

## 超高温复相陶瓷多层级固溶微结构及烧结熔体调控：回顾与前瞻

顾 辉<sup>1</sup>, 齐马林<sup>2</sup>, 胡冬力<sup>2</sup>, 郑 强<sup>3</sup>, 邹 冀<sup>4</sup>, 霍思嘉<sup>5</sup>, 王玉金<sup>5</sup>

(1. 北京高压科学研究中心, 北京 100094; 2. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444; 3. 国家纳米科学中心, 北京 100190; 4. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070; 5. 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 特种陶瓷研究所, 哈尔滨 150080)

**摘 要:** ZrB<sub>2</sub> 基复相陶瓷是具代表性的超高温陶瓷(UHTC), 其服役温度远高于烧结温度, 需较多 SiC 助烧致密并提升抗氧化性能。21 世纪初发现过渡金属碳化物(MC)是更好的助剂, 既有效除氧还能提升高温强度; 近 10 年来作者们聚焦于 MC 对 UHTC 复相微结构的调控行为, 揭示高黏滞度液相的复相反应烧结机理, 并探究了复相协同固溶规律及其构效关系。定量微结构研究发现, 硼碳基烧结熔体主导了 ZrB<sub>2</sub> 基陶瓷的反应烧结与复相致密, 调制了固溶微结构的多层级演变过程: MC 助剂经熔体转化为 ZrC 晶相, 与硼化物主相的交换反应主导了复相关系; 熔体作为过渡液相协助主相中 M 两级固溶并形成普遍性的“核-周”结构, 在烧结后期才析出 ZrC 次相以及更高的 M 固溶度。反应熔体对复相多级固溶结构的调控, 与硅基陶瓷的相变微结构及其“溶解-再析出”液相烧结过程相似, 也在晶界残留较多硅酸盐熔体及玻璃相。与单相 MB<sub>2</sub>、MC 高熵陶瓷相比, M<sup>1</sup>B<sub>2</sub>-M<sup>1</sup>C 复相 UHTC 及其多层级固溶微结构有更多可调控路径, 可更好优化并综合发展 UHTC 的服役性能: 一是固溶分相共格界面及其相互关联的位错网络化设计, 可进一步提升高温强度, 其相界、晶界及溶质偏聚可更为精准调控多尺度复相共格结构; 二是高温下晶界相与熔体的协同演化规律及复相调控研究, 可在未来发展复相多级固溶熔体所主导的多元 UHTC 陶瓷共格结构, 即复相陶瓷基因组、多层级复相结构的构效关系。

**关键词:** 超高温陶瓷; 烧结熔体; 核-周结构; 多层级固溶微结构

中图分类号: TB3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)04-1245-12

网络出版时间: 2026-03-09



超高温陶瓷(UHTC)的发展起始于 1980 年代末美国空军和国家航空航天局发表的系列研究报告<sup>[1-2]</sup>, 本世纪初逐渐成为高性能陶瓷研究热点并持续至今<sup>[3]</sup>。过渡金属碳化物(MC)熔点虽比二硼化物 MB<sub>2</sub> 更高, 但 MC 具有非化学计量性, 碳易缺失并影响高温强度, 且立方相较难通过微结构调控实现增强或增韧。早期发现 ZrB<sub>2</sub>、HfB<sub>2</sub> 相陶瓷在 2000℃ 以上氧化速率更慢, 因此成为 UHTC 研究主流; SiC 可助烧 MB<sub>2</sub> 陶瓷并抑制晶粒生长、提升高温强度, 一直作为第二相调控烧结温度, 还能在服役过程中生成硅酸盐液相包裹 MB<sub>2</sub> 陶瓷表面, 在以提升 UHTC 的抗氧化性能<sup>[4-5]</sup>。过渡金属硅化物 MSi<sub>2</sub> 和 MC 亦能助烧致密, 由此产生了丰富的 UHTC 体系及多种复相微结构<sup>[6-7]</sup>, 近年进一步发展出 MB<sub>2</sub>、MC 高熵陶瓷研究热潮<sup>[8-10]</sup>。多年获得的重点支持, 让中国 UHTC 研究一直保持在国际先进水平及前沿<sup>[11-15]</sup>。

UHTC 远比氧化物陶瓷和硅基陶瓷更难烧结致密: 其硼化物熔点高于 3000℃, ZrB<sub>2</sub>-SiC 共晶点也超过 2300℃<sup>[16]</sup>, 因而烧结温度很难低于 2000℃, 并导致晶粒快速生长。Zr、Si 和 B<sub>4</sub>C 通过热压和放电等离子烧结(SPS), 可在 1600~1800℃ 直接反应并烧结致密 ZrB<sub>2</sub> 基陶瓷<sup>[17-18]</sup>。上海硅酸盐研究所通过硼热/碳热真空反应制备出低碳低氧易烧结 MB<sub>2</sub> 粉体, 添加 MC 后在 1900~2000℃ 热压和无压烧结 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷<sup>[19-22]</sup>; 增加 1650℃ 真空预烧, 可让 MC 助剂参与除氧反应; 其中 WC 除氧最彻底, 并净化热压陶瓷晶界以有效提升高温强度<sup>[23]</sup>; MC 还可无压助烧 ZrB<sub>2</sub>/HfB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷, 在 2200℃ 晶粒仍可控<sup>[24-25]</sup>。MSi<sub>2</sub> 助剂熔点较低(2040~2100℃), 可在 1850~1950℃ 实现 ZrB<sub>2</sub>/HfB<sub>2</sub> 复相陶瓷致密化, 但保持高温强度仅至 1200℃<sup>[26-27]</sup>; 其烧结行为类似于液相烧结, 出现新的固溶结构和较多晶界液相。

收稿日期: 2025-11-17。 修订日期: 2025-12-17。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52032002, 51532006, 50632070);

国家重点研发计划课题(2022YFB3707700)。

第一作者: 顾 辉(1963 ), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2025-11-17. Revised date: 2026-12-17.

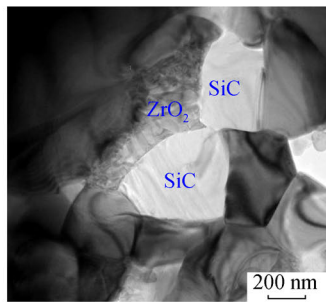
First author: GU Hui (1963-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: hui.gu@hpstar.ac.cn

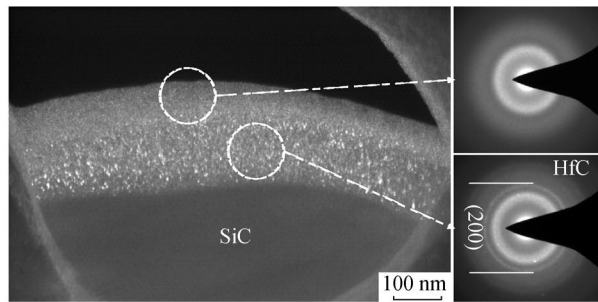
对 UHTC 微结构的定量研究也发现 MC 助烧复相陶瓷烧结过程中也会产生液相, 并参与  $MB_2-SiC$  陶瓷从反应、无压到热压烧结的各种致密化过程。

陶瓷的反应烧结过程中总会出现“过渡”液相: 随温度从  $1450^{\circ}C$  升至  $1800^{\circ}C$ , 反应热压  $ZrB_2-SiC-ZrC$  陶瓷实际烧结成了  $ZrB_2-SiC-ZrO_2$  复相陶瓷(图 1a), 烧结液相中含较多氧, 须调整复相反应路径<sup>[28]</sup>。而在 WC 除氧助烧的无压烧结  $HfB_2-SiC$  陶瓷中, 晶界处发现了硼碳基液相凝固后残留的含氧非晶相与纳米结构<sup>[29]</sup>;  $SiC$  次相表面也被较厚  $Hf-O-C$

