

高熵碳化物/硼化物陶瓷的研究现状及展望

夏 铭^{1,2}, 鲁 楠², 陈永雄², 梁秀兵², 沈宝龙^{3,4}

(1. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116)

(2. 军事科学院 国防科技创新研究院, 北京 100071)

(3. 中国矿业大学 材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

(4. 东南大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189)

摘 要: 高熵陶瓷通常是指由 5 种或 5 种以上陶瓷组元形成的多组元固溶体, 具有极高的硬度和模量、较低的热导率及良好的抗氧化性等优良性能, 在航空航天、高速切削工具等极端使役环境下展现出巨大的发展潜力。然而, 目前高熵陶瓷的研究尚处于起步阶段, 理论判据及成分设计理论的完善、固溶耦合机制的建立、制备方法的优化、高通量计算的应用都是未来亟需研究的方向。本文总结和分析了高熵陶瓷的研究现状, 主要介绍了高熵碳化物/硼化物陶瓷的体系设计、制备工艺及性能特点, 并对其发展方向进行了分析和展望。

关键词: 高熵碳化物/硼化物陶瓷; 体系设计; 制备工艺; 性能

中图分类号: TQ174.75+8.12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)01-0349-10

传统材料设计理念从材料成分调制及组织结构优化的角度出发, 常以 1 种或 2 种组元为主、掺杂少量其他单质或化合物的方式来研制新材料, 然而其性能的改善越来越趋于瓶颈^[1-4]。因此, 走出传统材料设计理念的桎梏, 从一个全新的角度来探索新材料, 是科技发展的趋势, 也是突破现有材料性能局限的一种手段。近年来, 高熵合金引起了广泛关注, 它将多种合金元素以等摩尔比或近等摩尔比固溶到一起, 形成晶体结构简单的固溶体, 其中各元素的原子分数在 5%~35% 之间^[5-8]。与传统合金材料不同, 高熵合金成分复杂, 各组成原子随机占据晶格点阵, 所以具有较高的混合熵和构型熵; 同时由于其组成元素原子半径的差异, 晶体内部产生了强烈的晶格畸变, 降低了原子的有效扩散速率; 而不同组成元素之间的相互作用也使其性能呈现出“鸡尾酒效应”^[4,9]。Liu 等^[10]研究发现, AlCoCrFeNiTi_{0.8} 高熵合金在 1200 °C 以下热处理均未发生相变, 且由于 Ti 元素的弥散强化、固溶强化和细晶强化作用, 合金的力学性能优异, 显微硬度达 8331 MPa^[11]。综上可知, 高熵合金具有常规材料所不具有的相稳定性和超常的力学性能, 更重要地, 它突破了传统材料以“焓”为基础的设计理念, 从调制材料的“序”或“熵”的角度出发^[5,12-17], 为开发大量新型高性能材料提供了可能。

随着研究的不断深入, 高熵合金的设计理念也渗透到陶瓷领域。2014 年, Murty^[18]指出陶瓷中也会存在高熵效应, 并提出“高熵陶瓷”的概念。到 2015 年, Rost^[19]成功制备(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}Cu_{0.2})O 氧化物高熵陶瓷, 高熵陶瓷取得了开拓性的研究进展^[20,21]。相较于高熵合金, 高熵陶瓷是由特定位置的阳离子、阴离子和缺陷等多种成分组成的复杂结构, 组分设计和性能调控空间更大。高熵陶瓷表现出极高的硬度和模量、良好的抗氧化性能及较低的热导率, 已成为陶瓷领域研究的一个前沿方向^[22-24]。

1 高熵陶瓷的判据设计

由于高熵陶瓷的发展时间较短, 目前的研究还偏重于探索新成分体系。故完善高熵陶瓷材料单相形成能力的理论判据以提高其开发效率, 是现阶段高熵陶瓷研究的关键点之一^[20]。在传统合金中, 利用某种模型或者经验公式作为理论判据^[25]能显著提高材料设计效率, 比如根据 Hume-Rothery 规则, 原子间的半径差 δ 、晶体结构均会影响合金中固溶体的形成, 据此, 一些研究者提出了高熵合金晶体结构的判别依据^[26]。参照高熵合金单相设计判据(原子半径差异参数 $< 6.5\%$), 将晶格常数差异参数(δ)作为能否形成单相高熵陶瓷的关键指标之一^[27,28]。例如, Ye 等^[29]通过下式计

收稿日期: 2021-01-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1902400); 国家自然科学基金(51575526); 北京市科技计划(Z191100002719009)

作者简介: 夏 铭, 女, 1990 年生, 博士生, 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116, E-mail: 804348275@qq.com

算了 $(Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25})C$ 的晶格常数差异参数:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (1)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i \quad (2)$$

其中, n 为金属碳化物种类的数目, c_i 为组成元素 i 的摩尔分数, r_i 为组成元素 i 的晶格常数, \bar{r} 为金属碳化物组元的平均晶格常数。经计算, $(Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25})C$ 体系的晶格常数差异(δ)等于 2.959%, 低于已报道的 $(Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25})C$ 的 4.59%^[30]。 δ 值越小, 固溶体中的晶格畸变程度就越小, 越容易形成单相固溶体^[31]。因此, 仅从晶格常数差异(δ)的角度来看, $(Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25})C$ 体系可以形成单相固溶体, 并且通过实验也成功地制备了单相 $(Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25})C$ 固溶体粉末。

也有学者试图利用“熵”作为判断高熵陶瓷单相形成能力的指标, 并利用公式计算结构随机化的光谱能量标准差来预测形成单相的能力, 并将这个参量称为熵形成能力(entropy forming ability, EFA)。能量分布谱越窄, 标准差越小, EFA 值越大, 意味着出现无序态结构所需要的能量就越低, 形成单相固溶体的可能性就越高。反之, 能量分布越宽, 引入不同构型所

