

引用格式:解陈一,刘荣军,王衍飞,等.高熵碳化物陶瓷材料研究进展[J].材料工程,2025,53(8):44-57.

XIE Chenyi, LIU Rongjun, WANG Yanfei, et al. Research progress in high-entropy carbide ceramic materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(8): 44-57.

高熵碳化物陶瓷材料研究进展

Research progress in high-entropy carbide ceramic materials

解陈一,刘荣军*,王衍飞,李 端,缪花明
(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)

XIE Chenyi, LIU Rongjun*, WANG Yanfei,
LI Duan, MIAO Huaming
(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers
and Composites Laboratory, College of Aerospace
Science and Engineering, National University of
Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要:高熵陶瓷因其优异的综合性能,相较于传统陶瓷材料更能适应极端服役环境的需求,近年来受到国内外学者的广泛关注。得益于“高熵效应”,高熵碳化物陶瓷在力学性能、抗氧化性能和高温稳定性等方面具有更出色的表现。本文简要介绍了高熵陶瓷的研究现状,归纳和总结了高熵碳化物陶瓷粉体和块体的制备方法;对高熵碳化物陶瓷的力学性能、导热性能、抗氧化性能、高温稳定性、耐烧蚀性能的相关研究进行了综述与讨论,并简述了机器学习在高熵陶瓷体系开发中的应用;最后针对目前高熵碳化物陶瓷材料研究中存在的问题,对新体系开发、制备方法、高温性能测试、机器学习与理论计算等方面进行了总结与展望。

关键词:高熵陶瓷;碳化物;制备工艺;力学性能;抗氧化性;机器学习

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000788

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)08-0044-14

Abstract: In recent years, high-entropy ceramics have attracted extensive attention from scholars at home and abroad because of their superior properties to traditional ceramic materials and ability to meet the needs of extreme service environments better. Thanks to the “high-entropy effect”, high-entropy carbide ceramics have better mechanical properties, oxidation resistance, and high-temperature stability. In this paper, we briefly introduce the research status of high-entropy ceramics and summarize the preparation methods of high-entropy carbide ceramic powders and blocks. The mechanical properties, thermal conductivity, oxidation resistance high-temperature stability, and ablation resistance of high-entropy carbide ceramics are reviewed and discussed, and the application of machine learning in the development of high-entropy ceramics is briefly discussed. Finally, in view of the existing problems in the research of high-entropy carbide ceramic materials, the development of new systems, preparation methods, high-temperature performance testing, machine learning, and theoretical calculation are summarized and prospected.

Key words: high-entropy ceramic; carbide; preparation process; mechanical property; oxidation resistance; machine learning

2004 年, Yeh 等^[1]和 Cantor 等^[2]分别提出了一种新合金设计概念, 名为“多元素合金”, 也被称为“高熵合金”。这个概念的提出是希望通过元素的多元组合, 创造出具有优异性能的合金。高熵合金是指由 5

种及以上的金属元素组成, 各组分在 5%~35%(摩尔分数)之间的合金材料。通过精心选择并调控各组分的比例, 可以改变合金的晶体结构和相组成, 从而实现性能的大幅提升^[3-4]。受高熵合金和热力学原理的

启发,在2015年,Rost等^[5]将熵的概念扩展到5组分氧化物,以金属氧化物为原料,成功制备了单相高熵氧化物陶瓷($\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$)。

高熵陶瓷(high-entropy ceramics, HECs)是一种包含特定位置的阳离子、阴离子和缺陷等成分的复杂结构,其成分选择和组分设计的空间更大。相对于传统陶瓷,高熵陶瓷表现出高模量、高硬度、低热导率、良好的抗氧化性等优异性能。学术界对高熵陶瓷的研究日益增多,已经发展了多个系列的高熵陶瓷,如高熵碳化物陶瓷、高熵氧化物陶瓷、高熵硼化物陶瓷、高熵氮化物陶瓷、高熵硅化物陶瓷等^[6-16]。其中,碳化钽^[17]、碳化锆^[18]、碳化铪^[19]等超高温碳化物陶瓷在力学性能、高温性能、抗氧化性能等方面表现出色,因此人们对高熵碳化物陶瓷的研究也更为广泛和深入^[20]。

本文简要概述高熵陶瓷的研究现状,重点介绍高熵碳化物陶瓷材料的研究现状、制备工艺及性能特点,并对其目前研究存在的问题及未来发展方向进行总结与展望。

1 高熵陶瓷的概念和效应

1.1 高熵陶瓷的概念

在热力学系统中,熵是描述系统混乱度的标志。

根据热力学函数定义式,系统的吉布斯自由能公式为:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

式中: ΔG_{mix} 是系统的自由能; ΔH_{mix} 是系统的混合焓; ΔS_{mix} 是系统的混合熵; T 是系统的绝对温度。熵稳定是通过增加系统的熵值来降低系统的吉布斯自由能,从而得到稳定的单相晶体结构。根据玻尔兹曼公式对于熵的描述,体系的构型熵可以表示为:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (2)$$

式中: ΔS_{conf} 为体系的构型熵; R 为理想气体常数,值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; c_i 为组成元素 i 的摩尔分数; n 为材料的组成元素数。

对于给定的组元,上述公式可以简化为:

$$\Delta S_{\text{conf}} = R \ln n \quad (3)$$

当组元数 n 为5且各组分以等物质的量混合时,材料体系能达到的最大熵值为 $1.61R$ 。一般而言,熵值大于 $1.61R$ 的材料称为高熵材料^[21],也有文献将熵值大于 $1.5R$ 的材料称为高熵材料^[22]。随着高熵材料体系的发展与完善,四组元等物质的量或近等物质的量的体系也被称为高熵体系^[10,23-24]。

图1为近年来高熵陶瓷领域的论文发表现状。自2015年“高熵”的概念引入陶瓷领域后,高熵陶瓷已经成为材料研究领域的一大热点,主要集中在高熵氧化物陶瓷和高熵碳化物陶瓷。

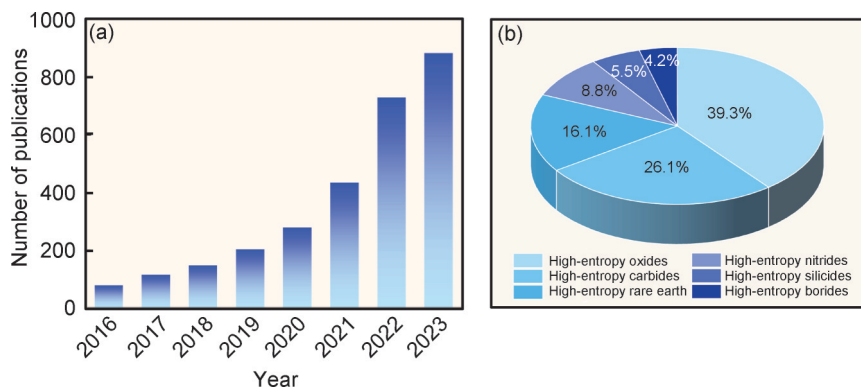


图1 近年来高熵陶瓷领域的论文发表现状

(a) 2016~2023年Web of Science数据库收录的高熵陶瓷论文数量;(b) 2023年发表各类高熵陶瓷论文数量占比

Fig.1 Current status of publications in field of high-entropy ceramics in recent years

(a) the number of publications on high-entropy ceramics included in the Web of Science database from 2016 to 2023;

(b) the number of publications on various types of high-entropy ceramics published in 2023

高熵陶瓷是由特定位置的阳离子、阴离子和缺陷等成分组成的复杂结构,在成分选择和组分设计上空间更大。相对于传统陶瓷,高熵陶瓷表现出高模量、高硬度、低热导率、良好的抗氧化性等优异的性能。作为一个全新的材料体系,人们针对高熵陶瓷材料的研究目前主要集中在新体系的研发与优异性能的探

索。按晶体结构分类,开发出岩盐结构^[25]、萤石结构^[26]、钙钛矿结构^[27-28]、尖晶石结构^[29]等;按成分分类,开发出高熵氧化物^[5]、高熵碳化物^[9]、高熵硼化物^[11]、高熵氮化物^[12]、高熵硅化物^[13]等材料体系。

1.2 高熵陶瓷的效应

高熵合金材料因其特殊的结构而具有区别于传

统材料的特性,主要可以概括为以下4个效应^[30-31]:热力学上的高熵效应、结构上的晶格畸变效应、动力学上的迟滞扩散效应和性能上的鸡尾酒效应。研究人员发现,高熵陶瓷材料由于具有高的构型熵也同样拥有这些效应。