非晶层所覆盖(图 1b), 表明氧含量变低的过渡液相难以促进致密化, 反而在后期  $SiC$  生长时产生了更多孔隙: WC 助剂中的碳未被除氧反应所消耗, 大多经液相转换成  $HfC$  相, W 也在液相辅助下协同固溶进入  $HfB_2$  与  $HfC$  两相, 而未生成所预期的  $WB_2$  相<sup>[24]</sup>。过渡液相应也参与了这 2 个极端案例之间的其它烧结及复相反应, 乃至主导了 UHTC 复相关系及微结构演化过程; 前期 UHTC 研究中复相设计、相图研究与微结构调控未能相互促进、实现协同发展, 对烧结液相的研究不足是其主要原因<sup>[11]</sup>。



(a) Secondary  $SiC$  and  $ZrO_2$  phases formed in the reactive hot-pressed  $ZrB_2-SiC-ZrC$  ceramics<sup>[28]</sup>



(b) Residual sintering melt of  $Hf-O-C$  on surface of  $SiC$  grains in the pressureless-sintered  $HfB_2-SiC-WC$  ceramics<sup>[29]</sup>

图 1 氧碳化物过渡熔体参与 UHTC 复相的形成  
Fig. 1 Transient oxy-carbide melts to dictate the sintering of multiphase UHTC

本文将以  $ZrB_2$  基复相 UHTC 为主线, 探讨与展示 MC 助烧所产生的高黏滞度过渡液相, 即烧结熔体如何主导复相多级固溶规律, 以及多尺度复相微结构的生长与调控原理<sup>[12]</sup>。首先将简单描述复相微结构的定量化表征方法, 包含固溶与微结构协同分析、复相跨尺度定量表征; 其次, 以热压  $ZrB_2-SiC-MC$  陶瓷为典型案例, 逐步发现固溶主导的“核-周”结构、多种复相反应以及硼碳基液相的多级调控作用, 并推广为针对高温高黏滞度液相主导致密的“两步法”复相烧结模式; 再次, 展示 MC 助剂如何协同调控与发展更多的复相固溶关系, 厘清复相微结构多尺度调控的不同路径。最后一节将探讨硼碳基烧结熔体对其它 UHTC 体系的调控作用<sup>[14]</sup>, 与高熵(单相)陶瓷对比展望未来 UHTC 材料研究与发展前景。

### 1 复相陶瓷微结构的定量表征

高性能结构陶瓷尤指高温工程陶瓷, 大多仅涉及单相或主相微结构的调控与设计研究, 其定量分析也仅限晶粒尺度的统计平均。掺杂物助烧可促进陶瓷相异常生长, 时常须依据双晶型来统计晶粒的尺度及分布, 配合助剂在晶界的偏析以研究微结构调控规律及机理<sup>[30-31]</sup>。液相参与微结构调控的烧结

热力学原理如典型二元金属相图所展示(图 2)<sup>[32]</sup>: 液相烧结(LPS)需较为充足的助剂(B 相), 但易在晶界留下较多第二相, 且提高烧结温度则易造成液相挥发及陶瓷晶粒粗大; 黏性烧结(VFS)也需要较多助剂, 在无压力辅助时, 高熔点液相(高黏滞度熔体)才能实现致密化并同时抑制晶粒生长。在烧结温度较低时, VSF 等效于过渡液相烧结(TLPS)模式, 但

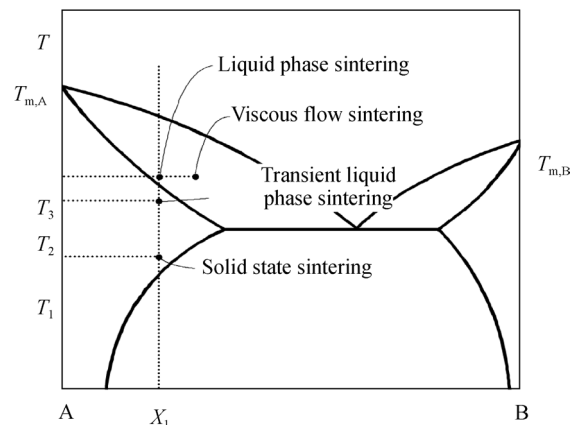


图 2 二元相图可描述烧结助剂 B 在不同温度下主导的多种液相特征, 以对应不同的陶瓷烧结模式<sup>[32]</sup>  
Fig. 2 Binary phase-diagram for B as the sintering aid to control the performance of sintering liquid-phase in different sintering modes and temperatures<sup>[32]</sup>

助剂 B 相须合金化即固溶进入陶瓷相；而固相烧结 (SSS) 也需辅以少量助剂以增加晶界扩散及陶瓷相的本征烧结活性，通常还需借助热压 (HP)、放电等离子烧结 (SPS)、闪烧 (FS) 等外场辅助模式以加快烧结致密化过程。

陶瓷烧结大多在晶界处残留杂相和少量非晶相，助剂较多时总是成为第二相，且其在晶界的偏析行为参与了陶瓷微结构的调控。最典型的氮化硅陶瓷烧结及其相变微结构增韧，氧化物助剂不但产生液相还大都固溶进入主相，形成 SiAlON 陶瓷及复相 (部分相变) 微结构。经烧结液相主导致密的陶瓷更易形成复相微结构；上硅所郭景坤先生曾提出“高性能陶瓷就是复相陶瓷”，也反映了“陶瓷烧结必需液相参与”这一更具普遍性的烧结机理。

氮化硅陶瓷增韧不仅归功于双晶型微结构及相变产生的长棒晶，更源于所有晶界上热稳定的非晶纳米层，二者协同可更好抑制微裂纹扩展<sup>[33]</sup>。对氧化物助剂在复相/相变微结构中再分布的定量分析，发现其氧氮基过渡液相可同时调控相变率及固溶关系<sup>[34-37]</sup>。氧化物被固溶后，残留液相的黏滞度增高，除晶界非晶层外还在复相微结构中留下硅酸盐杂相及氧氮基非晶相，从而协同调节并优化其力、电和

热等性能。甚至对 MoAlB 层状陶瓷微结构的定量分析中还发现，硼氧基过渡液相可主导层状结构与复相关系的协同演变：不但还原出层状结构的模板反应规律，其充足的含氧液相对层错等层状缺陷也可同步实现调控，并在全程反应的终点还原出金属液相<sup>[38]</sup>。

因此，复相微结构的定量表征研究，首先需要综合晶界相的识别、相比例及复相固溶量的测定，结合多尺度微结构的统计分析，再以过渡液相成分为关键抓手，推演出复相与微结构间协同演化的全过程。

不同 UHTC 体系均烧结成为复相微结构，其定量研究始于 1600~1800℃ 反应烧结 RHP/ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC 陶瓷<sup>[39]</sup>。针对其多相反应产生的复相微结构开展了定量及多尺度协同分析，发现富氧的硼碳基液相主导了反应及致密化过程，SiC 抑制了 ZrC 相并使残留液相转变为 ZrO<sub>2</sub> 次相 (图 1a)：在 1450℃ 较低反应温度下，富氧碳基液相中先析出了 SiC 纳米晶；当过渡液相含氧量很低时成为 SiC 基熔体，SiC 次相生长可超越 ZrB<sub>2</sub> 主相，残余氧与 Zr 结合可再析出 ZrO<sub>2</sub> 纳米相；金属 Zr 的熔点低于 Si，800~1400℃ 较低温下反应烧结的过渡液相中 Si 的含量不足，难以抑制 ZrC 与 ZrB<sub>2</sub> 的复相反应竞争 (图 3)。