需的能量势垒越高, 形成单相固溶体的可能性就越小。Sarker 等^[32]将该判据应用于无序过渡金属碳化物中, 从 8 种过渡金属元素(Hf、Nb、Mo、Ta、Ti、V、W、Zr)中任选 5 种元素, 共 56 种体系, 利用 Aflow-Pocc 算法计算每一种结构的能量分布及利用下式计算每一种结构的 EFA 值^[33]:

$$EFA(N) = \left\{ \sigma \left[\text{spectrum}(H_i(N)) \right]_{T=0} \right\}^{-1} \quad (3)$$

$$\sigma[H_i(N)] = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n g_i (H_i - H_{\text{mix}})^2}{\left(\sum_{i=1}^n g_i\right) - 1}} \quad (4)$$

$$H_{\text{mix}} = \frac{\sum_{i=1}^n g_i H_i}{\sum_{i=1}^n g_i} \quad (5)$$

其中, N 为体系元素数, i 为组成元素, σ 为标准偏差, n 为样品组元数, g_i 为兼并值, H_i 为构型焓, H_{mix} 为混合焓。图 1 为 9 种高熵碳化物单相形成能力的理论预测及对应的 XRD 图谱。从图 1a 可知, $MoNbTaVWC_5$ 、 $HfNbTaTiZrC_5$ 和 $HfNbTaTiVC_5$ 的能量谱较窄, EFA 值较大(大于 $100 \text{ (eV/atom)}^{-1}$), 容易形成均匀的单相高熵陶瓷固溶体; 而 EFA 值介于 $50 \sim 77 \text{ (eV/atom)}^{-1}$ 的

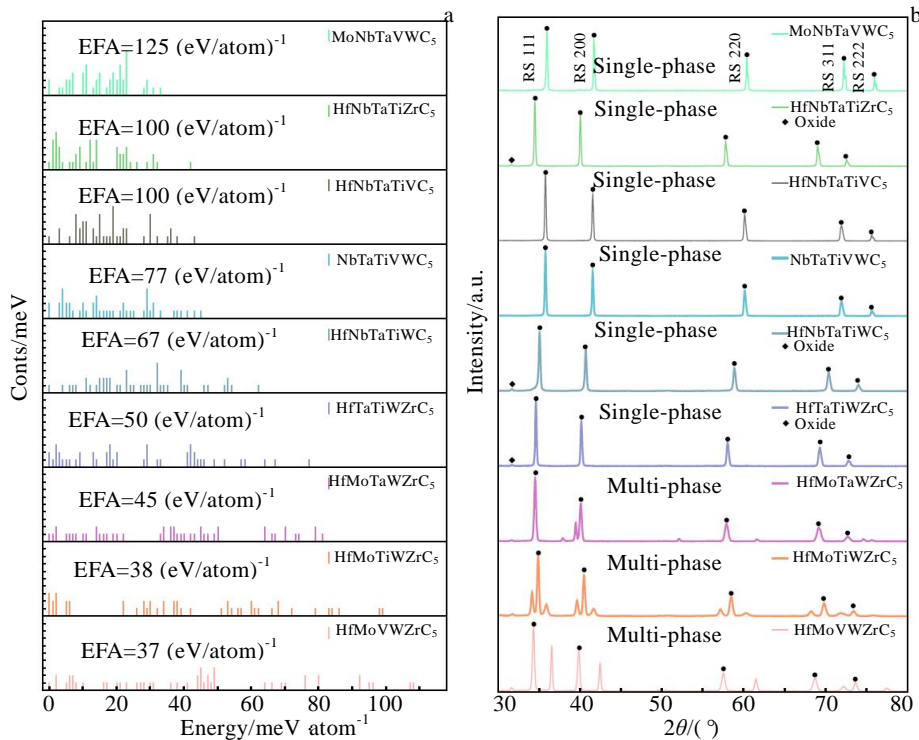


图 1 高熵碳化物单相形成能力的预测的能量分布谱和 XRD 图谱

Fig.1 Schematics of high-entropy carbides predictions^[32]: (a) energy distribution and (b) X-ray diffraction patterns

NbTaTiVWC₅、HfNbTaTiWC₅ 和 HfTaTiWZrC₅ 碳化物能量分布谱较宽, 形成单相固溶体需要提供更大的能量, 难度较大; 至于剩下的 3 种碳化物, EFA 值较小, 很可能产生第二相。虽然 EFA 预测的结果与 Sarker 进行的实验结果(图 1b)基本一致, 但是 EFA 计算时考虑的仅为五元的等原子比高熵陶瓷, 存在一定的局限性, 所以单独利用 EFA 值很难准确预测所有的高熵陶瓷体系。

不管是晶格常数差异(δ)还是熵形成能力(EFA), 都是从单一角度预测单相高熵陶瓷的形成, 不可避免存在特适性与普适性的矛盾。因此, 发展和完善高熵陶瓷相形成的理论判据仍是下一步的研究方向。

2 高熵碳化物/硼化物陶瓷的制备

2.1 高熵粉体的制备

高熵粉体的粒度、纯度, 均会影响块体的烧结温度、致密度和性能^[34], 表 1 对相关报道进行了总结^[35-45]。目前关于高熵粉体制备的方法有固相法、液相法、熔盐法、高温自蔓延合成法等。固相法通常是将不同种类的单组元碳化物粉体与乙醇混合-球磨, 湿法球磨获得的等摩尔比碳化物混合粉体经“过筛-煅烧”, 形成高熵粉体^[40]。与固相法不同, 一步法和两步法通常选择氧化物粉体作为原料^[29,46]。Feng 等^[39]将金属氧化物和石墨混合后进行球磨, 在 1873 K 利用碳热还原法获得纯净的碳化物混合粉体, 随后在 2273 K 热处理实现碳化物混合粉体的固溶反应, 成功制备了粒径 550 nm, 含氧量 0.2%(质量分数)的高熵粉体。虽

然两步法可以获得高纯、超细的高熵粉体, 但是复杂的合成过程严重阻碍了其广泛应用。将 Ta₂O₅、Nb₂O₅、TiO₂、ZrO₂、MoO₃ 和 C 粉混合湿法球磨 20 h, 过筛后将混合粉体放入真空石墨炉中升温至 1773 K, 保温 1 h 后即可实现一步碳热还原法制备(TiZrHfNbTaMo)C 高熵粉体^[47]。Liu 等^[37]采用一步硼热还原法成功制备了粒径为 310 nm 的单晶六角形(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂ 高熵硼化物粉体。为了进一步细化粉体, 他们在金属氧化物中添加 B₄C, 并提高保温温度, 最终在 2073 K 获得了粒径为 260 nm 的高熵硼化物粉体^[48]。一步合成法缩短了制备时间, 大大提高了高熵粉体的制备效率。