热力学上的高熵效应:高的构型熵能够促进金属体系之间的相容性,使得多组元合金体系更倾向于形成单相固溶体,对于陶瓷材料也是如此。结构上的晶格畸变效应:不同组元的原子随机分布在晶格格点上,原子尺寸和键合存在的差异导致晶格内部存在严重的畸变,从而进一步提高体系的构型熵,提高高熵材料的热力学稳定性。动力学上的迟滞扩散效应:由于高熵材料内元素组成复杂,晶格畸变严重,存在大量的缺陷,导致体系内原子扩散速率降低,对体系内的相变、再结晶、晶粒生长等行为具有一定的抑制作用。性能上的鸡尾酒效应:多种金属组元的组合不同于简单的固溶体相,显示出各种独特的性质,使得高熵材料的性能具有极大的可控性。利用此效应,可将各单主元材料的优点结合起来,如加入轻质的元素降低材料密度,加入硅元素提高材料的抗氧化性能^[32]。不仅如此,多主元的混合并非简单的性能叠加,特定的元素组合比例带来的性能提升往往优于单组元材料的性能。

高熵陶瓷与高熵合金的理念有相似之处,它们都是通过将多个元素混合在一起,以创造出性能优异的新型材料。Ye 等^[33]研究了 $(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})\text{C}$ 高熵陶瓷,发现随着组元数的增加以及固溶效应和孔隙的存在,其热导率低于初始的金属碳化物(ZrC 、 NbC 、

TiC 、 VC)。Guan 等^[34]通过高压固相反应合成了 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$,其体积模量高于单个金属碳化物体积模量平均值20%~30%,这与晶体结构的严重畸变密切相关。人们对碳化物陶瓷的研究较早也较为深入,因此期望利用高熵陶瓷的特殊效应,制备出高硬度、高模量、低热导率及抗氧化性能良好的高熵碳化物陶瓷材料。

2 高熵碳化物陶瓷的制备

高熵碳化物陶瓷作为高熵陶瓷材料的重要研究方向之一,受到国内外学者的广泛关注,主要集中在具有岩盐结构和强共价键的过渡金属碳化物体系。与传统碳化物陶瓷材料相比,高熵碳化物陶瓷材料展现出良好的抗氧化性^[35]、高强度和高模量^[36]、较低的热导率^[9]、高温下力学性能高保留率^[37]等优异性能,在极端服役环境下具有很大的发展潜力。目前,人们对高熵碳化物陶瓷的研究尚处于起步阶段,正探索不同的制备工艺与性能,以期解决高熵碳化物陶瓷晶粒粗大、致密度低、杂质含量高、元素分布不均匀等一系列问题。

目前,主要有2种途径可以制得高熵碳化物陶瓷:(1)通过不同制备工艺得到高熵碳化物粉体,再对粉体进行烧结致密化得到高熵碳化物陶瓷;(2)通过对单一组元碳化物粉体进行烧结,在烧结过程中相互固溶,最终得到单相高熵碳化物陶瓷。下面将这2种途径区分为高熵碳化物粉体和块体的制备。表1^[38-44]为不同方法制备高熵碳化物陶瓷的优缺点。

表 1 高熵碳化物陶瓷粉体/块体不同制备方法的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of different preparation methods for high-entropy carbide ceramic powders/bulks

Preparation method	Advantage	Disadvantage
Carbothermal reduction ^[38]	Low cost and can be synthesized in large quantities	Difficult to precisely control the carbon content
High energy ball milling ^[39]	Simple process	Easy to be oxidized and to introduce impurities
Molten salt ^[40]	Low synthesis temperature	Impurities need to be removed from the powder
Liquid phase ^[41]	Low synthesis temperature	Multiple steps in the preparation process, unstable liquid phase
Pressureless sintering ^[42]	Simple process, low cost and near-net-shape	High sintering temperature and significant grain growth
Hot press sintering ^[43]	Good homogeneity and preparation of large-sized components	Strict mold requirements and high production costs
Spark plasma sintering ^[44]	Fast sintering speed, small grain size and low synthesis temperature	Unable to produce large quantities due to equipment limitations

2.1 高熵碳化物陶瓷粉体的制备

高熵碳化物陶瓷粉体的制备方法主要有固相反应法、液相反应法、熔盐生长法、电弧熔炼法等。其中,固相反应法主要包括机械合金法、碳热还原法和镁热还原法;液相反应法主要包括先驱体热解法和溶胶凝胶法。

2.1.1 固相反应法

碳热还原法是以金属氧化物和碳为原料,在一定温度下通过碳热还原反应合成高熵碳化物陶瓷粉末;机械合金法主要是金属碳化物或金属和碳为原料,通过高能球磨法制备高熵碳化物陶瓷粉末;镁热还原法是通过金属氧化物、石墨和镁的混合物在惰性气氛下还原得到高熵碳化物陶瓷粉末。

Lu 等^[45]以 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和碳粉混合,球磨后将混合物压成圆盘放入石墨坩埚,在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 真空气氛中进行碳热还原反应,但却没有形成单相高熵碳化物,合成的粉末是一种由不同金属元素组成的碳化物固溶体的混合物,才形成均匀致密的高熵碳化物陶瓷。Feng 等^[38]通过 5 种过渡金属氧化物与碳粉进行碳热还原反应,在 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 时成功制备了粒径约 550 nm 的 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{C}$ 单相高熵碳化物粉末。说明利用金属氧化物碳热还原制备高熵碳化物陶瓷所需温度较高,对粉末混合均匀程度要求高。

机械合金化法是制备高熵碳化物粉末常见的工

艺之一。Moskovskikh 等^[36]以 Hf 、 Ta 、 Ti 、 Nb 、 Zr 、 Mo 金属粉末和石墨为原料,在惰性气氛中通过反应式高能球磨法制备了 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})\text{C}$ 和 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$ 高熵陶瓷粉末。但对研磨后的粉体进行元素分析发现,HEC(Mo)和 HEC(Zr)均受到了 Fe 元素的污染,产物中的 Fe 元素原子分数分别为 6.1% 和 3.3% ,酸蚀洗涤后仍有残留的 Fe 元素(原子分数 $0.5\%\sim 0.7\%$),说明有少量的 Fe 原子溶解在高熵碳化物的晶格中。Chicardi 等^[46]以 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Nb 、 Ta 、 V 金属粉末和石墨粉为原料,按照不同的原料组分配比,通过行星球磨在室温下即生成了 6 种不同组分的五元单相高熵碳化物粉末。此方法不用经过近 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温处理即可得到高熵碳化物粉末,与传统的粉末烧结工艺相比减少了能量消耗。

Li 等^[47]采用 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 MoO_3 、 Mg 和石墨粉作为原始组分,将球磨后的混合物放入石墨坩埚中加热至 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ (氩气气氛, 1.5 h),酸蚀、清洗、干燥后得到 $(\text{ZrTiTaNbMo})\text{C}$ 高熵陶瓷粉末,合成工艺如图 2 所示。产物具有单一的岩盐晶体结构,未检测到氧化物峰,氧质量分数为 0.56% ,平均粒径为 91.2 nm ,说明通过镁热还原法制备的产物在纳米尺度上呈现均匀性。镁在还原的过程中释放大量热量,剧烈的反应能够加速颗粒的成核和烧结颈的形成,进一步促进了碳化物和高熵固溶体的形成。

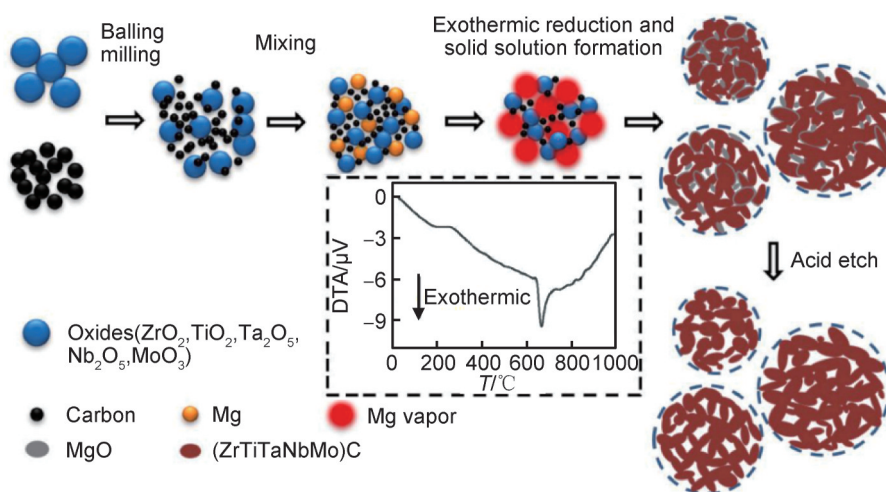


图 2 镁热还原法的合成工艺示意图^[47]

Fig.2 Schematic diagram of the synthesis process of magnesium thermal reduction method^[47]

2.1.2 液相反应法

液相反应法主要包括先驱体热解法和溶胶凝胶法。先驱体热解法是指以金属氯化物和特定化学试剂为原料,通过聚合和高温热分解合成高熵碳化物粉体。溶胶凝胶法是指将金属有机或无机化合物通过