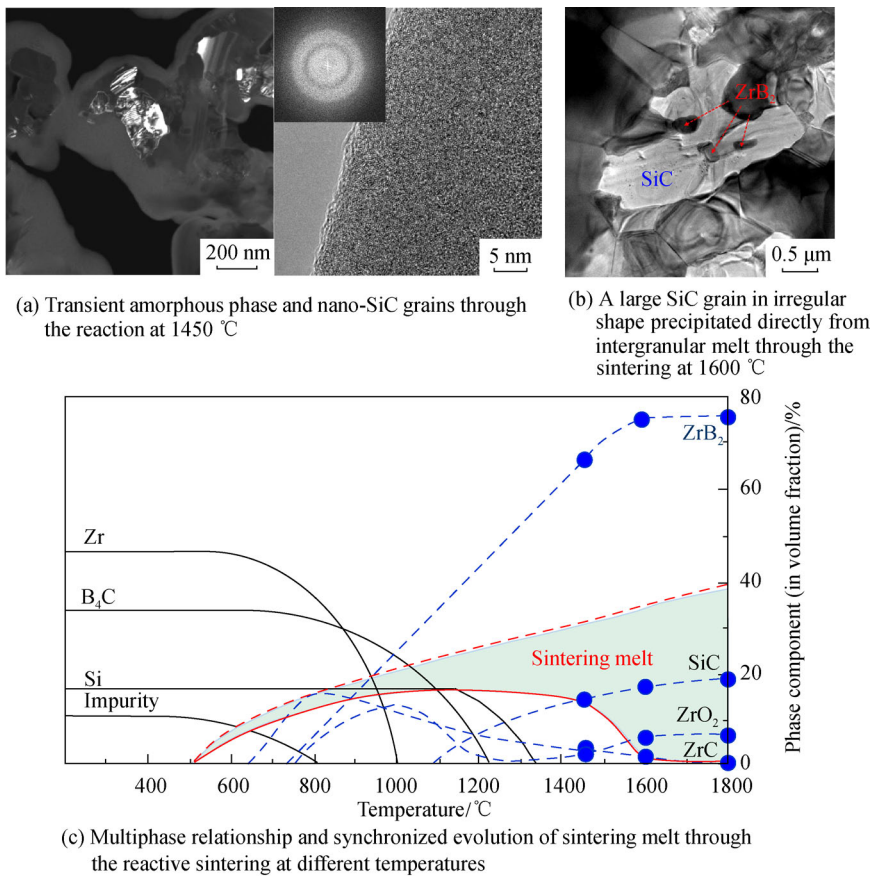


图 3 反应热压 ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC 陶瓷微结构中烧结熔体演变<sup>[39]</sup>  
 Fig. 3 Evolution of sintering melt in the reactive-hot-pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC ceramics<sup>[39]</sup>

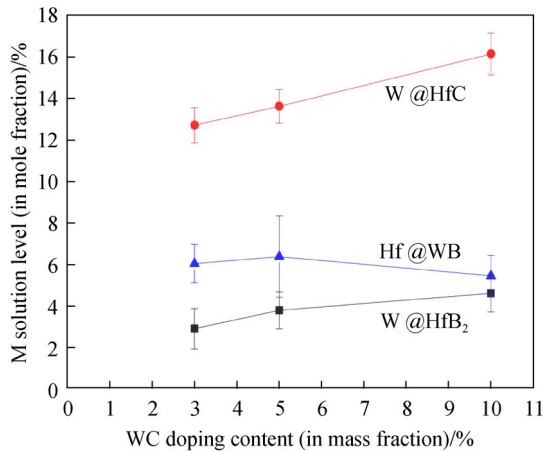


图4 2200 °C无压烧结 HfB<sub>2</sub>-SiC-WC 陶瓷的复相固溶演变规律

Fig. 4 Evolution of mutual-solutions in multiphase relations for HfB<sub>2</sub>-SiC-WC ceramics pressureless-sintered at 2200 °C

来自球磨及初始粉体表面的氧杂质促成了最早的硼碳基液相并将致密温度降低到 1600 °C，但富氧的过渡液相黏滞度过高，仍需热压辅助才得以实现完全致密<sup>[28]</sup>；烧结后期，碳氧基液相中逐级析出 SiC、ZrO<sub>2</sub> 次相后，在晶界仍残留不少 SiO<sub>2</sub> 及硅酸盐玻璃相，未能发挥出低温烧结致密对提升 UHTC 性能的作用<sup>[39]</sup>。

采用除氧效果最明显的 WC 助剂，HfB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷可在 2200 °C 实现无压烧结致密，但其复相微结构有来自球磨介质的额外 SiC 次相，碳硼基过渡液相仍在晶界残留氧碳基非晶(图 1b)。WC 助剂主要贡献在于促进形成硼碳基烧液相即高黏滞度熔体，并经液相交换反应成 HfC 晶界相，钨则在 HfB<sub>2</sub> 主相和 HfC 次相中形成协同性固溶关系<sup>[24]</sup>。随 WC 含量增加，这一主次相固溶不对等的复相固溶反应发展成为 HfB<sub>2</sub>-HfC-WB 三元复相交换反应，反映出富碳烧液相主导了协同固溶与复相演变的不同阶段(图 4)：低 WC 助烧时 HfB<sub>2</sub>-SiC 复相微结构中仅残存比气孔率还低的 HfC 晶界相，太少的过渡液相难以促进烧结致密化；适度的 WC 可产生充足的硼碳基过渡液相，主导 HfB<sub>2</sub>-HfC 复相协同固溶关系，WB 也作为晶界相出现；过量 WC 掺杂改变了过渡液相成分，并以 HfB<sub>2</sub>-WB 复相关系主导三元复相交换反应及多级协同固溶关系，两硼化物相中 M 固溶度相互趋近，而 HfC 次相比比例、W 固溶度均随 WC 助剂含量增加而上升，进而形成稳定的三元复相 UHTC。本文将针对 ZrB<sub>2</sub> 基、TiB<sub>2</sub>-TiC 复相陶瓷，深入研究其复相固溶微结构，以揭示 UHTC 中新型复相关系和多级固溶的协同演化规律。

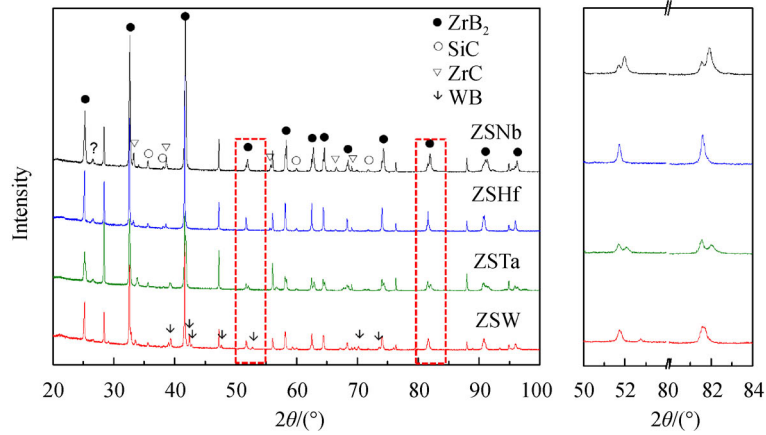
## 2 核-周结构与过渡液相调控“两步”烧结

熔点较低、相结构与主相类似的二硅化物 MSi<sub>2</sub> 助剂，常在 ZrB<sub>2</sub> 基 UHTC 中形成 M 固溶不均匀的固溶分相微结构<sup>[26-27]</sup>。与无压烧结 HfB<sub>2</sub>-SiC 复相陶瓷相似，热压 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷中的各种 MC 助剂通过过渡液相交换反应均转化为 ZrC 次相，同时也在主相中形成具有两级 M 固溶的新型固溶微结构，称之为“核-周”结构，即内部的晶核无 M 固溶或固溶度很低、外围的晶周含有较高的 M 固溶度，并且在不同的 ZrB<sub>2</sub> 晶粒中高、低固溶度都基本均匀<sup>[40]</sup>。在热压 TiB<sub>2</sub>-TiC 陶瓷中，WC 助剂在 TiC 次相中也形成两级 W 固溶的核-周结构<sup>[41]</sup>。硼碳基过渡液相在复相烧结中对主相微结构也进行了两阶段的液相调节，亦即一种双固溶度调控的两步“烧结”控制机制。