目前报道的高熵粉体合成温度多在 2000 K 以上, 低温合成高熵纳米粉体的研究较少。为了能在低温环境下获得均匀的单相高熵粉体, 中南大学的曾毅等^[49]利用无压放电等离子烧结炉, 将至少 2 种过渡金属粉与 C 粉球磨混合, 成功制备了具有单一面心立方结构的高熵碳化物粉体。该方法制备的粉体纯度高, 游离碳含量小(低于 0.35%, 质量分数), 既避免了高温自蔓延由于合成反应速度快, 不利于控制产物结构和性能的不足, 又降低了高能球磨由于磨罐和磨球材质与原料不同而引入杂质的风险, 是一种新兴的低温粉体合成方法。湿化学法同样可以实现高熵粉体的低温合成。熔盐法采用数种低熔点的盐类作为反应介质, 将反应物溶解在熔盐中进行反应, 工艺简单, 合成温度低, 粉体细小均匀。基于第一性原理计算, 褚衍辉团队^[50]首次采用熔融盐法低温合成了平均粒径 80 nm 的 (Ta_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25})C 粉体。并对该方法进一步改进,

表 1 公开报道的部分高熵粉体的制备

Table 1 Preparation of reported high-entropy ceramic powders^[35-45]

Composition	Processing	Structure	Lattice parameter/nm	Particle size/nm	Oxygen content, ω /%	Refs.
(Hf _{0.2} Mo _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	SHS	Hexagonal	$a, b-0.310$ $01 c-0.331$ 27	30	—	[35]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Cr _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	BTR	—	—	270	—	[36]
(Hf _{0.2} Mo _{0.2} Zr _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	BTR	—	—	360	—	[36]
(Hf _{0.2} Mo _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	BTR	—	—	540	—	[36]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	BTR	Hexagonal	—	310	3.47	[37]
(TiZrHfVNb) ₅	DR	fcc	0.45	100~300	—	[38]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Ti _{0.2} Nb _{0.2})C	CTR+SS	Rocksalt	0.4524	550	0.2	[39]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2})C	SPS	fcc	0.450 84	200	—	[40]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2})C	SG	—	—	132	0.22	[41]
(Ta _{0.25} Nb _{0.25} Ti _{0.25} V _{0.25})C	MSM	Rocksalt	—	80~90	—	[42]
(Hf _{x1} Nb _{x3} Ta _{x4} Ti _{x2} M _{x5})C	Calcine	fcc	—	100~300	<0.1	[43]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ti _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2})C	CTR	—	—	100	0.8	[44]
(TiZrNbTaMo) ₅	CTR	fcc	—	100~300	—	[45]

Note: SHS—self-propagating high-temperature synthesis; BTR—borothermal reduction; DR—diffusion route; CTR—carbothermal reduction; SS—solid solution; SPS—spark plasma sintering; SG—sol-gel; MSM—molten salt method

利用熔融盐介质镁热还原法(molten salt-mediated magnesiothermic reduction, MMR)实现了在更低的温度(1273 K)下制备 $(\text{Zr}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{B}_2$ 、 $(\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{B}_2$ 、 $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25})\text{B}_2$ 和 $(\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Cr}_{0.25})\text{B}_2$ 纳米粉体^[51]。

2.2 高熵块体的制备

高熵块体制备的方法主要包括热压烧结、高温自蔓延法和放电等离子烧结。其中,热压烧结(hot pressed sintering, HP)是将干燥粉料置于特定形状的模具内,给模具加热并施加一定压力,使成型和烧结同时完成的传统烧结方法^[52]。在第一性原理计算的指导下, Ye 等^[53]利用 HP 成功制备了 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ 高熵陶瓷。具体过程为:将等摩尔比混合的碳化物粉末湿法球磨 24 h,然后放入模具,压成小块,升温烧结。Wang 等^[54]减少球磨时间(20 h),采用 2123 K 保温 1 h 和 2373 K 保温 0.5 h 的两步热压烧结法制备了 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$ 高熵陶瓷,测得其致密度为 98.6%,明显高于此前报道的 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ 的 93% 和 95.3%^[53,55]。采用热压烧结制备高熵陶瓷的致密度不高,且耗时长。振荡压力烧结(oscillatory pressure sintering, OPS)是在热压烧结的基础上,施加变化的压力,有利于促进晶界滑动和颗粒重排,加速单相的形成,仅湿法球磨 6 h,在 2173 K 就能够获得致密度为 96.6%的高熵块体^[56,57]。

放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)通过 2 个模冲和电极将所需的能量加在样品上,包括放电等离子活化、电阻加热、热塑变形和冷却 4 个步骤^[58],加热均匀、效率较高。 TiC 、 ZrC 、 HfC 、 NbC 和 TaC 粉末经高能球磨后,在 2273 K 只需 5 min 就可以完成烧结,但是球磨过程混入了杂质, $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ 的致密度仅有 93%^[55]。反应闪烧放电等离子烧结(reactive flash spark plasma sintering, RFSPS)将传统的 SPS 与反应烧结相结合,粉体烧结与反应同时进行,不仅可以降低烧结温度、缩短制备时间,还能在一定程度上提高致密度。施加 900 A 电流,仅经过约 120 s,就可制备出致密度高达 99.3%的 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 高熵陶瓷^[59]。而电场辅助下仅需几十秒就能完成烧结的“闪烧”技术已成功应用于高熵氧化物陶瓷,也可以作为高熵过渡金属非氧化物陶瓷制备的一种尝试^[60,61]。

综合来看,尽管各种工艺渐趋完善,但高熵陶瓷的制备工艺仍存在一些亟待解决的难题。首先,机械合金化过程中,由磨球及磨罐引入的杂质、氧化物作为原料时残留的氧元素杂质等,都会影响块体烧结的均匀性。此外,过高的制备温度和复杂的制备工艺,

降低了高熵陶瓷的制备效率,限制了高熵陶瓷的工业应用。降低温度能够避免晶粒长大,简化工序可以缩短制备周期,这不仅有利于解决高熵材料由于“迟滞扩散”引起的难以烧结致密的问题,还能够促进高熵陶瓷材料由实验室真正推向实际应用。如何在不改变成分分配比的情况下,降低杂质含量;在较低的温度烧结致密;缩短工艺流程,提高制备效率,最终获得均相分布的高熵陶瓷材料将会是未来重点解决的工艺难题。