湿化学反应形成溶液、溶胶和凝胶,再经热处理或掺杂处理形成固体化合物的方法。

Yang 等^[48]采用先驱体热解法,以金属氯化物 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 HfCl_4 、 VCl_3 、 NbCl_4 、 TaCl_4 和 WCl_6 为原料,合成 $(\text{TiHfVNbTa})\text{C}$ 、 $(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$ 和 $(\text{TiZrNbTaW})\text{C}$

试样。将 5 种相应的氯化物溶于乙二醇进行醇解反应,柠檬酸作为碳源和螯合剂加入。在 110 °C 干燥 30 min 后,在管式炉(氩气气氛,800 °C)中热解 1 h,得到先驱体粉末,1800 °C 反应性烧结得到高熵陶瓷粉末。通过先驱体热解法制备的陶瓷粉末平均晶粒尺寸为 132 nm,远低于固相法制备的对比样的晶粒尺寸(325 nm)。与通过固体碳热还原方法制备的对比样相比,用先驱体热解法制备的试样在高温烧结中,元素混合更均匀,使得原子扩散距离大大缩短,降低形成固溶体所需的能量,更有利于单相高熵陶瓷的形成。

Sun 等^[49]以 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 HfCl_4 、 TaCl_5 、 MoCl_5 、 WCl_6 为金属源,采用先驱体热解法在

1800 °C 下制备了 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Mo}, \text{W})\text{C}$ 和 $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W})\text{C}$ 高熵碳化物陶瓷。制备的高熵陶瓷粉体具有 FCC 结构,不同金属含量相当,氧质量分数分别低至 0.29% 和 0.5%。图 3 的 HAADF 图像和 STEM-EDS 图像清晰地显示了各原子对比度均匀的有序结构^[49]。元素在纳米尺度上的均匀分布,极大地促进原子迁移,降低反应温度,加速碳化物固溶体的形成。此外,在另一项研究中^[50],他们还以金属醇盐为原料,通过可控水解缩合反应制备了金属醇盐共聚物溶液,加入碳源烯丙基酚醛后得到了液相高熵碳化物先驱体,在 1800 °C 裂解后得到了 $(\text{TiZrHfTa})\text{C}$ 高熵碳化物陶瓷纳米粉末。

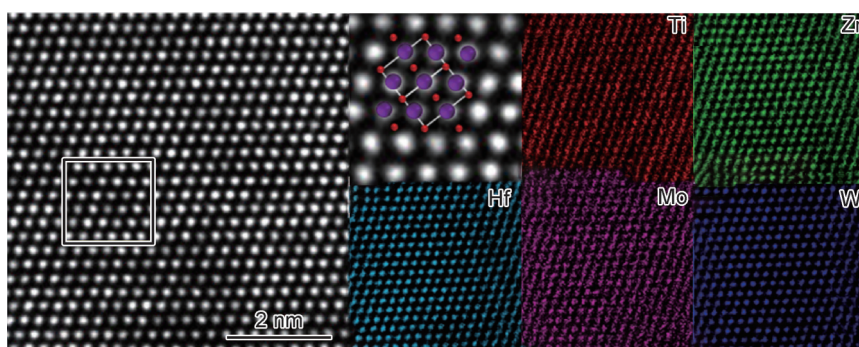


图 3 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Mo}, \text{W})\text{C}$ 在 1800 °C 裂解后沿 (110) 轴的 HAADF 显微图像及相对应的 STEM-EDS 图谱^[49]

Fig.3 HAADF micrograph along (110) zone-axis and corresponding STEM-EDS maps of $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Mo}, \text{W})\text{C}$ pyrolyzed at 1800 °C^[49]

Li 等^[41]采用溶胶凝胶法制备了 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}$ 粉末,分别以过渡金属氯化物 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 HfCl_4 、 NbCl_5 、 TaCl_5 和糠醇为金属源与碳源。先驱体在 1400 °C 真空氛围下转化为 5 种二元碳化物的混合物,在 2000 °C 下热处理转化为单相高熵陶瓷粉末。合成的高熵陶瓷纳米粉体平均粒径为 (132 ± 5) nm,氧质量分数为 0.22%。

2.1.3 熔盐生长法

熔盐生长法是以低熔点盐类作为介质,将反应物溶解在熔盐中进行反应。Ning 等^[51]以 Ta、Nb、Ti、V 粉和碳粉为原料,以 KCl 为熔盐介质在 1300 °C 合成 $(\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})\text{C}$ 高熵陶瓷粉末。所合成的纳米粉体具有单相岩盐结构,在微观尺度上具有成分均匀性。与固相反应法相比,高温熔融状态下的盐类物质中原子扩散速率明显提高,缩短形成固溶体的时间,能够在较低温度下制备高熵陶瓷粉末。

2.1.4 其他制备方法

华东交通大学和国防科技大学首次采用高熵合金原位反应熔体浸渗法,以 C_f/C 预制件中的基体碳为碳源,以 TiZrHfNbTa 高熵合金为金属源,成功制得了 $(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$ 高熵陶瓷,得到的 C_f/HEC 复合材

料具有优异的强度和较低的烧蚀率^[52]。由于两者间良好的润湿性,预制件的表面被熔体润湿,熔体在毛细管力的作用下迅速渗透到预制件的孔隙中,碳原子溶解进合金熔体中,与金属原子结合形成 $(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$ 高熵陶瓷。当熔体中的高熵陶瓷相达到饱和,就会从熔体中析出,与碳纤维复合形成陶瓷基复合材料。 $(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$ 高熵陶瓷的成功形成得益于在高温下的高反应速率和 TiZrHfNbTa 高熵合金中元素的均匀分布。该方法以高熵合金为阳离子源,多孔碳为阴离子源,原位制备高熵陶瓷,为高熵陶瓷的制备提供了一种新途径。

Biesuz 等^[53]通过电弧熔炼法制备了 Zr-Nb-Hf-Ta-C_x 体系的高熵陶瓷,并分析了碳化物形成自由能的差异以及熔体凝固过程中的凝固机理。Sure 等^[54]将过渡金属氧化物 (TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 HfO_2) 和碳粉压块作为阴极,石墨作为阳极,在熔融的 CaCl_2 电解质中施加 2.8~3.1 V 左右的恒定电压,首次通过电化学法合成了 $(\text{TiNbTaZrHf})\text{C}$ 高熵陶瓷。该方法制备得到的高熵陶瓷粉末粒径在 15~80 nm 之间,纯度高,杂质含量少,在 900 °C 即可完成脱氧。电脱氧的通用性为其他种类高熵陶瓷(硼化物、硅化物)的合成

提供了新的思路。

2.2 高熵碳化物陶瓷块体的制备

高熵陶瓷块体的制备方法主要有无压烧结(PS)、热压烧结(HPS)、放电等离子烧结(SPS)等烧结方法。无压烧结是最基本的烧结方式,简单易行,适用于大批量、不同大小形状构件的生产,但由于缺乏烧结动力,所得样品致密化程度不高,且致密化过程受粉体性质、素坯密度等因素影响严重。热压烧结由于加热加压同时进行,粉料处于热塑性状态,有助于颗粒的接触扩散、流动传质过程的进行,因而成型压力仅为冷压的1/10。与无压烧结相比,热压烧结能够降低烧结温度,缩短烧结时间,从而抑制晶粒长大,得到晶粒细小、致密度高的产物。其缺点是过程及设备复杂、模具要求严、能量消耗大、生产成本低。目前多数高熵陶瓷均采用热压烧结法和放电等离子烧结法制备。放电等离子烧结是通过两个模冲和电极将直流脉冲电压施加在混合粉体上,经等离子活化、热压、电阻加热、冷却几个步骤,实现陶瓷的快速烧结,与热压烧结相比,可在较低温度下获得组织均匀、致密度高的产品。

Zhang等^[42]以碳热还原法制备的碳化物粉末为原料,在2100~2500℃进行无压烧结制备了(TiZrHf-NbTaMo)C陶瓷。图4(a)为样品的相对密度和平均

晶粒尺寸随烧结温度的变化图,烧结温度从2100℃升高到2500℃,相对密度从84.4%增加到97.0%。一旦温度达到2300℃以上,就会出现明显的晶粒生长。在2400℃下烧结的样品相对密度为96.5%,平均晶粒尺寸为7.0μm。与热压烧结和放电等离子烧结相比,无压烧结温度较高,产物致密度较低,在达到一定温度后,晶粒长大趋势明显。

Sun等^[55]以HfC、TaC、ZrC、NbC、TiC粉末为原料,通过热压烧结(真空氛围,压力30MPa,1800~1950℃)制备了(Hf_{0.2}Ta_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C高熵陶瓷。在1850℃烧结时,试样的抗折强度、抗压强度、断裂韧性和硬度最高,分别为494、1181MPa、2.306MPa·m^{1/2}和24GPa。图4(b)为不同温度烧结后高熵陶瓷的XRD图谱,说明在1800℃的烧结下已形成单相固溶体陶瓷。Wang等^[43]通过两步热压法,在1850℃下热压1h,然后在2100℃下热压0.5h,外加压力为30MPa下制备了(TiZrNbTaMo)C高熵陶瓷,相对密度为98.6%,平均晶粒尺寸为8.8μm。