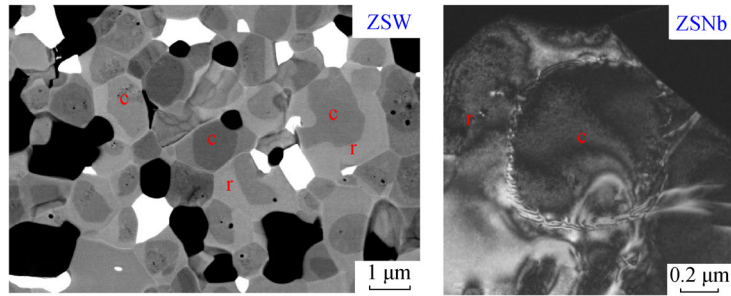
在热压 ZrB<sub>2</sub>-SiC-MC 复相陶瓷(简称 ZSM, M=Nb, Hf, Ta, W)中，4 种助剂 MC 均导致主相中形成两级 M 固溶的核-周结构，并在反应生成的 ZrC 次相中均形成第三级 M 固溶度<sup>[40]</sup>。如图 5 所示，X 射线衍射(XRD)可探测出 ZSNb 和 ZSTa 陶瓷主相双固溶度产生的晶格参数差异；而扫描电子显微镜(SEM)能直观呈现重元素在晶核与晶周的固溶度变化；Nb 与 Zr 原子序数很接近，ZSNb 的核-周结构只能用透射电子显微镜(TEM)观察、双固溶度用能量色散谱仪(EDS)探测，还发现核/周界面晶格变化产生的失配位错。这种普遍性的核-周结构及对应的双固溶度，可作为 ZrB<sub>2</sub> 主相的固溶分相结构，依据 Vigard's 定律可进行 XRD 精修，既拟合出分相结构的两级固溶度，还能测量晶核、晶周分相的体积比；固溶分相之比也能用 SEM 测量，而双固溶度则可用 EDS 测定。W 比 Zr 的原子半径更小，其固溶对 ZrB<sub>2</sub> 晶格影响较弱，但 XRD 精修仍拟合出其晶核固溶度为 1.0%(摩尔分数，下同)、核周固溶度为 2.0%，而 TEM 更准确地测定 W 的固溶度分别为 0%和 3.0%±0.2%。Hf 在 ZrB<sub>2</sub> 中可无限固溶，XRD 未能探测到 ZSHf 主相中的双固溶度，而 TEM/SEM 中 EDS 均测量出 Hf 在分相结构中的固溶度各为 0.9%/4.4%和 7.8%/8.6%，且 SEM 测得晶核分相比例仅为 14%(体积分数)<sup>[40]</sup>。TEM 发现 ZSTa 晶核内并无 Ta 固溶，但 XRD 拟合固溶度为 1.4%，2 种方法测定的晶周固溶度分别为 11.7%和 12.8%，仅相差约 1%。3 种方法均测量到 M 在新生成的 ZrC 次相中具有更高的固溶度，其中 TEM-EDS 测量结果最为精准：W 在次相中固溶度高达 21%，是其在

ZrB<sub>2</sub> 晶周中固溶度的 7 倍；Hf、Ta 在次相中固溶度是其在晶周的 2~4 倍，高达 19%和 44%；仅有 Nb 在次相与晶周固溶度相同，均为 12%。非同族的过渡金属在 ZrB<sub>2</sub>-ZrC 复相间都产生了三级固溶度，反

映出硼碳基过渡液相(即烧结熔体)对复相微结构的调控可分为 3 个特征阶段。以 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、Mo<sub>2</sub>C 为助剂无压烧结 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷，也产生主次相间的复合式交换固溶关系<sup>[42]</sup>。



(a) Two sets of XRD reflections from the primary ZrB<sub>2</sub> phase in ZSM



(b) Core-rim structures in all ZrB<sub>2</sub> grains of ZSM

(c) Misfit dislocation networks at a core/rim boundary

图 5 热压 ZrB<sub>2</sub>-SiC-MC 陶瓷(ZSM, M=Nb、Hf、Ta、W)中的固溶分相即核-周结构<sup>[40]</sup>

Fig. 5 Core-rim structures by solid-solution phase-separation in the hot-pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC-MC ceramics (ZSM, M=Nb、Hf、Ta、W)<sup>[40]</sup>

与硅基陶瓷相变微结构的液相烧结过程相似，核-周结构及协同的双固溶度经历了“溶解-再析出”过程<sup>[36, 43]</sup>，即由硼碳基液相主导的两步烧结过程<sup>[40]</sup>。烧结初始液相来自于 MC 粉体及主相表面氧化层，即早期液相为氧碳基，与低温反应烧结中的液相相近<sup>[28]</sup>；主相晶核源于 ZrB<sub>2</sub> 粉体，烧结前期被部分溶解进入液相，亦即熔融形成硼碳基熔体。粒径足够小的陶瓷粉可被完全溶解或熔化，较大的粉体难以完全溶解而存留为分相结构中的晶核；M 只能以固相扩散模式进入晶核，其迁移速率很慢导致固溶度很低，甚至 Ta 和 W 在 ZrB<sub>2</sub> 晶核中无法固溶。M 在晶周的固溶度都很高，不可能在 ZrB<sub>2</sub> 晶粒生长结束后通过晶界固相扩散形成，而只能借助过渡液相中的高浓度 M，在晶核上外延析出高固溶度的晶周结构，即在熔体“再析出”阶段产生主相的核-周分相结构。核、周间界面形态通常接近固-液界面平衡的形

态；M 的两级固溶度在界面处发生跃变，其宽度不超过 1 nm<sup>[40]</sup>，表明在“溶解”和“再析出”阶段间必有一转折点，即晶核与过渡液相有一短暂平衡阶段，此时过渡液相体量最高，但对不同主相晶粒而言，该阶段并非同步发生，而是受制于晶粒周边烧结熔体何时同步达到热平衡与化学平衡<sup>[40, 43]</sup>。

与不同晶核相互平衡的局部液相其成份相同、溶质 M 的浓度相近，从而在“再析出”过程中随晶周外延生长所引入 M 的固溶度也很相近并保持均匀，即烧结第二阶段晶周分相以“稳态”固溶模式发展微结构。随着晶周生长结束进入烧结致密的最后阶段，硼碳基熔体回归初期的氧碳基过渡液相，其 M 浓度也有所降低但仍高于烧结起始的最高浓度，从而析出固溶度更高的 ZrC 次相；最终复相微结构中仅残余流动性更好的氧基熔体或液相填充多相晶界，尤其是第二相 SiC 的存在使得较多的硅酸盐熔体残

留。因此, MC 助剂并非主要在中低温预烧阶段除氧, 更关键的作用是在烧结早期促进  $ZrB_2$  主相溶解以形成充足的硼碳基烧结熔体, 在烧结中期参与主相的固溶微结构的构筑, 并在烧结后期转化为  $ZrC$  次相或硅酸盐熔体, 从而通过液相/熔体的多级复合式反应, 促进复相固溶微结构的形成并实现材料致密化。

因此, 复相 UHTC 热压烧结的本质是“两步”的液相烧结, 高黏滞度熔体的“缓慢”反应导致了三阶段调控: 即陶瓷复相的竞争与多级固溶微结构的生长, 逐步实现固溶分相结构、复相反应或“相变”; 甚至固溶分相亦即“固溶反应”或“固溶相变”, 而最后的二次“固溶反应”析出  $ZrC$  新相, 形成复相间具有三级固溶度的复合固溶结构。纳米氧化物陶瓷的先高温后低温“两步”烧结法, 关键是加速粉体表面“液相”的本征烧结活性, 以尽快实现致密化并同时抑制陶瓷晶粒长大, 避免了低熔点助剂常带来的过多烧结液相; 而这种几乎是单一阶段的快速烧结难以有效调控复相微结构, 更难实现固溶微结构的精准调控。复相 UHTC 很早开始采用先低后高的两步烧结法<sup>[44]</sup>, 其新增低于主烧结温度  $200\sim 400^\circ\text{C}$  的预烧阶段使助剂更早形成高黏滞度的烧结熔体, 从而逐级调控复相反应、晶粒生长及固溶行为, 获得充分致密复相微结构。这也是将单相陶瓷“升温/外场-生长-致密”的常规烧结三位一体进程, 分解成为复相烧结“2+1”三阶段, 即“溶解→再析出→致密”的复相演变过程, 以精准调控多层次复相微结构及其协同固溶关系。图 6a 给出了等温两步法烧结形成核-周结构的固溶分相热力学规律。