3 高熵碳化物/硼化物陶瓷的性能

3.1 力学性能

目前,关于高熵陶瓷力学性能的研究主要集中在硬度、模量和断裂韧性,表 2 对已公开发表的性能数据进行了归纳^[30,36,53,54,62-70]。材料的力学性能与致密度、杂质含量和晶粒尺寸密切相关。Ye 等^[30]采用热压烧结技术在 2373 K 成功制备了晶粒尺寸为纳米级的单相 $(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})\text{C}$ 高熵碳化物陶瓷,得益于晶粒细化及固溶强化,其显微硬度(30.3 GPa)和弹性模量(460.4 GPa)均高于混合法则预测值及碳化物组元^[71]。为了进一步探究高熵碳化物陶瓷的断裂机理,利用扫描电镜(SEM)对压痕进行分析,如图 2 所示。从图中可以看到,裂纹从压痕的边角产生,并呈锯齿形扩展(图 2a),扩展过程中有明显偏转(图 2b),蜿蜒的路径不断消耗裂纹扩展的能量,抑制了裂纹的持续传播。由图 2c 锯齿状的断裂形貌可以判断 $(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})\text{C}$ 为典型的穿晶断裂。将图 2c 放大,可以看到不规则的纳米板从断面突出(图 2d)。利用 EDS 检测发现,这些纳米板与周围基体的成分相同,因此可以判断纳米板是原位生成的。正是因为基体与纳米板之间良好的连通性吸收了裂纹传播、变形和纳米板拉拔过程中的能量,起到了增韧的效果,使 $(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})\text{C}$ 具有优异的综合力学性能。相较于 $(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})\text{C}$ 高熵碳化物陶瓷, $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ 的混合焓更接近 0,多组元固溶引起的强烈晶格畸变与维持原构型之间的应力更大,固溶强化效果明显提升^[72],硬度高达 40.6 GPa,弹性模量为 522 GPa^[53]。

Gild 等^[73]对 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 、 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 和 $(\text{Mo}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 的研究表明,3 种高熵陶瓷的硬度均优于单一组元,但是较低的致密度(92.4%)却极大地限制了硬度的进一步提升。为了提高致密度,Tallarita 等^[35]选择高温自蔓延法(SHS)制备 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 纯粉体,但是经 SPS 烧结后致密度也仅达到 92.5%,力学性能改善不明显。利用硼热还原和放电等离子烧结两步法制备的 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$,由于晶粒细化(0.27~0.54 μm)

表 2 部分高熵陶瓷的力学性能

Table 2 Mechanical properties of high-entropy ceramics^[30,36,53,54,62-70]

Composition	Process	Structure	Relative density/%	Hardness/GPa	Young's modulus/GPa	Toughness/MPa m ^{1/2}	Refs.
B ₄ (HfMo ₂ TaTi)C-SiC	PCP	hcp	—	35.4 (Nano)	472.4	—	[62]
(Mo _{0.2} W _{0.2} Cr _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2})Si ₂	SPS	hcp	—	12.62(HV ₉₈)	343.8	2.9	[63]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2})C	SPS	—	98.6	21.9±0.4(HV _{1.0})	—	4.51±0.61	[64]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2})C-SiC _{0.2}	SPS	—	99.8	25.0±0.8(HV _{1.0})	—	5.24±0.41	[64]
(Zr _{0.25} Nb _{0.25} Ti _{0.25} V _{0.25})C	HP	fcc	95.1	30.3 (Nano)	—	—	[30]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})C	HP	fcc	95.3	40.6 (Nano)	—	4.7±0.5	[53]
(VNbTaMoW)C	SPS	fcc	97.7	25.27(Nano)	—	3.34	[65]
(Ta, Zr, Nb)C	SPS	fcc	95	—	—	2.9	[66]
(Hf, Ta, Zr, Nb)C	SPS	—	—	36.1 (Nano)	551	—	[67]
(TiZrNbTaMo)C	HP	fcc	98.6	25.3(Nano)	—	3.28	[54]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Cr _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	SPS	hcp	99.2	28.3 (HV _{0.2})	—	—	[36]
(Hf _{0.2} Mo _{0.2} Zr _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	SPS	hcp	97.7	26.3 (HV _{0.2})	—	—	[36]
(Hf _{0.2} Mo _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	SPS	hcp	95.0	25.9(HV _{0.2})	—	—	[36]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ti _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2})B ₂	SPS	hcp	99.4	20.5(HV _{0.2})	—	—	[68]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ti _{0.2} Ta _{0.2} Mo _{0.2})B ₂	SPS	hcp	99.7	24.9(HV _{0.2})	—	—	[68]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ti _{0.2} Ta _{0.2} Cr _{0.2})B ₂	SPS	fcc	99.1	24.9(HV _{0.2})	—	—	[68]
(Zr _{0.2} Ta _{0.2} Ti _{0.2} Nb _{0.2} Hf _{0.2})B ₂	SPS	hcp	94	16.4 (HV _{0.2})	—	—	[69]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	SPS	hcp	96.3	21.7 (HV _{0.2})	—	4.06±0.35	[70]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Mo _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	SPS	hcp	98.1	26.3 (HV _{0.2})	—	3.64±0.36	[70]
(Hf _{0.2} Mo _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	SPS	hcp	98.5	27.0 (HV _{0.2})	—	4.47±0.40	[70]

Note: PCP—pulsed current processing; SPS—spark plasma sintering; HP—hot pressing sintering

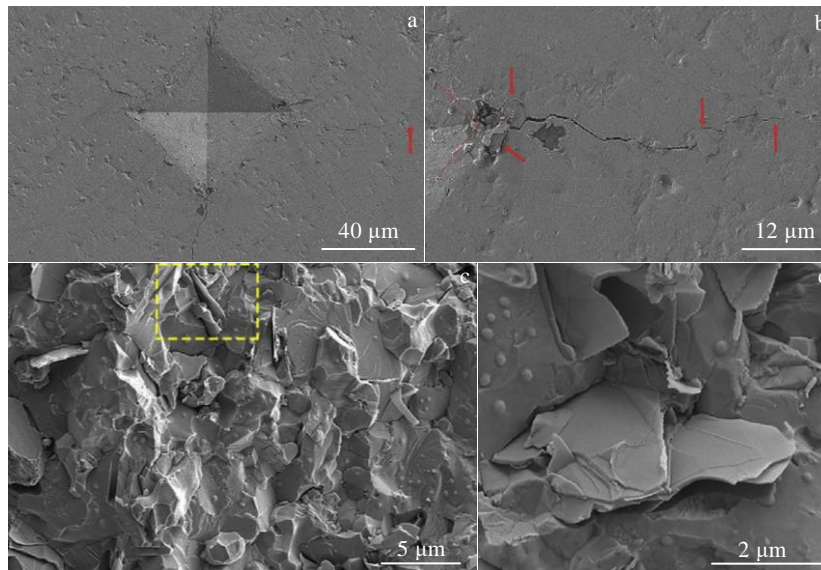
图 2 (Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25})C 高熵陶瓷的 SEM 压痕形貌