Yan等^[9]以HfC、TaC、ZrC、NbC、TiC粉体为原料,球磨后通过放电等离子烧结制备了高熵碳化物陶瓷(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C,样品的致密度为93%,平均晶粒尺寸为(16.4±4.5)μm。Castle等^[10]利用放电等离子烧结分别将球磨后的HfC、TaC、ZrC、TiC与

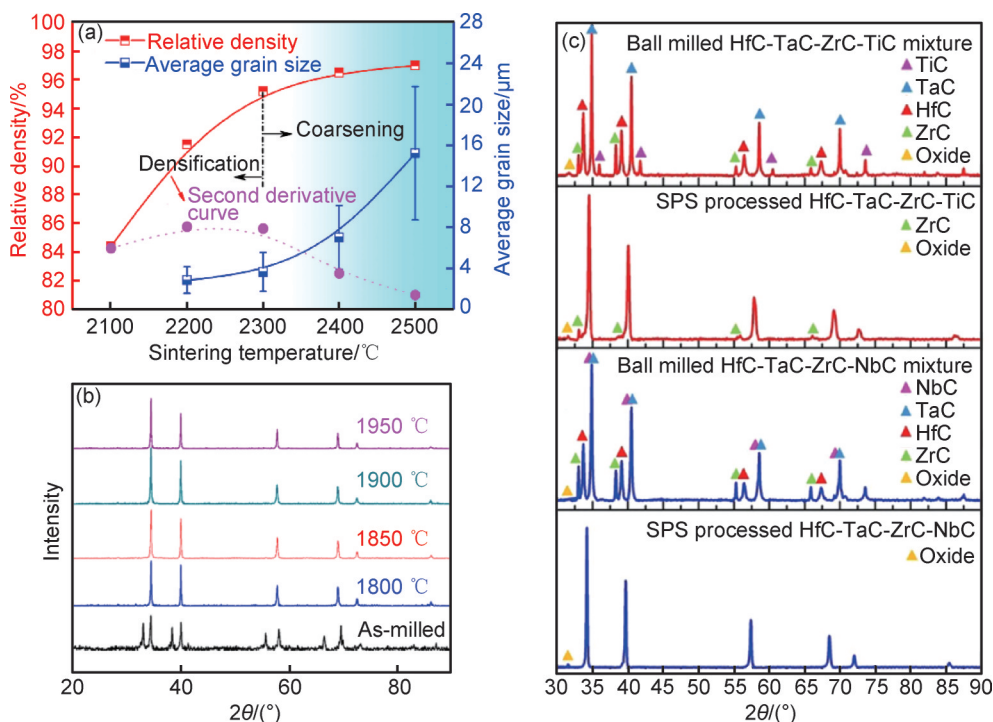


图4 样品的相对密度和平均晶粒尺寸随烧结温度的变化图(a)^[42],不同温度烧结的高熵陶瓷粉体的XRD图谱(b)^[55],

及球磨后粉体与SPS烧结后高熵陶瓷的XRD图谱(c)^[10]

Fig.4 Plot of relative density and average grain size of samples as a function of sintering temperature(a)^[42], XRD patterns of HEC powders sintered at different temperatures(b)^[55], and XRD patterns of high-entropy ceramics after ball milled powder and SPS(c)^[10]

HfC、TaC、ZrC、NbC 的粉体混合物烧结制备得到致密度为 99% 的 (HfTaZrTi)C 和 (HfTaZrNb)C 高熵陶瓷。图 4(c)为球磨后的混合粉体与 SPS 烧结后高熵陶瓷的 XRD 图谱, Hf-Ta-Zr-Nb 体系已固溶完全, 形成了具有面心立方的单相晶体结构。

综合对比各种制备方法, 对于陶瓷粉体, 固相法制备的粉体颗粒尺寸通常为微米级, 而通过液相法、熔盐生长法等方法制备的粉体粒径为纳米级, 这是由于在液相或熔融状态下, 原子扩散速度明显加快, 形成固溶体的时间缩短, 能够在较低温度下合成高熵陶瓷。对于陶瓷块体, 烧结工艺得到的陶瓷产物平均晶粒尺寸在 10 μm 左右。通过 SPS、HPS 制备高熵陶瓷块体的工艺较为成熟, 而目前通过液相法制备高熵陶瓷粉体难以同时满足高性能与大规模的需求。高品质的粉体作为原料能够提高材料体系的致密度和均匀性, 不仅可以作为第二相添加至金属基材料中, 还能应用于喷涂、3D 打印等领域。因此, 开发出效率高、产物性能好的高熵碳化物粉体的制备方法具有重要意义。

3 高熵碳化物陶瓷的性能

高熵碳化物陶瓷的研究主要集中在 IVB、VB 族过渡金属碳化物, 该类碳化物材料具有岩盐结构, 其内部存在强共价键相互作用, 赋予材料高熔点特性, 鉴于其优异的高温物化特性, 此类碳化物作为超高温陶瓷在航空航天热防护领域展现出极大的应用潜力^[56-57]。研究表明, 相比于传统的过渡金属碳化物陶瓷, 高熵碳化物陶瓷具有更高的硬度和模量、更优异的抗氧化性能、较低的热导率、良好的抗辐照性能和吸波性能等。目前, 对高熵碳化物陶瓷性能的研究主要集中在力学性能、导热性能、抗氧化性能以及高温环境下的性能稳定性等。

3.1 力学性能

高熵碳化物陶瓷是由多种不同元素固溶形成的, 不同原子的半径差异导致较大的晶格畸变, 增大了位错运动的阻力, 从而提高了材料的硬度和弹性模量。表 2^[36, 42-43, 45, 58-62]列出了部分高熵碳化物陶瓷的力学性能。

表 2 部分高熵碳化物陶瓷的力学性能

Table 2 Mechanical properties of some high-entropy carbide ceramics

Material	Preparation method	Relative density/%	Nano-hardness/GPa	Young's modulus/GPa	Flexural strength/MPa	Fracture toughness/(MPa·m ^{1/2})
(TiZrHfNbTa)C ^[45]	SPS	97.3	21.9±0.4	474±5	332±24	4.51±0.61
(TiZrNbTaMo)C ^[43]	HPS	98.6	31.3±2.5	467±8	446±24	3.28±0.12
(TiZrHfNbTaMo)C ^[42]	PS	96.5	33.2±1.5			3.7±0.2
(TiZrNbTa)C ^[58]	SPS	99.2	33.2±0.5	462±7.1		4.5±0.31
(HfZrTaNbTi)C ^[59]	HPS	95.3	40.6±0.6	514±10		3.0±0.2
(HfZrTiTaNb)C ^[60]	HPS	99.0	25.0±1.0	≈450	421±27	3.5±0.3
(TiVNbTaCrW)C ^[61]	PS	96.0	20.3±1.2	461±11		
(HfTaTiNbZr)C ^[36]	SPS	94.8	25.7±3.5	473±37		
(HfTaTiNbMo)C ^[36]	SPS	93.8	23.8±2.7	544±48		
(TiZrHfNbTaW)C ^[62]	HPS	98.4	18.1±0.6	506±10	409±10.6	3.2±0.58
TiC			28	452		
ZrC			25	350		
HfC			20	420		
TaC			16	290		
NbC			18	240		

Sarker 等^[21]通过放电等离子烧结制备了 (MoNb-TaVW)C, (HfNbTaTiZr)C, (HfNbTaTiV)C, (HfNbTaTiV)C 和 (HfTaTiWZr)C。结果表明, 对于五组元碳化物, 其弹性模量和维氏硬度均超过对应的单组元碳化物。不同金属元素的固溶强化以及原子尺寸不匹配导致的晶格畸变, 限制了材料塑性变形所需的位错运动和滑移发生的容易程度。Castle 等^[10]通过放

电等离子烧结制备了 (Hf-Ta-Zr-Ti)C 和 (Hf-Ta-Zr-Nb)C 高熵陶瓷, 对其进行纳米压痕测试, 与最硬的单组元碳化物 (HfC, (31.5±1.3) GPa) 和二元 (Hf-Ta)C ((32.9±1.8) GPa) 相比, 优化后的材料硬度显著提高 ((36.1±1.6) GPa)。