硅基陶瓷烧结也都经历包含溶解/再析出的等温“两步法”(即三阶段液相烧结), 其核-周固溶分相结构还与相变微结构共存, 形成“复合式”的固溶+相变微结构<sup>[36, 45-46]</sup>。其氧氮基烧结熔体协同调控的结构相变和  $AlN$  助剂/杂质的双固溶度, 还产生更为丰富的硅酸盐次相, 即后期的熔体转化为多种含氮量递减的中间相以填充晶粒生长留下的孔隙; 烧结后高黏滞度的氧氮基熔体常残留为硅酸盐玻璃相, 但经长时间二次退火可被彻底晶化, 甚至包括晶界约  $1\text{ nm}$  厚的非晶层<sup>[43]</sup>。不但相变结构与固溶分相形成了相互交错的复相固溶微结构, 分相界面还有约  $20\text{ nm}$  厚的相界“过渡层”并富集氮化物或氧化物烧结助剂, 表明其分相中的固-液平衡并不与 UHTC 固溶分相界面那样“跃变”, 但更为复杂<sup>[45]</sup>。 $SiC$  的固溶分相发生在三阶段烧结的前半期, 而结

构相变发生在固溶微结构发展之后即致密阶段, 甚至降温的初期, 因此微结构、相变结构、固溶分相结构均能协同调控, 可对强度、韧性、蠕变、透光/透波等性能全面调节。与硅基陶瓷相比, UHTC 复相陶瓷的硼碳基烧结熔体还须在烧结后期进一步调控氧碳基熔体, 其残留的硅酸盐等非晶相在低温对微结构增强贡献不大, 在高温其流动性较高, 更易在微结构中产生较多的气孔。

### 3 多级固溶反应调控复相微结构

等温“两步”三阶段烧结形成的 UHTC 复相及三级固溶微结构, 其主/次相界面、固溶分相结构都能储存残余应变能以增强材料力学性能, 而核周结构的晶格失配也常产生位错, 从而为复相陶瓷性能带来提升和优化的空间。固溶微结构相似的热压  $ZrB_2-SiC-ZrC$ (ZSM) 陶瓷, 其主相晶粒都发现位错, 但分布、类型不尽相同, 复相陶瓷在高、低温下强度也大相径庭<sup>[40]</sup>。ZSHf、ZSNb 室温强度达  $1000\text{ MPa}$ , 而 ZSTa 强度降至  $800\text{ MPa}$ , ZSW 甚至接近  $400\text{ MPa}$ , 这与 ZSW 晶周固溶度远低于其它 ZSM 有关; 高价态、重金属助烧使得晶周分相比例偏低, 并使其在  $ZrC$  次相固溶度升高。然而在  $1000^\circ\text{C}$  以上的高温区域, 材料的强度变化趋势则与室温相反: ZSW 强度不断升高, 在  $1300\sim 1600^\circ\text{C}$  范围仍保持在  $700\text{ MPa}$  左右, 而 ZSNb 强度持续下降至  $400\text{ MPa}$ ; 采用重金属碳化物助烧的 ZSHf、ZSTa 则在  $1000^\circ\text{C}$  以上才开始软化, 而后者在高温区的强度也缓慢下降并持平于  $500\text{ MPa}$ 。位错的分布和密度、次相/晶界相的含量与尺度, 尤其是主相的分相比例及固溶度(图 6a), 都会对复相微结构的调控产生影响, 而这些微结构因素是 UHTC 设计与整体性能进一步提升和优化的关键。

不采用  $SiC$  可消除 UHTC 微结构中的硅酸盐晶界相及玻璃相, 但需更多 MC 作为次相, 降低硼碳基共晶相熔点以促进 UHTC 烧结。 $1500^\circ\text{C}$  热压烧结的  $TiB_2-TiC$  陶瓷复相微结构中, 少量源自球磨的 WC 助剂在  $TiC$  次相晶粒中形成 2 种固溶分相及核-周结构(图 7)<sup>[41]</sup>。高能球磨使主次相粉体纳米化以加快烧结, 同时经此合金化(可看做“预烧”反应)产生  $Ti_{0.8}W_{0.2}C$  纳米相, 并由此生成 2 种晶核固溶度相反的核-周固溶结构, 即晶核无固溶或更高固溶, 而晶周分相的固溶适中并且都相同, 也成为碳基液相调控下的  $TiC$ “本征”固溶度。高黏滞度碳基熔体中还包含预烧留下的“高熵”MC 纳米相,  $1500^\circ\text{C}$  烧结时

造成流动性不足即活性偏低，并在 TiC 晶粒内留下大量更细小的纳米孔；提升烧结温度至 1600℃或在 2000℃二次烧结，都能使材料充分致密化，并实现微结构的高强及高硬度<sup>[41]</sup>。接近共晶复相成分 UHTC 中的碳基烧结熔体只能在烧结较后期通过调

控其固溶微结构，这可能与少量 WC 难以参与由过渡液相主导的二次相复合固溶反应有关。因此研究同一 MC 作为次相及烧结助剂来调控 ZrB<sub>2</sub> 基 UHTC 微结构调控，成为理解复相固溶微结构研究的关键。

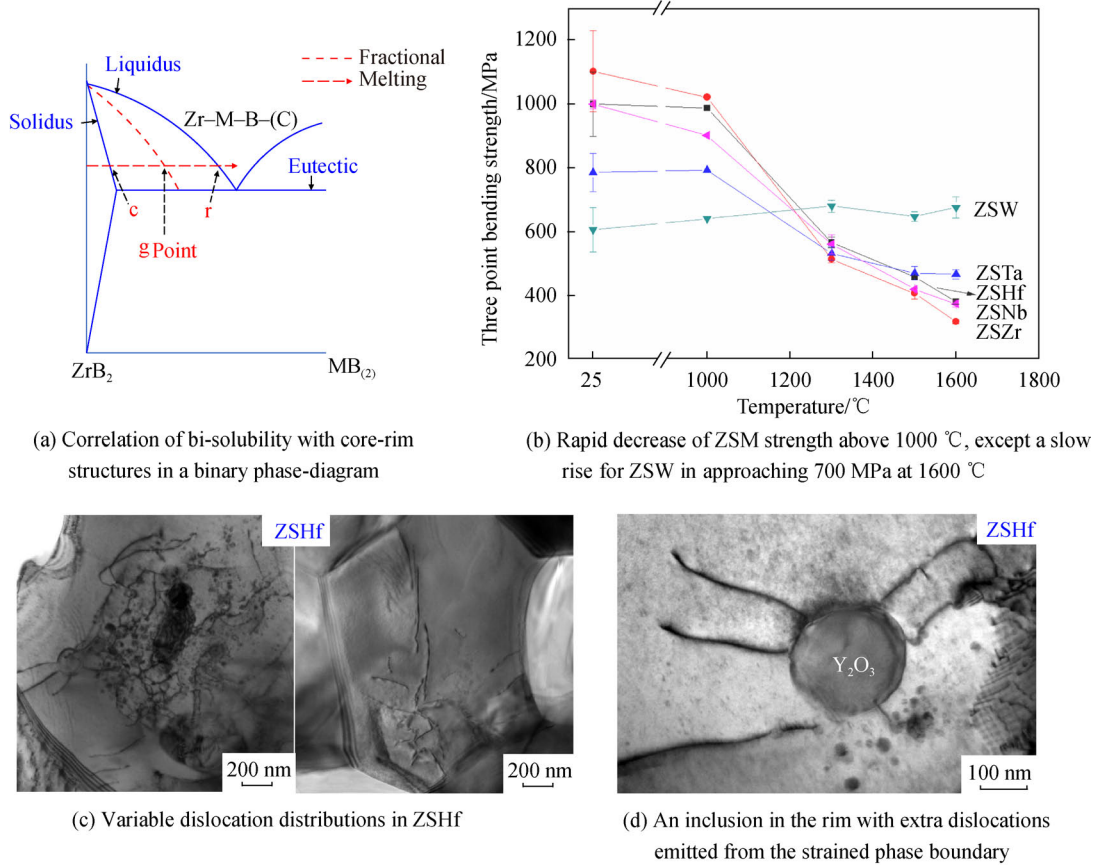


图 6 ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC 复相陶瓷(ZSM)的多层级固溶微结构与性能关系<sup>[40]</sup>