Fig.2 SEM characterization of (Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25})C^[30]: (a) SEM image of Vickers indentation; (b) local high magnification of Fig.2a; (c) SEM image of the fracture surface; (d) local high magnification of Fig.2c

和烧结活性的提高, (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Ti_{0.2})B₂ 致密度达到 99.2%, 力学性能明显改善, 硬度达 28.3 GPa^[36]。采用同样的方法合成(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2})B₂ 高熵硼化物, 含氧量(质量分数)0.004%, 致密度达 99.9%, 硬度为 25 GPa^[74]。致密度更高的(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Ta_{0.2}-Nb_{0.2})B₂ 其硬度仅有 25 GPa, 主要是测试方法和载荷不同导致的差异^[30,54,75]。

综合来看, 高熵陶瓷的力学性能主要由组织结构决定。陶瓷中不同阳离子之间较大的尺寸差异在形成固溶体时容易产生晶格畸变, 增加位错等缺陷运动的阻力, 使原子滑移困难; 另外, 高熵陶瓷中的固溶体大部分为置换固溶体, 溶质原子的引入导致材料局部发生点阵畸变, 溶质原子与位错产生的交互作用降低了周围的弹性应变能, 增加了材料对外界压力的抵抗

能力, 形成应变强化, 使材料的硬度提高^[76]; 另外, 晶粒越小, 意味着晶界越多, 裂纹拓展的阻力增加, 裂纹传播的能量被大大吸收; 与此同时, 粉体越细, 越容易获得致密的陶瓷块体, 致密的组织切断了各类缺陷滋生传播的可能, 大大优化了力学性能。因此, 对于高熵陶瓷力学性能的优化将主要集中在组织结构的设计, 一方面是进行元素调控, 即通过调整阳离子尺寸差异控制点阵结构的改变; 另一方面需要进行工艺调控, 通过优化工艺减少杂质, 提高组织致密度。上述方法将对后续研究高熵陶瓷的力学性能提供参考思路。

3.2 热导性能

在固溶体中, 声子和电子是传热的主要载流子^[77], 而高熵陶瓷较高的构型熵和由此产生的晶格畸变, 使质量与应力间的关系波动, 引起声子散射加剧, 热导率下降^[78]。(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C 室温下的热扩散率较低(3.6 mm²/s), 仅为二元碳化物中最低热扩散率(6.29 mm²/s)的 57%。热导率为 6.45 W/m K, 远低于 HfC(29.3 W/m K)和 TaC(33.5 W/m K)^[55]。随着温度升高, 热扩散率维持不变, 但热导率下降, 这可能与比热下降加剧晶格畸变有关。Rost 等^[79]提出一种 X 射线吸收精细结构分析(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)方法, 用来说明高熵碳化物陶瓷中热导率较低的原因是阴离子亚晶格畸变。尽管该方法在高熵氧化物(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})O 中得到了验证, 且高熵碳化物(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C 与其具有相似的结构, 但 EXAFS 是否适用于高熵碳化物陶瓷还有待进一步验证。

组元含量及数目的增加能够通过不断加剧晶格畸变而降低材料的热导率。(Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25})C 和 (Mo_{0.2}Ta_{0.2}Ni_{0.2}Cr_{0.2}W_{0.2})B₂ 的热导率分别为 15.3 ± 0.2 W/m K 和 2.05 ± 0.10 W/m K, 均低于单组元碳化物/硼化物陶瓷^[30,80]。多孔高熵碳化物陶瓷(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C 室温下的热导率为 0.39 W/m K, 不仅低于对应单组元碳化物陶瓷, 且仅为致密陶瓷的二十分之一。在 1850 °C 以下也很稳定, 将会成为轻质超高温热防护材料的有力竞争者^[81]。

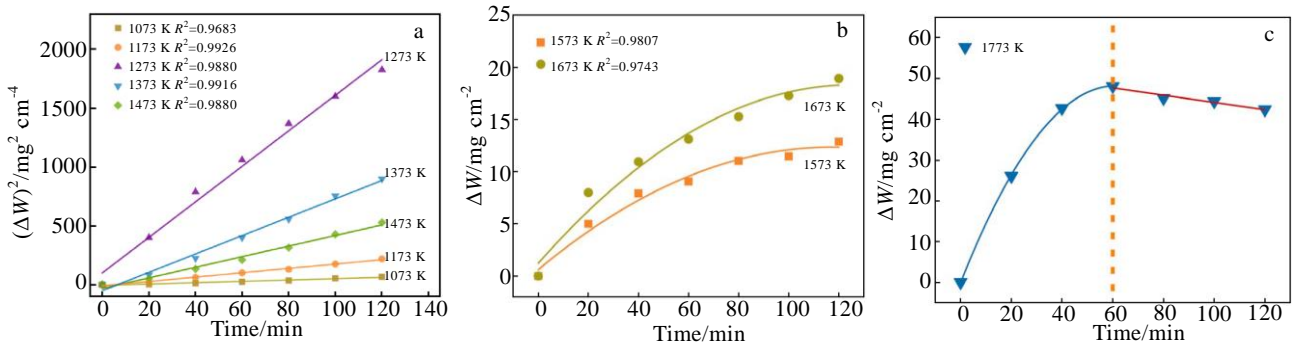
综合来看, 金属原子尺寸和结合强度不同引起晶格内部产生大量畸变, 增加了声子散射, 使材料表现出较低的热导率; 其次, 在固溶体形成过程中, 位错等缺陷的存在使质量和应力场产生波动, 这种波动使陶瓷热阻提高, 热导率降低; 最后, 纳米结构的存在增加了晶界数量, 使声子传导受阻。因此, 在陶瓷中引入较多的组元, 或者提高原子尺寸差异增加晶格畸变, 都可以提高声子散射, 降低材料的热导率, 这为提高超高温高熵陶瓷材料的热防护性能提供了新的思路。