赵方楠^[63]通过放电等离子烧结制备了 (TiZrHfNb-Ta)C 高熵陶瓷, 研究发现在 1700 °C 烧结, 保温时间为

10 min 时,产物的力学性能最好,(TiZrHfNbTa)C 的弹性模量、弯曲强度、纳米硬度分别达到 (641 ± 80) GPa、 (591 ± 19) MPa、 (40.3 ± 2.2) GPa。这是由于随着烧结温度进一步升高,晶粒持续长大,而硬度和强度受晶粒尺寸影响较大,导致性能下降。当保温时间从 5 min 升至 10 min 时,晶界迁移的时间更充分,晶粒分布更加均匀,致密度得到提升。而继续增加保温时间,晶粒尺寸长大,内部气孔增多,导致致密度下降。说明晶粒尺寸和致密度对材料的力学性能影响较大,细小均匀的颗粒与高的致密度能在一定程度上提高材料的力学性能。

3.2 导热性能

在导热性能方面,相比于传统碳化物陶瓷,高熵碳化物陶瓷有着更低的热导率。晶格畸变效应增加了材料内部的声子散射,使材料表现出较低的热导

率;在形成单相固溶体时,位错等缺陷的存在提高了材料的热阻,从而降低了热导率;均匀分布的纳米结构增加了晶界的数量,在一定程度上使得声子传导受到阻碍。

Yan 等^[9]通过 SPS 方法制备 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$, 与其组分中的单组元碳化物陶瓷 HfC、ZrC、TaC、NbC、TiC 相比,具有极低的热扩散系数和热导率,结果如表 3 所示^[9,64-65]。Chen 等^[66]利用高熵碳化物陶瓷的低热导率特性,采用原位反应和烧结相结合的简单方法制备了多孔 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ 高熵碳化物陶瓷。多孔 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ 高熵陶瓷具有均匀的孔隙结构,孔隙率为 80.99%,孔径约 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$,室温导热系数为 $0.39 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,在 1850 °C 时仍能保持优异的稳定性,有望应用于超高温隔热领域。

表 3 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ 与 HfC、ZrC、TaC、NbC、TiC 的部分热学性能数据

Table 3 Part of thermal property data of $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ and HfC, ZrC, TaC, NbC, TiC

Material	Thermal diffusivity/ ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Specific heat capacity/ ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Thermal conductivity/ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Thermal expansion coefficient/(10^{-6} K^{-1})
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ ^[9]	3.6	191	6.5	6.44
HfC ^[64]	12.3	188	29.3	6.60
ZrC ^[65]	15.2	368	33.5	6.74
TaC ^[65]	12.4	356	33.5	6.29
NbC ^[65]	6.2	569	6.3	6.65
TiC ^[65]	8.3	190	22.2	6.99

韦小凤^[67]通过添加金属 Hf 调控元素含量,制备了不同化学计量比的缺碳 $(\text{Ti}_a\text{Zr}_b\text{Hf}_c\text{Nb}_d\text{Ta}_e)\text{C}_{1-x}$ 高熵碳化物陶瓷。结果表明,随着碳空位浓度的增大,陶瓷的硬度、弹性模量、断裂韧性等力学性能及热导率降低。该研究表明,与单组元碳化物类似,高熵碳化物体系也存在一定范围的非化学计量。而且碳空位、氧杂质等缺陷的浓度的增大同样会显著影响高熵碳化物陶瓷材料的力学性能和热导率。

3.3 抗氧化性能

超高温陶瓷材料应用的关键性能之一就是抗氧化性能,相比于单组元过渡金属碳化物,高熵碳化物陶瓷在抗氧化性能上有了很大的提升。致密的结构通常可以阻碍氧元素向内扩散,以提高抗氧化性能。同时,高熵材料的迟滞扩散效应能够进一步阻碍氧元素的扩散以及组分与氧的结合,进而提高材料的抗氧化性能。

Zhou 等^[35]采用放电等离子烧结制备了 $(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$ 高熵陶瓷,并对其微观结构、组合和氧化行为进行了研究。结果表明,对于 5 种单组元的碳化物混

合粉末,氧化行为发生在 96.45 °C 左右。当温度超过 450 °C 时,增重显著增加,在 781.45 °C 达到最大值。相比之下,HEC 粉末的氧化行为发生在 403.04 °C 左右。在 600 °C 以上,增重显著增加,在 808.04 °C 达到最大。这些差异表明制备的 HEC 粉末比其原始组分具有更好的抗氧化性。

尽管高熵陶瓷的抗氧化性能比相应的单组元碳化物有很大的提升,但在高温下仍需要实现更高的抗氧化性能。受 Pizon 等^[68]和 Zhao 等^[69]关于 SiC 掺杂改性 ZrC 氧化性能研究的启发,Wang 等^[70]利用放电等离子烧结制备了掺杂不同含量 SiC 的 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{C}$ 高熵陶瓷,并研究了高熵陶瓷在 1300~1500 °C 范围内的氧化行为。结果表明,当 SiC 的体积分数为 20% 时, SiC- $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{C}$ 复合材料通过形成 Hf(Zr)SiO₄ 和 Hf(Zr)TiO₄ 保护氧化层表现出抛物线氧化行为,达到最佳抗氧化性能。经分析, SiC 的加入并没有从根本上改变高熵陶瓷的氧化机理,但是 Si 元素的引入有效抑制了 Ta 和 Nb 在氧化过程中的扩散,提高了材料在高温下的抗氧化性。

3.4 高温稳定性

陈晶晶等^[37]通过放电等离子烧结分别在 1800 °C 和 1900 °C 制备了 $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{C}$ 高熵陶瓷, 显微硬度分别达到 30.9 GPa 和 33.2 GPa, 断裂韧性分别达到 $4.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 $4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。对其进行原位高温纳米压痕测试, 从室温升至 500 °C 时, 1800 °C 和 1900 °C 的烧结样品的硬度分别降低至 21.9 GPa 和 22.2 GPa, 硬度保留率约为 70%。与单组元碳化物相比, 高熵陶瓷性能保留率较高, 具有突出的高温稳定性。

Han 等^[71]研究了 $(\text{Ta-Hf-Zr-Nb})\text{C}$ 高熵陶瓷在真空、1400~1600 °C、压缩应力为 150~300 MPa 的蠕变行为。结果表明, 其稳态蠕变速率范围为 $2\times 10^{-9}\sim 8\times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, 大约为其相应单组元碳化物蠕变速率的十分之一 ($\text{ZrC } 2.3\times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 、 $\text{NbC } 1.59\times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$), 位错运动受到晶界和晶格畸变等障碍物的阻碍, 较高的位错运动阻力使高熵陶瓷具有更高的抗蠕变力。

罗东明^[72]采用特殊准随机结构模型模拟了高熵碳化物 $(\text{ZrHfTaNb})\text{C}$ 固溶体中原子排列的无序性, 基于密度泛函理论研究了 $(\text{ZrHfTaNb})\text{C}$ 高熵陶瓷的热力学性质和高温下的力学性能。计算得到的 $(\text{ZrHfTaNb})\text{C}$ 高熵陶瓷的杨氏模量为 502 GPa, 高于除 TaC 外的其余 3 种碳化物; 计算得到的维氏硬度为 30.31 GPa, 高于 4 种单组元碳化物, 并在 2000 °C 仍能保持在约 25 GPa。这可能是由于高熵碳化物陶瓷中存在的强金属-碳共价键所致。此研究对高熵陶瓷高温力学性能的理解与综合性能的设计具有重要意义。

3.5 耐烧蚀性能

超高温碳化物陶瓷因其良好的力学性能和高的

熔点被认为是热防护领域最有潜力的材料体系, 耐烧蚀性能是超高温陶瓷在热防护领域广泛应用的重要指标之一。由于高熵陶瓷优异的抗氧化性能与高温稳定性, 研究人员开始关注高熵碳化物陶瓷的耐烧蚀性能。

Ni 等^[73]采用氧乙炔烧蚀火焰模拟 2000 °C 极端使用环境, 研究了高熵碳化物 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ 的烧蚀性能。在 60 s 的考核时间下, 测得的质量烧蚀率为 $3.5\times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$, 线烧蚀率为 $8.3\times 10^{-3} \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。通过不同尺度下进行的相结构和微观形貌的表征, 在烧蚀过程中, 样品表面形成了由 $(\text{Zr}_x\text{Hf}_{1-x})_6(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_{17}$ 、 $\text{Ti}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ti}_x(\text{Zr}_a\text{Hf}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_{1-a-b-c})_{1-x}\text{O}_2$ 组成的复合氧化物涂层, 并从氧化动力学和热力学两方面提出了烧蚀机理, 为高熵碳化物作为高温热防护材料的优化设计提出了指导。

Chen 等^[74]采用等离子体火焰枪, 研究了高熵碳化物陶瓷 $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{C}$ 在宽温域 (2070~2600 °C) 和高热流密度 ($>5 \text{ MW}/\text{m}^2$) 的氧化烧蚀行为。经过 90 s 的烧蚀考核, 样品的线烧蚀率和质量烧蚀率从 2070 °C 的 $4.6 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.23 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 上升到 2600 °C 的 $37 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $4.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 。图 5 为高熵碳化物陶瓷的烧蚀机理示意图 (HEC-1 表示略高于低熔点氧化物的烧蚀温度, HEC-3 为远高于低熔点氧化的烧蚀温度)。研究表明, 高熵碳化物陶瓷的临界服役温度非常重要, 在略高于组分中低熔点氧化物的烧蚀温度时, 高熔点氧化物作为骨架相, 低熔点氧化物熔融后填入其中的孔洞, 形成致密的复合氧化物层, 为材料提供了有效的保护。