Fig. 6 Multi-levelled relationship of solid-solutions, multiphase microstructures and properties for ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC ceramics (ZSM)<sup>[40]</sup>

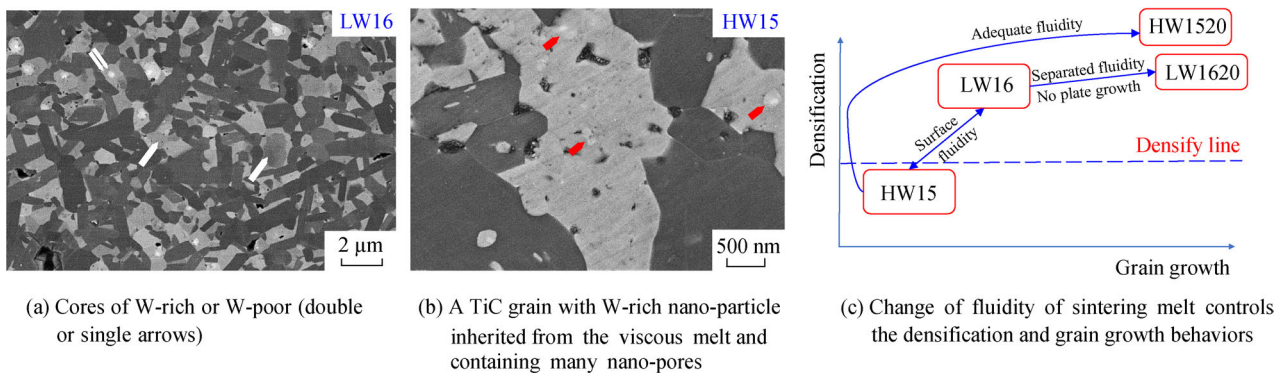


图 7 热压 TiB<sub>2</sub>-TiC 陶瓷 TiC 相中出现 2 种核-周结构<sup>[41]</sup>

Fig. 7 Emerging of two core-rim structures in TiC grains from the hot-pressed TiB<sub>2</sub>-TiC ceramics<sup>[41]</sup>

2017 年欧洲研究者报导了在 1930℃热压烧结 ZrB<sub>2</sub> 陶瓷，其在 1800℃的强度高达 836 MPa，2100℃仍有 660 MPa；其 5%(体积分数) WC 助剂超过 SiC

助剂的 3%(体积分数)，既主导烧结、也形成了核-周(其称“核-壳”)结构<sup>[47]</sup>。其优异的高温行为也应来自核-周界面所产生的二维位错网络对晶粒生长的

控制, 还加上 WB 和碳杂相、 $ZrO_2$  次相及所包裹 W 颗粒等综合增强效应。高温强度与之相近的 ZSW 陶瓷中 ZrC 相全转化自 WC 助剂(图 6b), 而高/低温强度与之大相径庭的 ZSNb、ZSHf 虽“反应”生成与 ZSW 相同的  $ZrB_2$ -SiC-ZrC 复相陶瓷, 但其核-周结构及其所关联的位错分布、密度也各不相同(图 6c 和图 6d)<sup>[40]</sup>。因此不同过渡金属的三级固溶及其分相、复相结构, 才是在 UHTC 性能上产生巨大差异的主导因素, 尤其相对较小的  $W^{6+}$  高温下在晶界、分相界面都更易扩散; ZSW 中主次相固溶差最大, 其晶核固溶度相对其它 ZSM 最低。邹冀等<sup>[15]</sup>仅用 WC 助剂热压烧结  $ZrB_2$  陶瓷: 1% (体积分数) WC 助剂在 2000 °C 即可使  $ZrB_2$  陶瓷致密, 而 5% WC 在 1900~1950 °C 也未能让  $ZrB_2$  充分致密。ZW1(添加 1% WC 的  $ZrB_2$  陶瓷)中很少的烧结液相即已促进固溶分相形成核-周结构, 还有少量 ZrC 晶界相; 助剂含量逐步增至 20% 时,  $ZrB_2$  主相中固溶分相持续发生, 但其晶粒尺度从 ZW1 的 2.6  $\mu m$  降低至 ZW20 的 0.9  $\mu m$ (图 8)。ZW5 中 ZrC 与 WB 次相竞争, 两相体量也明显超过助剂, 反映硼碳基液相在烧结全过程的主导作用。ZW10 中 WB 开始与主相竞争, 但气孔率也增加到 3%(体积分数), 反映双硼化物相烧结时液相流动性有所不足; 而在 ZW20 中

次相体量高达 30%(体积分数), 形成三元复相陶瓷。随 WC 助剂的增加,  $ZrB_2$  陶瓷从单相(Monolithic)发展到主次相的双相(Dual-phase)微结构、再到多相(Multiphase)微结构, 其主相固溶分相的核-周结构保持不变, 但次相、晶界相及分相结构带来的位错网络均发生很大变化, 这些新颖的复相微结构将给 UHTC 全温区服役带来更好的性能设计和更大的优化空间<sup>[15]</sup>。

熔点更低的  $MSi_2$  助剂在 UHTC 烧结中形成硅基过渡液相<sup>[26-27]</sup>, 可更好调控  $ZrB_2$  微结构: 1800 °C 反应热压  $ZrB_2$ - $MoSi_2$  陶瓷的主次相比比例与预期几乎相同, 且  $ZrO_2$  晶界相仅为  $MoSi_2$  体量的十分之一,  $MoB$  杂相再低 1 个量级。额外增加的 1500 °C 预烧原本为除氧, 但残余  $ZrO_2$  随  $MoSi_2$  助烧剂而增加, 显示除氧效果不如 MC(尤其 WC);  $ZrB_2$  主相中仍有 Mo 固溶, 其固溶分相行为特殊, 在较小晶粒中形成三重核-周结构: 晶核与外围晶周均无固溶, 二者之间存在一个 Mo 固溶带(图 9a)。这一复合式核-周结构, 经先低后高两步反应烧结由硅基液相调控而成: 预烧阶段先反应形成无固溶  $ZrB_2$  晶核, 较低温下较少的硼硅基液相可在晶核上外延生长出含 Mo 固溶的晶周; 高温烧结阶段不但过渡液相增加, 其温度较接近于  $MoSi_2$  熔点, 主导了 M 不发生交换固

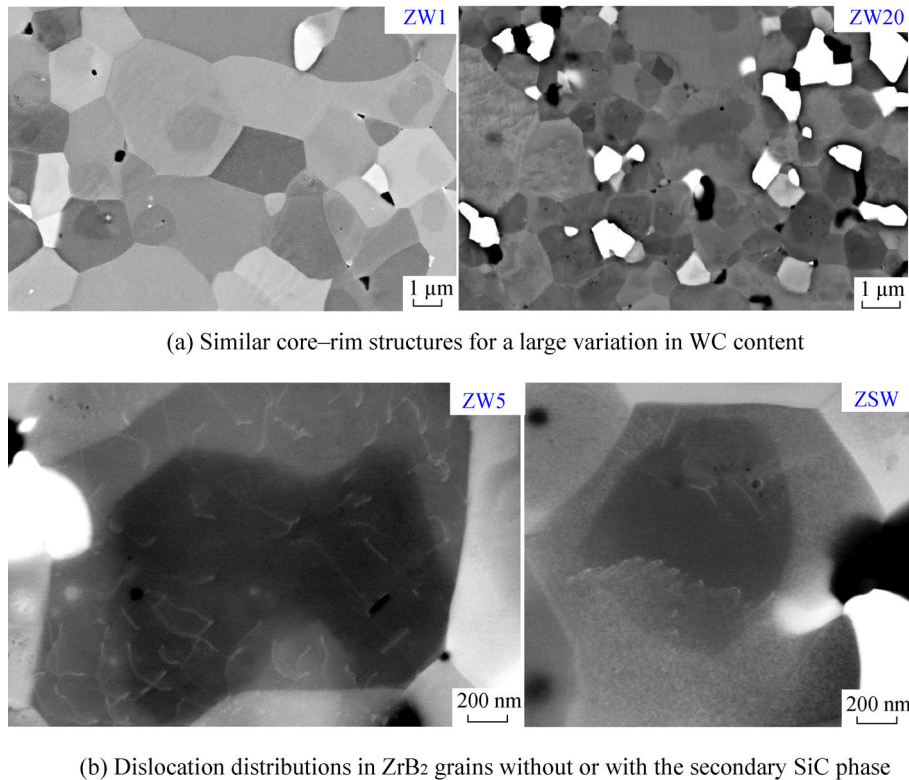


图 8 热压  $ZrB_2$ -WC 陶瓷(ZW)的复相固溶微结构  
Fig. 8 Solid-solution dictated multiphase microstructure of  $ZrB_2$ -WC ceramics (ZW)