3.3 抗氧化性能

材料开发的最终目的在于应用, 然而高温下会因氧化造成材料力学性能下降和服役时间缩短, 因此良好的高温抗氧化性能是材料在高温环境下安全服役的重要保障, 通过提高材料自身在高温下的抗氧化性能, 降低高温对材料的影响需要进一步研究。

Ye 等^[82,83]研究了 (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C 在 1073~1773 K 的氧化行为、显微组织和相转变, 并指出氧化的过程由氧元素的扩散控制。具体过程为: 将尺寸为 3 mm × 4 mm × 5 mm 的试样放在加热到预定温度的马弗炉中, 持续 20 min, 取出称重, 重复 6 次。(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C 在 1073~1773 K 的氧化行为如图 3 所示。1073~1273 K 时随着温度升高, 氧化速率增加; 1373~1473 K 时, 氧化速率放缓, 这与不同温度下形成的氧化产物有关。此外, 温度升高, 晶粒长大填补陶瓷表面的孔隙和裂纹, 使氧化层变得致密, 氧化速率也会减缓。1673 K 时, 氧化层中大量聚集的 CO 和 CO₂ 气体会产生一定的压力, 造成应力集中, 随着温度进一步升高, 氧化产物挥发, 形成大量孔洞、裂纹, 疏松多孔的结构加剧了氧化, 高温抗氧化性能下降。1773 K 氧化 1 h 后, 陶瓷出现失重, 表明氧化层完全失效。Tan 等^[84]研究了 (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C 在 1473 K 下的水氧腐蚀, 氧化 5 h 的增重仅为 6.6 × 10⁻² kg/m², 明显低于相应的固溶体陶瓷体系, 较纯相 ZrC 陶瓷几乎低了 2 个数量级。四元高熵陶瓷的抗氧化性优于原始组元也得到了验证, (Hf_{0.25}Ta_{0.25}Zr_{0.25}Nb_{0.25})C 氧化后仍是一个整体, 而原始组元表面碎裂成小块, 这表明高熵效应使高熵陶瓷在氧化环境下更加稳定^[85]。Backman 等^[86,87]通过热力学计算并实验验证了元素氧化的先后顺序, 揭示了 (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C 选择性氧化的机制, 不同元素氧原子的抢夺能力表现为 Hf > Zr > Ti > Ta > Nb, 这与 Wang 等^[88]的研究结果一致, 正是因为元素对氧的亲合力及形成氧化物的能力不同, 才会在生成的氧化产物中发现多种金属元素形成的氧化层。

综合来看, 基于高熵陶瓷的氧化机理, 可以从化学成分调控、氧化物性质和组织结构等角度出发改善高熵陶瓷的氧化问题: (1) 添加较多的抗氧化元素或者利用元素之间的协同效应提高高熵陶瓷的抗氧化性能^[89]; (2) 在体系设计时, 利用生成具有保护性的氧化膜来保护内部结构。Mo、W、V 的氧化物在 800 °C 左右挥发, 容易在氧化层形成孔洞, 而 Al、Cr、Si、Hf 的氧化物致密, 能起到阻碍氧内扩散和金属离子外扩散的作用。同时还应注意保护性氧化膜与基体材料的热膨胀系数的差异, 避免因热膨胀系数不匹配产生较

图3 (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C 在 1073~1773 K 的氧化增重曲线Fig.3 Square of mass gain, $(\Delta W)^2$ (a) and mass gain, ΔW (b, c) as a function of oxidation time of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C at 1073~1473 K (a), 1573 and 1673 K (b), and 1773 K (c)^[82,83]

大的内应力而引起开裂, 导致失效; (3)晶界和缺陷可以作为氧扩散的途径, 加快氧化速率, 晶粒大小、晶界角度、相界、气孔及裂纹都会对高熵陶瓷的氧化产生影响^[90]。因此如何切断氧扩散的通道, 设计并制备具有优异抗氧化性能的高熵陶瓷将会成为未来重点研究的方向。

4 存在的问题及未来展望

自 Rost^[19]成功制备高熵陶瓷以来, 高熵陶瓷材料在体系设计、制备、性能上都取得了极大进展。高熵陶瓷材料的出现和发展, 是“高熵”引入无机非金属材料的一个突破, 为高温结构部件、极端服役环境等重要工业领域的热防护带来了希望。但是目前对于高熵陶瓷材料的相形成理论判据和高温力学性能的开发还存在着重大挑战, 组成-结构-性能的关系还存在着很多值得关注和重点研究的方向。

1) 缺少行之有效的理论判据及成分设计理论。尽管很多研究表明, 热力学计算、晶格常数差异、EFA 值可以用来判断高熵陶瓷的体系, 但是单独使用某一判据时会存在无法准确判断的情况, 所以可以基于“材料基因工程”理念, 完善高熵陶瓷的体系设计判据。

2) 高通量计算及机器学习较少。传统试错法计算量大, 难以快速预测含量复杂、组分多元的高熵陶瓷的结构及性能, 高通量计算与机器学习快速高效, 有望成为解决传统问题的新型手段。

3) 非等摩尔比及复相高熵陶瓷研发的空白。尽管目前的研究集中在单相等摩尔比高熵陶瓷, 但是等摩尔比单相高熵陶瓷未必拥有最优异的性能。如前所述, 高熵材料为新材料的开发提供了广阔的空间, 非等摩尔比及复相高熵陶瓷也会具有特殊的性能和潜在的应用, 未来还需进一步探索。

4) 高温力学性能、耐烧蚀性能及机理的研究较

少。高熵效应及多组元固溶体的迟滞扩散效应理论上会增加其高温稳定性, 如多组元碳化物陶瓷的高温强度, 在某些温度区间超过了所有的单一组元, 使其在高温下具有很好的应用前景, 高熵陶瓷作为热防护材料应用于超高温领域的研究将会是未来研究的核心之一。

