–986.
- [5] CUI HONG, SU JUN-MING, LI RUI-ZHEN. On improving anti-ablation property of multi-matrix C/C to withstand 3700 K. *Journal of Northwestern Polytechnical University*, 2000, **18**(4): 669–673.
- [6] WANG JUN-SHAN, LI ZHONG-PING, AO MING, *et al.* Effect of doped refractory metal carbides on the ablation mechanism of carbon/carbon composites. *New Carbon Materials*, 2005, **20**(2): 97–102.
- [7] LI CUI-YAN, LI KE-ZHI, OUYANG HAI-BO, *et al.* Ablation behavior of HfC modified carbon/carbon composites. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, **35**(A02): 365–368.
- [8] LI SHU-PING, LI KE-ZHI, DU HONG-YING. Effect of hafnium carbide content on the ablative performance of carbon/carbon composites as rocket throats. *New Carbon Materials*, 2012, **27**(4): 311–314.
- [9] MENG XIANG-LI, CUI HONG, YAN LIAN-SHENG, *et al.* Ablation behaviors of matrix modified C/C-HfC-HfB₂-SiC composites. *Materials China*, 2013, **(11)**: 655–658.
- [10] WANG YONG-JIE, LI HE-JUN, FU QIAN-GANG, *et al.* SiC/HfC/SiC ablation resistant coating for carbon/carbon composites. *Surface & Coatings Technology*, 2012, **206**(s19/20): 3883–3887.
- [11] WANG YA-LEI, XIONG XIANG, LI GUO-DONG, *et al.* Ablation behavior of HfC protective coatings for carbon/carbon composites in an oxyacetylene combustion flame. *Corrosion Science*, 2012, **65**(12): 549–555.
- [12] LU JIN-HUA, HAO KUI, LIU LEI, *et al.* Ablation resistance of SiC-HfC-ZrC multiphase modified carbon/carbon composites.

- Corrosion Science*, 2015, **103**: 1–9.
- [13] REN JIN-CUI, ZHANG YU-LEI, LI JIN-HUA, *et al.* Effects of deposition temperature and time on HfC nanowires synthesized by CVD on SiC-coated C/C composites. *Ceramics International*, 2016, **42**(5): 5623–5628.
- [14] PIENTI L, SCITI D, SILVESTRONI L, *et al.* Ablation tests on HfC-and TaC-based ceramics for aeropropulsive applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(5): 1401–1411.
- [15] KECSKES L J, THOMAS K, ANDRUS N. Dynamic compaction of combustion-synthesized hafnium carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, **73**(2): 383–387.
- [16] MATOVIC B, BABIC B, BUCEVAC D, *et al.* Synthesis and characterization of hafnium carbide fine powders. *Ceramics International*, 2013, **39**(1): 719–723.
- [17] SACKS M D, WANG C A, YANG Z, *et al.* Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**(19): 6057–6066.
- [18] ZHAO DAN, HU HAI-FENG, ZHANG CHANG-RUI, *et al.* A simple way to prepare precursors for zirconium carbide. *Journal of Materials Science*, 2010, **45**(23): 6401–6405.
- [19] MA MING-LIANG, SHEN WEI-PING, ZHANG PING-PING, *et al.* Synthesis of TaC nanopowders by liquid precursor route. *Materials Letters*, 2011, **65**(1): 96–99.
- [20] WANG YAN-BIN, SU XUN-JIA, HOU GEN-LIANG, *et al.* Preparation and characterization of HfC materials by liquid precursor. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, **37**(4): 729–731.
- [21] SSLAVATI N M, DADKHAH M, DAVAR F. Synthesis and characterization of pure cubic zirconium oxide nanocrystals by decomposition of bis-aqua, tris-acetylacetonato zirconium(IV) nitrate as new precursor complex. *Inorganica Chimica Acta*, 2009, **362**(11): 3969–3974.
- [22] VAMA P C R, COLREAVY J, CASSIDY J, *et al.* Corrosion protection of AA 2024-T3 aluminium alloys using 3, 4-diaminobenzoic acid chelated zirconium-silane hybrid Sol-Gels. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(20): 5753–5761.