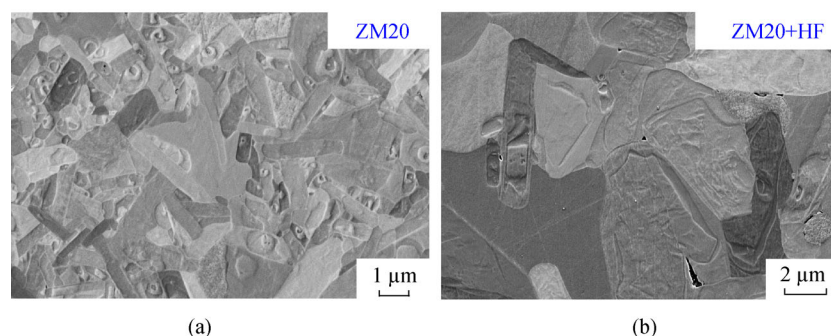


图 9 1500/1800℃两步反应烧结  $ZrB_2-MoSi_2$  陶瓷主相的三重核-周结构(ZM20); 经高温热锻下的二次塑性形变, Mo 固溶微结构伴随  $ZrB_2$  晶粒生长的进一步演变(ZM20+HF)

Fig. 9 Two-step (1500/1800℃) reactive hot-pressing of  $ZrB_2-MoSi_2$  ceramics creates triple core-rim structures (ZM20), which evolves further into complex solid-solution microstructures under viscous or plastic deformation by hot-forging (ZM20+HF)

溶的  $ZrB_2/MoSi_2$  复合反应, 已有核-周结构的  $ZrB_2$  晶粒可在析出次相的同时二次生长无固溶的晶周。生长得更宽、更长的主相晶粒也含 Mo, 但比低温固溶带的固溶度更低且相对更为均匀, 反映出硼硅基烧结熔体有至少 2 种协同生长与固溶的路径或模式(图 7c), 因此在烧结温度下锻压热处理时, 三重核-周结构及其变迁还可用来“记录”UHTC 复相微结构热锻过程中的塑性形变及协同生长(图 9b)。 $ZrB_2-20MoSi_2$  陶瓷可在 1800℃无压烧结、 $ZrB_2-15TaSi_2$  陶瓷在 1850℃热压致密, 也都能无预烧一步烧结出核-周结构、且晶周固溶度较高<sup>[26-27]</sup>; 后者陶瓷开始收缩的温度为 1580℃, 比前者低了 270℃, 反映硼硅基烧结液相在热压反应的升温过程中提早出现, 也比  $HfB_2-15TaSi_2$  陶瓷热压烧结中开始收缩温度低了 170℃<sup>[27]</sup>, 同时说明硼硅基液相经两步不等温烧结更易产生复杂、复合式的固溶微结构。相较 SiC 次相,  $MSi_2$  更易助烧及调控复相微结构; 相较 MC 助剂,  $MSi_2$  熔点偏低, 更易在高温下软化, 这使 UHTC 复相陶瓷的高温强度更易衰减、损失。

## 4 总结与展望

### 4.1 $M^I B_2-M^{II} C$ 复相固溶微结构的可控烧结与协同调制

$MB_2$ 、MC 单相陶瓷均难以通过一步烧结实现致密化, 只有结合二者在 1500~2000℃间的碳热、硼热反应产生充分的硼碳基复合液相, 再改变温度以调制烧结过程中的高黏滞度熔体成分, 不但能在这一中高温区实现 UHTC 烧结致密, 还能在主相内、主次相间形成多级固溶微结构。先低后高的两步热压烧结可调控陶瓷主相的固溶分相即核周结构, 在不同阶段调制主次相间的固溶交换反应, 即协同调控复相关系及固溶微结构, 有望更好实现高温强化。

复相、固溶分相等异质界面在不同的尺度产生丰富的应变微结构, 尤其固溶分相界面还可引发各种类型、不同密度的位错网络以精细调节共格界面的应变分布, 给常温或高温性能的进一步调控都增加了优化空间。目前, 对复相/分相界面与晶界协同、以及对位错调制的跨尺度复相微结构调控研究已初见端倪, 还须针对硼碳基烧结熔体在更高烧结温度、更多烧结制度下的演变规律展开系统研究, 发展复相陶瓷的烧结制度设计与固溶微结构的本构调控关系, 并拓展到主次相更“平等”、更复杂、交换固溶度相差更大的 UHTC 复相微结构, 全面设计和提升 UHTC 高低温综合服役性能。

### 4.2 多层级共格高温强化 vs. 多元硬化

相比多组元即“高熵化”的  $MB_2$  单相陶瓷, “赝二元”复相  $M^I B_2-M^{II} C$  有着固溶微结构的可设计优势和进一步优化其高温强度的发展空间。多元 M 在单一晶格点位上增加的构型熵及“微观”尺度应变的增加, 既能提高材料的高温稳定性、提升陶瓷硬度并降低热导率, 还可使其在超高温、热冲击、中子辐照等极端条件下更好、更耐久服役<sup>[8,48-49]</sup>。构型熵可与空位、点缺陷及固溶等化学缺陷相互作用以调控其介电或电导性, 实现电磁波宽频吸收<sup>[50]</sup>; 这一电化学增益还使得高熵  $MB_2$ 、 $MB$  陶瓷可经 SPS 等热压快速烧结, 实现超硬及超不可压缩性<sup>[51-54]</sup>;  $B_4C$  助烧 SPS 可有效提升高熵  $MB_2$  陶瓷的高温强度, 但在晶界残留较多的氧化物<sup>[55]</sup>。高熵陶瓷烧结中产生的助烧熔体偏少、黏滞度更高, 很难通过晶界液相调控以实现其微结构增强; 多元 M 在陶瓷相中产生无序涨落性晶格畸变以贡献于硬度、熔点的提升, 很难产生固溶不均匀所带来的亚晶粒尺度应变场、以及固溶分相界面拓展出的位错网络, 难以协同调控微结构实现强化。复相 UHTC 中二元 M 及

更高固溶度,既增加混合焓也提高构型熵,其多级固溶度及共格关系可在复相微结构中保留更多应变结构以增强<sup>[29,40]</sup>,其固溶跃变界面与空位结构、固溶化学势作用产生各种位错网络分布(图 8),也将成为研究固溶微结构调控、多尺度增强机理新的抓手及关键问题。