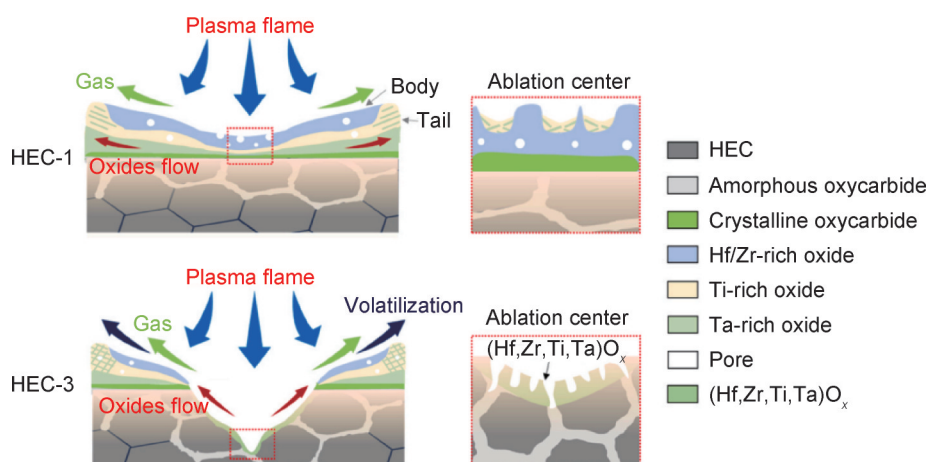


图5 高熵碳化物陶瓷的烧蚀机理示意图^[74]

Fig.5 Schematic diagram of the ablation mechanism of HECs^[74]

综上, 晶格畸变带来的位错运动阻力提高了高熵碳化物陶瓷的力学性能, 其纳米硬度能够达到

40 GPa, 弹性模量达到 500 GPa, 均高于其单组元碳化物; 声子散射和缺陷的存在, 使得高熵碳化物陶瓷的

热导率远低于其单组元碳化物;高的构型熵带来的稳定性以及多种元素的协同作用,使得高熵碳化物陶瓷起始氧化温度高于其单组元碳化物,具有宽温域抗氧化的性能;高熵碳化物陶瓷的抗氧化性与稳定性使其拥有良好的耐腐蚀性能,组分中的低熔点氧化物与高熔点氧化物的协同作用为内部材料提供了较好的保护作用。

4 机器学习在高熵陶瓷材料中的应用

近年来,高熵陶瓷因其巨大的组分空间、独特的微观结构以及可调节的性能等特征受到国内外学者的广泛研究。然而,受传统研发手段限制,目前人们对高熵碳化物陶瓷的研究仍处于起步阶段。因此,研

究者们借助机器学习手段加速对高熵碳化物陶瓷的设计和筛选。

Meng 等^[75]通过高通量超快高温合成装置,结合机器学习与遗传算法,建立了一组准确高效的高熵碳化物陶瓷形成能力描述符,图 6 为此过程示意图。首先,通过自主研发的高通量超快高温合成装置制备了包含 37 种单相以及 54 种多相在内的 91 种高熵碳化物陶瓷,同时,计算了 22 种形成能力描述符;然后,基于这些数据,并结合机器学习方法和遗传算法,从 22 种形成能力描述符中筛选出 8 种作为预测 HEC 相形成的最佳组合。该组合在预测 HEC 的相形成精度方面优于目前报道的描述符。该工作有望加速高熵碳化物陶瓷的开发和设计。

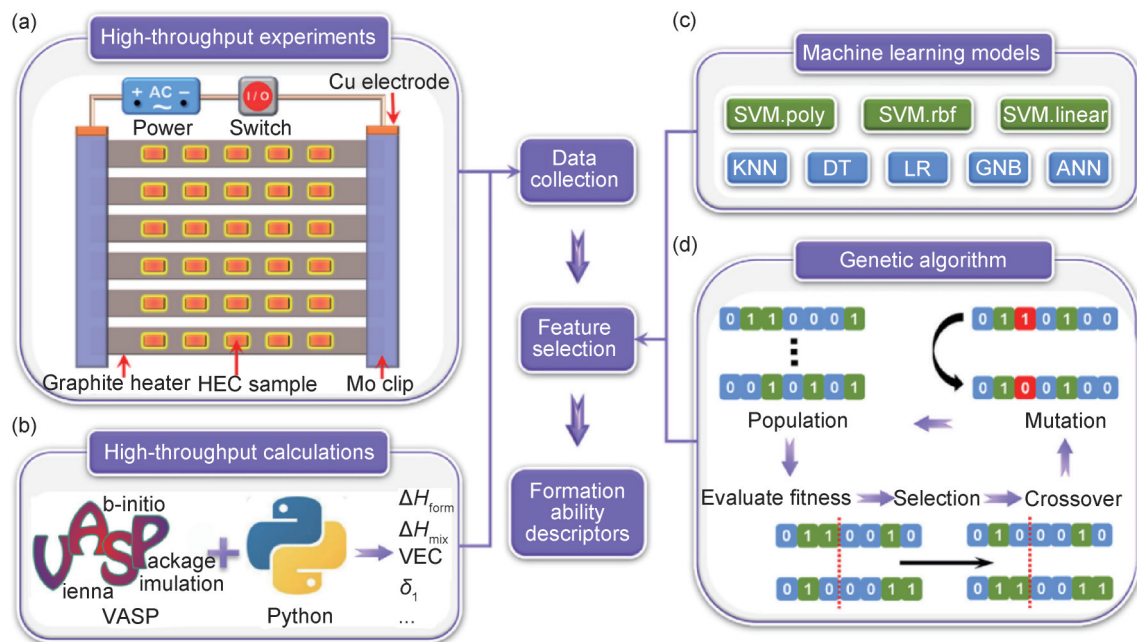


图 6 建立高熵碳化物陶瓷形成能力描述符的流程图^[75]

Fig. 6 Flowchart for establishing the formation ability descriptors of HECs^[75]

Zhang 等^[76]开发了机器学习模型来发现高熵碳化物陶瓷,基于未合成的高熵碳化物陶瓷及其组成的二元过渡金属碳化物的化学性质来预测最终形成单相陶瓷的概率。作者研究了约 90 个未合成的高熵碳化物陶瓷的单相概率并预测了 38 个单相高熵碳化物陶瓷,其中包含来自 IV、V 和 VI 族金属的 5 种阳离子,这些预测与当前的实验结果非常吻合。该团队还综述了机器学习在高熵陶瓷领域的应用^[77],作者总结了该领域机器学习的通用流程,强调了现阶段数据集产生的窘境:缺乏高质量数据集;讨论了该领域机器学习模型的特征工程方法,进一步总结了近些年发表的用于设计高熵陶瓷材料的机器学习模型;最后,提出了现阶段高熵陶瓷机器学习模型的挑战,并展望了机器

学习在该领域内的发展方向。

高熵陶瓷是由多种元素组成的陶瓷材料,具有独特的晶体结构和物理化学性质。机器学习通过算法和数学模型,能够从大量的数据中识别模式,提取特征,并进行预测和决策。因此,机器学习不仅可以在高熵陶瓷材料的设计与优化、性能的预测和筛选、微观结构的分析、数据集的补充与完善等方面发挥重要作用,而且还能深入挖掘材料的性能与特征之间的关联,进而指导实验操作,减少试错次数和成本。

5 总结与展望

高熵碳化物陶瓷作为陶瓷领域重要的研究方向

之一,近年来受到国内外学者们的广泛关注。研究者们对高熵碳化物陶瓷的设计、制备工艺和性能等方面进行了深入系统的研究并取得了很大的进展。与传统的陶瓷材料相比,高熵陶瓷材料表现出更好的弯曲强度、硬度、弹性模量等力学性能,更优异的宽温域抗氧化性能,成为高温热防护领域最具潜力的材料之一。但目前仍存在一些待解决的问题和需要重点研究的方向:

(1)目前,高熵碳化物陶瓷的研究主要集中在IV B族和V B族的过渡金属元素,对Ti、Zr、Hf、Nb、Ta元素的研究较多,且主要集中在各元素等摩尔比的研究。调控高熵体系的元素组成和各元素的比例,研究非化学计量比的高熵陶瓷或添加第二相成分,有望开发新的材料体系,实现更优异的性能。

(2)目前人们对高熵碳化物陶瓷性能的研究主要集中在常温,对高温下陶瓷的力学性能及氧化和烧蚀测试较少,还未有关于高熵碳化物陶瓷氧化和烧蚀机理的详细报道,需要持续开展对高熵陶瓷在极端服役环境下的性能变化规律和演化机理的研究。