作为一类全新的陶瓷材料, 高熵陶瓷未来的研究可以从体系设计和性能开发两方面展开。体系设计可以基于第一性原理及高通量计算, 构建组元及成分-结构的关系, 性能研究可以以功能为导向, 针对高温工况及航天航空等极端服役环境, 制备出综合性能更加优异的高熵陶瓷。

5 结 语

1) 尽管高熵陶瓷的研究刚刚起步, 也还存在着一些争论, 比如熵在高熵陶瓷单相固溶体中的作用, 高熵陶瓷中是否存在晶格畸变效应、迟滞扩散效应等问题, 但不可否认, 高熵陶瓷概念的提出, 是材料设计理念的突破, 极大地拓展了陶瓷材料开发的空间, 为陶瓷材料的发展更新了选择和思路。

2) 由于高熵陶瓷具有诸多优异的性能特点, 有望突破传统陶瓷材料的应用瓶颈, 服役于极端环境。

3) 未来高熵陶瓷的应用潜力, 是建立在成分、组织和性能的基础上的, 因此系统地开发高纯、超细高熵粉体、优化制备工艺、调控性能的同时弱化固有缺陷, 将会助力高熵陶瓷由实验室走向应用, 体现真正的高温应用价值。

参考文献 References

- [1] Senkov O N, Miller J D, Miracle D B *et al.* *Nature Communications*[J], 2015, 6: 6529
- [2] Lv Zhaoping(吕昭平), Lei Zhifeng(雷智锋), Huang Hailong(黄海龙) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018,

- 54(11): 1553
- [3] Gu Junfeng(顾俊峰), Zou Ji(邹冀), Zhang Fan(张帆) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2019, 38(9): 855
- [4] Wang Xiaopeng(王晓鹏), Kong Fantao(孔凡涛). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2019, 39(6):1
- [5] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375-377: 213
- [6] Yeh Jienwei, Chen Swekai, Lin Sujien *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [7] Zhang Yong, Zuo Tingting, Tang Zhi *et al. Progress in Materials Science*[J], 2014, 61: 1
- [8] Zhang Yong. *High-Entropy Materials: A Brief Introduction*[M]. New York: Springer, 2019: 3
- [9] Pickering E J, Jones N G. *International Materials Reviews*[J], 2016, 61(3): 183
- [10] Liu Hao, Liu Jian, Li Xi *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 392: 125 758
- [11] Liu Hao, Liu Jian, Chen Peijian *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2019, 118: 140
- [12] Zhang Weiran, Liaw Peter K, Zhang Yong. *Science China Materials*[J], 2018, 61(1): 2
- [13] Senkov Oleg N, Miracle Daniel B, Chaput Kevin J. *Journal of Materials Research*[J], 2018, 33(19): 3092
- [14] Li Zhiming, Pradeep Konda Gokuldoss, Deng Yun *et al. Nature*[J], 2016, 534(7606): 227
- [15] Yao Haili, Tan Zhen, He Dingyong *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 813: 152 196
- [16] He J Y, Wang H, Huang H L *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 102: 187
- [17] King D J M, Middleburgh S C, McGregor A G *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 104: 172
- [18] Murty B S, Yeh J W, Ranganathan S. *High Entropy Alloys*[M]. London: Butterworth-Heinemann, 2014: 21
- [19] Rost C M, Sacht E, Borman T *et al. Nature Communications*[J], 2015, 6: 8485
- [20] Chen Lei, Wang Kai, Su Wentao *et al. Journal of Inorganic Materials*[J], 2020, 35(7): 748
- [21] Oses Corey, Toher Cormac, Curtarolo Stefano. *Nature Reviews Materials*[J], 2020, 5: 295
- [22] Wright Andrew J, Luo Jian. *Journal of Materials Science*[J], 2020, 55: 9812
- [23] Chen Kepi(陈克丕), Li Zemin(李泽民), Ma Jinxu(马金旭) *et al. Journal of Ceramics*(陶瓷学报)[J], 2020, 41(2): 157
- [24] Alvi S A, Zhang H Z, Akhtar F. *High Entropy Ceramics in Engineering Steels and High Entropy Alloys*[M]. Rijeka: Intechopen, 2020: 1
- [25] Zhang Ruizhi, Reece Michael J. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(39): 22 148
- [26] Zhao Haichao(赵海朝), Liang Xiubing(梁秀兵), Qiao Yulin(乔玉林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1457
- [27] Castle Elinor, Csánádi Tamás, Grasso Salvatore *et al. Scientific Reports*[J], 2018, 8: 8609
- [28] Wen T Q, Ning S S, Liu D *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 102(8): 4956
- [29] Ye Beilin, Ning Shanshan, Liu Da *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 102(10): 6372
- [30] Ye Beilin, Wen Tongqi, Nguyen Manh Cuong *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 170: 15
- [31] Wen Tongqi, Liu Honghua, Ye Beilin *et al. Science China Materials*[J], 2020, 63(2): 300
- [32] Sarker Pranab, Harrington Tyler, Toher Cormac *et al. Nature Communications*[J], 2018, 9: 4980
- [33] Yang Kesong, Oses Corey, Curtarolo Stefano. *Chemistry of Materials*[J], 2016, 28(18): 6484
- [34] Fahrenheitz William G, Hilmas Greg E. *Scripta Materialia*[J], 2017, 129: 94
- [35] Tallarita Giovanna, Licheri Roberta, Garroni Sebastiano *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 158: 100
- [36] Zhang Yan, Guo Weiming, Jiang Zebin *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 164: 135
- [37] Liu Da, Wen Tongqi, Ye Beilin *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 167: 110
- [38] Chicardi E, García-Garrido C, Gotor F J. *Ceramics International*[J], 2019, 45(17): 21 858
- [39] Feng Lun, Fahrenheitz William G, Hilmas Gregory E *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 162: 90
- [40] Zhou Jieyang, Zhang Jinyong, Zhang Fan *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(17): 22 014
- [41] Li Fei, Lu Ying, Wang Xingang *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(17): 22 437
- [42] Chu Yanhui(褚衍辉), Ning Shanshan(宁珊珊), Liu Da(刘达) *et al. Chinese Patent*(中国专利), CN110407213A[P], 2019
- [43] Chen Lei(陈磊), Su Wentao(苏文韬), Wang Yujin(王玉金) *et al. Chinese Patent*(中国专利), CN110330341A[P], 2019
- [44] Feng Lun, Fahrenheitz William G, Hilmas Gregory E. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 102(12): 7217
- [45] Wang Kai(王恺). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019
- [46] Feng Lun, Fahrenheitz William G, Hilmas Gregory E. *Journal*