(3)高熵材料独特的效应虽然带来了力学性能上的提升,但没有解决陶瓷材料固有的脆性问题,制备纤维增强高熵陶瓷基复合材料或者复相陶瓷能够为陶瓷材料提供更全面的、更优异的性能。因此,需要开发出适用性更广、综合性能更好的高熵陶瓷制备方法,使其适用于陶瓷基复合材料和复相陶瓷的制备。

(4)过渡金属元素和材料种类繁多,传统研发手段效率低,已发表文章使用的数据集较小。需要开发适用于高熵材料的第一性原理计算与机器学习工具,建立高质量共享数据库,将高通量计算与机器学习相融合,对高熵陶瓷材料的性能进行全局优化。同时,建立起高熵陶瓷成分、结构、性能与制备工艺之间的联系也是今后需要关注的重点。

参考文献

- [1] HUANG P K, YE H J W, SHUN T T, et al. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(1/2): 74-78.
- [2] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375/377: 213-218.
- [3] ZHANG W, LIAW P K, ZHANG Y. Science and technology in high-entropy alloys[J]. *Science China Materials*, 2018, 61(1): 2-22.
- [4] 刘源, 李言祥, 陈祥, 等. 多主元高熵合金研究进展[J]. *材料导报*, 2006, 20(4): 4-6.
- LIU Y, LI Y X, CHEN X, et al. High-entropy alloy with multi-principal elements[J]. *Materials Reports*, 2006, 20(4): 4-6.
- [5] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 1-8.
- [6] 李雪婷, 魏志帆, 祖宇飞, 等. $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 高熵陶瓷的相结构及电化学性能[J]. *陶瓷学报*, 2023, 44(4): 688-694.
- LI X T, WEI Z F, ZU Y F, et al. Phase composition and electrochemical properties of $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ high-entropy ceramics[J]. *Journal of Ceramics*, 2023, 44(4): 688-694.
- [7] WANG Y. Processing and properties of high entropy carbides[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2022, 121(2): 57-78.
- [8] ANANDKUMAR M, TROFIMOV E. Synthesis, properties, and applications of high-entropy oxide ceramics: current progress and future perspectives[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170690.
- [9] YAN X, CONSTANTIN L, LU Y, et al. $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ high-entropy ceramics with low thermal conductivity[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(10): 4486-4491.
- [10] CASTLE E, CSANÁDI T, GRASSO S, et al. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 1-12.
- [11] KAVAK S, BAYRAK K G, MANSOOR M, et al. First principles calculations and synthesis of multi-phase $(\text{HfTiWZr})\text{B}_2$ high entropy diboride ceramics: microstructural, mechanical and thermal characterization[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(3): 768-782.
- [12] GUO R F, MAO H R, SHEN P. Ultra-fast high-temperature synthesis and densification of high-entropy diborides and diboride-carbide ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(14): 5763-5773.
- [13] QIN Y, WANG J C, LIU J X, et al. High-entropy silicide ceramics developed from $(\text{TiZrNbMoW})\text{Si}_2$ formulation doped with aluminum[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(8): 2752-2759.
- [14] ZHAO L, SUN X, ZENG X, et al. Synthesis of a new class of high-entropy nitride ceramics and the effects of nitrogen vacancies on their magnetic properties[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 618: 156543.
- [15] 夏铭, 鲁楠, 陈永雄, 等. 高熵碳化物/硼化物陶瓷的研究现状及展望[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(1): 349-358.
- XIA M, LU N, CHEN Y X, et al. Research progress and perspective of high-entropy carbide and boride ceramics[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2022, 51(1): 349-358.
- [16] CHEN L, WANG K, SU W T, et al. Research progress of transition metal non-oxide high-entropy ceramics[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(7): 748-758.
- [17] 陈红梅, 蒋进明. 碳化钽耐超高温陶瓷的研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2018, 54(11): 9-15.
- CHEN H M, JIANG J M. Newest progress on preparation of TaC ultra-high temperature ceramics[J]. *China Ceramics*, 2018, 54(11): 9-15.
- [18] 宋瑞颖, 刘宁, 张红芹, 等. ZrC陶瓷的性能、制备及应用[J]. *硬质合金*, 2009, 26(2): 134-140.

- SONG R Y, LIU N, ZHANG H Q, et al. Properties, preparation and applications of zirconium carbide ceramics[J]. Cemented Carbide, 2009, 26(2): 134-140.
- [19] 张丽艳. HfC 及 HfC/SiC 陶瓷先驱体的制备与理化性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2017.
- ZHANG L Y. Preparation and physicochemical properties of HfC and HfC/SiC ceramic precursors[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2017.
- [20] 王皓轩, 刘巧沐, 王一光. 高熵过渡金属碳化物陶瓷的研究进展[J]. 无机材料学报, 2021, 36(4): 355-364.
- WANG H X, LIU Q M, WANG Y G. Research progress of high entropy transition metal carbide ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2021, 36(4): 355-364.
- [21] SARKER P, HARRINGTON T, TOHER C, et al. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1-10.
- [22] ZHANG W, LIAW P K, ZHANG Y. Science and technology in high-entropy alloys[J]. Science China Materials, 2018, 61(1): 2-22.
- [23] ZHANG R Z, REECE M J. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(39): 22148-22162.
- [24] OSES C, TOHER C, CURTAROLO S. High-entropy ceramics[J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5(4): 295-309.
- [25] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Low-temperature sintering of single-phase, high-entropy carbide ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(12): 7217-7224.
- [26] YE F, MENG F, LUO T, et al. Ultrafast high-temperature sintering of high-entropy $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ceramics with fluorite structure[J]. Ceramics International, 2022, 48(23): 35649-35654.
- [27] 张晓燕, 刘馨玥, 闫金华, 等. 钙钛矿型 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵氧化物陶瓷的制备及性能研究[J]. 无机材料学报, 2021, 36(4): 379-385.
- ZHANG X Y, LIU X Y, YAN J H, et al. Preparation and property of high entropy $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ perovskite ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2021, 36(4): 379-385.
- [28] CHEN Y, LI R, ZHANG Y, et al. Preparation and dielectric properties of lead-free perovskite-structured high-entropy ceramics of $(\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{Na}_{0.25})(\text{Ti}_{0.5}\text{Me}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$ (Me=Sn, Zr, Hf) via doping at both A and B sites[J]. Ceramics International, 2023, 49(1): 1038-1047.
- [29] CHEN C, YANG Y, CHEN D, et al. Micro-structural and magnetic analysis of spinel high entropy oxides synthesized by two-step pressureless sintering provides insight into high entropy ceramics[J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 106122.
- [30] 王云平, 刘世民, 董闯. 高熵陶瓷材料研究进展及挑战[J]. 材料工程, 2024, 52(1): 83-100.
- WANG Y P, LIU S M, DONG C. Research progress and challenge of high entropy ceramic materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1): 83-100.
- [31] YEH J W. Recent progress in high-entropy alloys[J]. Annales de Chimie Science des Matériaux, 2006, 31(6): 633-648.
- [32] CAI F Y, NI D W, BAO W C, et al. Ablation behavior and mechanisms of $\text{C}_f/(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C-SiC}$ high-entropy ceramic matrix composites[J]. Composites Part B, 2022, 243: 110177.
- [33] YE B, WEN T, NGUYEN M C, et al. First-principles study, fabrication and characterization of $(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})\text{C}$ high-entropy ceramics[J]. Acta Materialia, 2019, 170: 15-23.
- [34] GUAN S, LIANG H, WANG Q, et al. Synthesis and phase stability of the high-entropy carbide $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$ under extreme conditions[J]. Inorganic Chemistry, 2021, 60(6): 3807-3813.
- [35] ZHOU J, ZHANG J, ZHANG F, et al. High-entropy carbide: a novel class of multicomponent ceramics[J]. Ceramics International, 2018, 44(17): 22014-22018.
- [36] MOSKOVSKIKH D O, VOROTILO S, SEDEGOV A S, et al. High-entropy (HfTaTiNbZr)C and (HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering[J]. Ceramics International, 2020, 46(11): 19008-19014.
- [37] 陈晶晶, 黄章益, 齐建起, 等. $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{C}$ 高熵陶瓷的制备、力学性能及氧化行为研究[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(6): 2117-2125.
- CHEN J J, HUANG Z Y, QI J Q, et al. Preparation, mechanical properties and oxidation behavior of $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{C}$ high-entropy ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(6): 2117-2125.
- [38] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, et al. Synthesis of single-phase high-entropy carbide powders[J]. Scripta Materialia, 2019, 162: 90-93.
- [39] MOSKOVSKIKH D O, VOROTILO S, SEDEGOV A S, et al. High-entropy (HfTaTiNbZr)C and (HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering[J]. Ceramics International, 2020, 46(11): 19008-19014.
- [40] AN H, CHEN R, LI S, et al. Influence of (TaNbTiV)C powders synthesized by molten salt at low temperature on densification and properties of high entropy carbide ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2024, 107(7): 4679-4688.
- [41] LI F, LU Y, WANG X G, et al. Liquid precursor-derived high-entropy carbide nanopowders[J]. Ceramics International, 2019, 45(17): 22437-22441.
- [42] ZHANG W, CHEN L, XU C, et al. Densification, microstructure and mechanical properties of multicomponent $(\text{TiZrHfNbTaMo})\text{C}$ ceramic prepared by pressureless sintering[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2021, 72(13): 23-28.
- [43] WANG K, CHEN L, XU C, et al. Microstructure and mechanical properties of $(\text{TiZrNbTaMo})\text{C}$ high-entropy ceramic[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2020, 39(4): 99-105.
- [44] HAI W, WU Z, ZHANG S, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of high-entropy $(\text{TaTiVW})\text{C}_4$ ceramics