- of the American Ceramic Society[J], 2020, 103(2): 724
- [47] Zhang Wen, Chen Lei, Xu Chenguang *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 72: 23
- [48] Liu Da, Liu Honghua, Ning Shanshan *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 102(12): 7071
- [49] Zeng Yi(曾毅), Xiong Xiang(熊翔), Lun Huilin(伦惠林) *et al.* *Chinese Patent*(中国专利), CN109180189A[P], 2019
- [50] Ning Shanshan, Wen Tongqi, Ye Beilin *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2020, 103(3): 2244
- [51] Ye Beilin, Fan Che, Han Yangjie *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2020, 103(9): 4738
- [52] Sun Kongbo, Yang Zhenwen, Mu Ruijie *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(6): 3196
- [53] Ye Beilin, Wen Tongqi, Huang Kehan *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 102(7): 4344
- [54] Wang Kai, Chen Lei, Xu Chenguang *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 39: 99
- [55] Yan Xueliang, Constantin Loic, Lu Yongfeng *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2018, 101(10): 4486
- [56] Zhu Tianbin, Xie Zhipeng, Han Yao *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2018, 101(4): 1397
- [57] Li Mingliang, Zhao Xiaotong, Shao Gang *et al.* *Ceramics International*[J], 2021, 47(6): 8707
- [58] Yan Xueliang, Constantin Loic, Lu Yongfeng *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2018, 101(10): 4486
- [59] Gild Joshua, Kaufmann Kevin, Vecchio Kenneth *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2019, 170: 106
- [60] Muccillo R, Muccillo E N S. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(4): 915
- [61] Wang Kewei, Ma Baisheng, Li Tao *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(11): 18 358
- [62] Zhang Hanzhu, Hedman Daniel, Feng Peizhong *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2019, 48(19): 5161
- [63] Liu Da, Huang Yongan, Liu Le *et al.* *Materials Letters*[J], 2020, 268: 127 629
- [64] Lu Kuan, Liu Jixuan, Wei Xiaofeng *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(5): 1839
- [65] Liu Diqiang, Zhang Aijun, Jia Jiangang *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(8): 2746
- [66] Demirskyi D, Borodianska H, Suzuki T S *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2019, 164: 12
- [67] Csanádi Tamás, Castle Elinor, Reece Michael J *et al.* *Scientific Reports*[J], 2019, 9: 10 200
- [68] Gild Joshua, Wright Andrew, Quiambao-Tomko Kathleen *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(5): 6906
- [69] Zhang Yan, Sun Shikuan, Zhang Wei *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(9): 14 299
- [70] Zhang Yan, Jiang Zebin, Sun Shikuan *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2019, 39(13): 3920
- [71] Yang X, Zhang Y. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2012, 132(2-3): 233
- [72] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
- [73] Gild Joshua, Zhang Yuanyao, Harrington Tyler *et al.* *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 37 946
- [74] Feng Lun, Fahrenholtz William G, Hilmas Gregory E. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(12): 3815
- [75] Harrington Tyler J, Gild Joshua, Sarker Pranab *et al.* *Acta Materialia*[J], 2019, 166: 271
- [76] Wang Haoxuan(王皓轩), Liu Qiaomu(刘巧沐), Wang Yiguang(王一光). *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2021, 36(4): 10
- [77] Yang Yan, Wang Wei, Gan Guoyong *et al.* *Physica B: Condensed Matter*[J], 2018, 550: 163
- [78] Koermann Fritz, Ikeda Yuji, Grabowski Blazej *et al.* *NPJ Computational Materials*[J], 2017, 3: 36
- [79] Rost Christina M, Rak Zsolt, Brenner Donald W *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2017, 100(6): 2732
- [80] Zhao Pengbo, Zhu Jinpeng, Zhang Yilin *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(17): 26 626
- [81] Chen Heng, Xiang Huimin, Dai Fuzhi *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(8): 1700
- [82] Ye Beilin, Wen Tongqi, Liu Da *et al.* *Corrosion Science*[J], 2019, 153: 327
- [83] Ye Beilin, Wen Tongqi, Chu Yanhui. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 103(1): 500
- [84] Tan Yongqiang, Chen Chen, Li Sigong *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 816: 152 523
- [85] Wang Yichen, Reece Michael J. *Scripta Materialia*[J], 2021, 193: 86
- [86] Backman Lavina, Gild Joshua, Luo Jian *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 197: 20
- [87] Backman Lavina, Gild Joshua, Luo Jian *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 197: 81
- [88] Wang Yichen, Zhang Ruizhi, Zhang Buhao *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 176: 109 019
- [89] Neil Briks, Meier Gerald H, Frederick S. *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*[M]. London: Cambridge University Press, 2006
- [90] Yang Xiaomeng(杨晓萌), An Zibing(安子冰), Chen Yanhui(陈艳辉). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2019, 33(2): 348

Research Progress and Perspective of High-Entropy Carbide and Boride Ceramics

Xia Ming^{1,2}, Lu Nan², Chen Yongxiong², Liang Xiubing², Shen Baolong^{3,4}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(2. Defense Innovation Institute, Academy of Military Science PLA China, Beijing 100071, China)

(3. School of Materials and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(4. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: High-entropy ceramics (HECs) usually refer to multi-principal solid solutions formed by five or more ceramic component, which possess many superior properties, such as extremely high hardness and modulus, low thermal conductivity and good oxidation resistance, exhibiting great potential in aerospace, high-speed cutting tools and other harsh environments. However, the current research on HECs is still in its infancy. The improvement of theoretical criteria and composition design theory, the establishment of solid solution coupling mechanism, the optimization of preparation method and the application of high throughput computation are urgently needed in the future. This paper summarized and analyzed the research progress of HECs, which mainly introduced material design, preparation technology and performances of HECs, and the future development of HECs was prospected.

Key words: high-entropy carbide/boride ceramics; material design; preparation technology; performance

Corresponding author: Liang Xiubing, Ph. D., Professor, Defense Innovation Institute, Academy of Military Science PLA China, Beijing 100071, P. R. China, Tel: 0086-10-66716787, E-mail: liangxb_d@163.com