- [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 112: 106114.
- [45] LU K, LIU J X, WEI X F, et al. Microstructures and mechanical properties of high-entropy ($\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}$)C ceramics with the addition of SiC secondary phase[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(5): 1839-1847.
- [46] CHICARDI E, GARCÍA-GARRIDO C, HERNÁNDEZ-SAZ J, et al. Synthesis of all equiatomic five-transition metals high entropy carbides of the IVB (Ti, Zr, Hf) and VB (V, Nb, Ta) groups by a low temperature route[J]. Ceramics International, 2020, 46(13): 21421-21430.
- [47] LI B, LIU C, FANG Z, et al. Synthesis of single-phase (ZrTi-TaNbMo)C high-entropy carbide powders *via* magnesiothermic reduction process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(15): 6767-6773.
- [48] YANG H, KLEMM S, MÜLLER J, et al. Synthesis of high-entropy carbides from multi-metal polymer precursors[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(10): 4233-4243.
- [49] SUN Y N, YE L, ZHANG Y, et al. Synthesis of high entropy carbide ceramics *via* polymer precursor route[J]. Ceramics International, 2022, 48(11): 15939-15945.
- [50] 孙娅楠, 叶丽, 赵文英, 等. 液相聚合物先驱体法制备高熵碳化物纳米粉体[J]. 无机材料学报, 2021, 36(4): 393-398.
- SUN Y N, YE L, ZHAO W Y, et al. Synthesis of high entropy carbide nano powders *via* liquid polymer precursor route[J]. Journal of Inorganic Materials, 2021, 36(4): 393-398.
- [51] NING S S, WEN T Q, YE B L, et al. Low-temperature molten salt synthesis of high-entropy carbide nanopowders[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(3): 2244-2251.
- [52] GUO W, HU J, FANG W, et al. A novel strategy for rapid fabrication of continuous carbon fiber reinforced (TiZrHfNbTa)C high-entropy ceramic composites: high-entropy alloy *in-situ* reactive melt infiltration[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(6): 2295-2305.
- [53] BIESUZ M, SAUNDERS T G, VEVERKA J, et al. Solidification microstructures of multielement carbides in the high entropy Zr-Nb-Hf-Ta-C_x system produced by arc melting[J]. Scripta Materialia, 2021, 203: 114091.
- [54] SURE J, VISHNU D, KIM H, et al. Facile electrochemical synthesis of nanoscale (TiNbTaZrHf)C high-entropy carbide powder[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(29): 11830-11835.
- [55] SUN K, YANG Z, MU R, et al. Densification and joining of a (HfTaZrNbTi)C high-entropy ceramic by hot pressing[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(6): 3196-3206.
- [56] 解齐颖, 张伟, 朱阳, 等. 超高温陶瓷改性碳/碳复合材料[J]. 材料工程, 2021, 49(7): 46-55.
- XIE Q Y, ZHANG Y, ZHU Y, et al. Ultra-high temperature ceramics modified carbon/carbon composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(7): 46-55.
- [57] 刘星煜, 万帆, 高世涛, 等. PIP工艺制备C/Zr_{0.5}Hf_{0.5}C-SiC复合材料及其微观结构和弯曲性能[J]. 材料工程, 2023, 51(8): 155-161.
- LIU X Y, WAN F, GAO S T, et al. Preparation of C/Zr_{0.5}Hf_{0.5}C-SiC composite by PIP process and its microstructure and flexural properties[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(8): 155-161.
- [58] 陈晶晶. (Ti_{0.25}Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ta_{0.25})C高熵陶瓷的放电等离子烧结制备及性能研究[D]. 成都: 成都大学, 2022.
- CHEN J J. Fabrication and properties of (Ti_{0.25}Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ta_{0.25})C high-entropy ceramics by spark plasma sintering[D]. Chengdu: Chengdu University, 2022.
- [59] YE B, WEN T, HUANG K, et al. First-principles study, fabrication, and characterization of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramic[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(7): 4344-4352.
- [60] FENG L, CHEN W T, FAHRENHOLTZ W G, et al. Strength of single-phase high-entropy carbide ceramics up to 2300 °C[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(1): 419-427.
- [61] 黄颖. (TiVNbTaCrW)C₆高熵碳化物陶瓷的制备与组织性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2021.
- HUANG Y. Preparation and research on microstructure and properties of (TiVNbTaCrW)C₆ high-entropy [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2021.
- [62] 孙涛. (TiZrHfNbTaMe)C(Me=V, Cr, Mo, W)高熵陶瓷的显微组织与性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- SUN T. Microstructure and properties of high-entropy (TiZrHfNbTaMe)C(Me=V, Cr, Mo, W) ceramics[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [63] 赵方楠. 五元和六元高熵碳化物陶瓷的制备与性能研究[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷大学, 2023.
- ZHAO F N. Preparation and properties of high-entropy carbide ceramics with five components and six components [D]. Jingdezhen: Jingdezhen Ceramic University, 2023.
- [64] WANG Y J, LI H J, FU Q G, et al. Ablative property of HfC-based multilayer coating for C/C composites under oxy-acetylene torch[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(10): 4760-4763.
- [65] ELLIOTT R O, KEMPTER C P. Thermal expansion of some transition metal carbides[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1958, 62(5): 630-631.
- [66] CHEN H, XIANG H, DAI F Z, et al. High porosity and low thermal conductivity high entropy (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2019, 35(8): 1700-1705.
- [67] 韦小凤. 高熵碳化物陶瓷的制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2021.
- WEI X F. Study on the synthesis and properties of high-entropy carbide ceramics[D]. Shanghai: Donghua University, 2021.
- [68] PIZON D, CHARPENTIER L, LUCAS R, et al. Oxidation behavior of spark plasma sintered ZrC-SiC composites obtained from the polymer-derived ceramics route[J]. Ceramics International, 2014, 40(3): 5025-5031.
- [69] ZHAO L, JIA D, DUAN X, et al. Oxidation of ZrC-30vol% SiC composite in air from low to ultrahigh temperature[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(4): 947-954.

- [70] WANG H, CAO Y, LIU W, et al. Oxidation behavior of $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{C}_x\text{-SiC}$ ceramics at high temperature [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(8): 11160-11168.
- [71] HAN X, GIRMAN V, SEDLAK R, et al. Improved creep resistance of high entropy transition metal carbides [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(7): 2709-2715.
- [72] 罗东明. 高温下 $(\text{ZrTaNbTi})\text{C}$ 热性能和力学性能的密度泛函理论研究[D]. 南宁: 广西大学, 2021.
LUO D M. Density functional theory study of thermal and mechanical properties of $(\text{ZrTaNbTi})\text{C}$ at high temperature [D]. Nanning: Guangxi University, 2021.
- [73] NI N, DING Q, SHI Y, et al. Ablation behavior of high-entropy carbides ceramics $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ upon exposition to an oxyacetylene torch at 2000 °C [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(6): 2306-2319.
- [74] CHEN S, CHEN Z, SONG W, et al. High-temperature ablation behavior and failure mechanism of $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{C}$ high-entropy carbide in wide temperature range [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(12): 6815-6826.
- [75] MENG H, YU R, TANG Z, et al. Formation ability descriptors for high-entropy carbides established through high-throughput methods and machine learning [J]. *Cell Reports Physical Science*, 2023, 4(8): 101512.
- [76] ZHANG J, XU B, XIONG Y, et al. Design high-entropy carbide ceramics from machine learning [J]. *npj Computational Materials*, 2022, 8(1): 5.
- [77] ZHANG J, XIANG X, XU B, et al. Rational design of high-entropy ceramics based on machine learning-a critical review [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2023, 27(2): 101057.
-
- 基金项目:**国家重点研发项目(2021YFB3701503)
收稿日期:2023-11-28; **录用日期:**2024-01-23
通讯作者:刘荣军(1978—),男,研究员,博士,研究方向为陶瓷基复合材料,联系地址:湖南省长沙市开福区德雅路109号国防科技大学空天科学学院(410073),E-mail:rongjunliu@163.com
- (本文责编:齐书涵)