### 4.3 多层次固溶复相设计 vs. 多尺度复合结构设计

三元(中熵)MB<sub>2</sub>陶瓷经热压烧结形成双 MB<sub>2</sub>相陶瓷<sup>[56]</sup>,其硼基过渡液相不但主导了两相三元间的复合式固溶关系,还在 ZrB<sub>2</sub>、TiB<sub>2</sub> 主次相晶粒内都发展出核-周分相结构及与之相关联的位错网络;这一复合式固溶即“同相异质”多尺度微结构,亦能协助 UHTC 实现超硬性。高熵 MB<sub>2</sub> 可与 TiC、B<sub>4</sub>C 基体 SPS 烧结成高熵复相 UHTC 或复合材料,高熵主相或增强相经硼碳基液相调控也出现核周式固溶分相微结构,不仅实现超硬还有所增韧,两相比比例接近时增强效应也最显著<sup>[57–58]</sup>。熔点更高的高熵 MC 陶瓷,其结构对称性高、缺陷易形成,抗辐照性能优异<sup>[19,59–60]</sup>;但在二元、四元 MC 陶瓷中均能自发形成类似调幅分解结构的不均匀固溶结构<sup>[61,62]</sup>,反映碳基烧液相可以发育出二元互固溶、尺度更均匀的固溶分相结构,这类似于亚稳氧化锆热障涂层在高温退火中“二次”固溶分相所形成的多层畴复相纳米结构<sup>[63]</sup>。热压烧结 M<sup>I</sup>B<sub>2</sub>-M<sup>II</sup>C 陶瓷不但较早在于二元复相 UHTC 中实现超硬性,硼碳基液相还在其复相微结构中主导两相“平等”交换固溶,并且在晶界相出现核-周结构及二次固溶分相结构,可同时实现增强与增韧<sup>[64]</sup>。在晶界发生的二次固溶分相与陶瓷复合相间的共晶/共析结构相似,与超高温下经硼碳基熔体凝固形成的共晶/共析路径也相同。今后硼碳基烧液相主导的 UHTC 研究,可定量表征各种复相交换固溶规律、位错网络与核-周结构的协同演化、二次固溶分相即共析结构的可控调控,进一步发展多层次复相固溶微结构及新型多尺度构效关系,设计与精准控制复相、分相结构间的跨尺度残余内应力,在更广大的研究空间探索 UHTC 增强/增韧微结构。

#### 参考文献:

- VEDULA K M. Ultra-High temperature ceramic-ceramic composites[R]. Final report on project WRDC-TR-89-4089: Wright Patterson Air Force Base-Air Force Materials Laboratory, October 1989.
- RASKY D, BULL J. Ultra-High temperature ceramics[R]. NASA Report RTOP 232-01-04, Washington: National Aeronautics and Space Administration, May 1994.
- ZHANG G J, NI D W, ZOU J, et al. Inherent anisotropy in transition metal diborides and microstructure/property tailoring in ultra-high temperature ceramics: A review[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(2): 371–389.
- FAHRENHOLTZ W G, WUCHINA E J, LEE W E, et al. Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications[M]. Wiley, 2014: 6–32.
- MONTEVERDE F. Beneficial effects of an ultra-fine  $\alpha$ -SiC incorporation on the sinterability and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>[J]. *Appl Phys A*, 2006, 82(2): 329–337.
- SCITI D, GUICCIARDI S, BELLOSI A, et al. Properties of a pressureless-sintered ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> ceramic composite[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(7): 2320–2322.
- CARNEY C M, PARTHASARATHY T A, CINIBULK M K. Oxidation resistance of hafnium diboride ceramics with additions of silicon carbide and tungsten boride or tungsten carbide[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(8): 2600–2607.
- GILD J, ZHANG Y Y, HARRINGTON T, et al. High-entropy metal diborides: A new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 37946.
- GU J F, ZOU J, SUN S K, et al. Dense and pure high-entropy metal diboride ceramics sintered from self-synthesized powders via boro/carbothermal reduction approach[J]. *Sci China Mater*, 2019, 62(12): 1898–1909.
- NI D W, CHENG Y, ZHANG J P, et al. Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings[J]. *J Adv Ceram*, 2022, 11(1): 550.
- 张国军, 郑峰, 黄政仁, 顾辉. 超高温陶瓷相图、材料制备与微结构控制的研究[R]. 国家基金委重点项目 NSFC-50632070: 2007–2011.
- 顾辉, 王玉金. 陶瓷固溶分相规律及其烧结熔体调控原理[R]. 国家基金委重点项目 NSFC-51532006: 20016–2020.
- 张国军, 张海斌, 许钊钊. 高熵非氧化物陶瓷的组分设计、制备科学与性能调控[R]. 国家基金委重点项目 NSFC-52032001: 2021–2025.
- 王玉金, 唐彬, 顾辉. 抗辐照过渡金属碳化物高熵陶瓷的组分设计及辐照损伤机理[R]. 国家基金委重点项目 NSFC-52032002: 2021–2025.
- 邹冀, 倪德伟, 张国军. 超高温热防护用多元硼化物陶瓷基复合材料设计与集成制备新技术[R]. 国家基金委重点项目 NSFC-52332003: 2024–2028.
- MCHALE A E. Phase Diagrams for Ceramists Volume X: Borides, Carbides, and Nitrides[M]. The American Ceramic Society, 1994: Figure 8672.
- WU W W, ZHANG G J, KAN Y M, et al. Synthesis and microstructural features of ZrB<sub>2</sub>-SiC-based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing[J]. *Scr Mater*, 2007, 57(4): 317–320.
- WU W W, ZHANG G J, KAN Y M, et al. Reactive hot pressing of ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC composites at 1600°C[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(8): 2501–2508.
- ZOU J, ZHANG G J, KAN Y M, et al. Pressureless densification of ZrB<sub>2</sub>-SiC composites with vanadium carbide[J]. *Scr Mater*, 2008, 59(3): 309–312.
- ZOU J, ZHANG G J, KAN Y M, et al. Hot-pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics with VC addition: Chemical reactions, microstructures, and mechanical properties[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(12): 2838–2846.
- GUO W M, YANG Z G, ZHANG G J. Effect of carbon impurities on hot-pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(10): 3241–3244.
- ZOU J, ZHANG G J, KAN Y M. Formation of tough interlocking

- microstructure in ZrB<sub>2</sub>: SiC-based ultrahigh-temperature ceramics by pressureless sintering[J]. *J Mater Res*, 2009, 24(7): 2428–2434.
- [23] ZOU J, ZHANG G J, HU C F, et al. Strong ZrB<sub>2</sub>-SiC-WC ceramics at 1600 °C[J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95(3): 874–878.
- [24] NI D W, LIU J X, ZHANG G J. Pressureless sintering of HfB<sub>2</sub>-SiC ceramics doped with WC[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32(13): 3627–3635.
- [25] ZOU J, MA H B, D'ANGIO A, et al. Tungsten carbide: A versatile additive to get trace alkaline-earth oxide impurities out of ZrB<sub>2</sub> based ceramics[J]. *Ser Mater*, 2018, 147: 40–44.
- [26] SILVESTRONI L, SCITI D. Effects of MoSi<sub>2</sub> additions on the properties of Hf- and Zr-B<sub>2</sub> composites produced by pressureless sintering[J]. *Ser Mater*, 2007, 57(2): 165–168.
- [27] SILVESTRONI L, SCITI D. Densification of ZrB<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub> ultra-high-temperature ceramic composites[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(6): 1920–1930.
- [28] ZHENG Q, XU N A, GU H, et al. Effect of ZrO<sub>2</sub> impurity on promoting reactive sintering of ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC composites[J]. *Int J Mater Res*, 2013, 104(7): 675–679.
- [29] HU D L, ZHENG Q, GU H, et al. Role of WC additive on reaction, solid-solution and densification in HfB<sub>2</sub>-SiC ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(3): 611–619.
- [30] CHI M F, GU H, QIAN P X, WANG X, WANG P L. Effect of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> distribution on bimodal microstructure of TiO<sub>2</sub>-doped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Int J Mater Res*, 2005, 96: 486–492.
- [31] QIAN P X, GU H, CHI M F. The emergence of intergranular precipitates in TiO<sub>2</sub>-doped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(2): 326–329.
- [32] KANG S J L. Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure[M]. Elsevier, 2005: 5.
- [33] ZHU B, GU H, HOLZER S, et al. Effect of intergranular glass on phase relation of Nd- $\alpha$ -sialon[J]. *Ser Mater*, 2006, 54(8): 1469–1473.
- [34] GU H, TANAKA I, CANNON R M, et al. Inter-granular glassy phases in the low-CaO-doped HIPed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics: A review[J]. *Int J Mater Res*, 2010, 101(1): 66–74.
- [35] 顾辉. 晶界非晶结构对 Sialon 陶瓷多层次相关关系的调控: 回顾与展望[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(2): 147–152.  
GU Hui. *J Inorg Mater*, 2018, 33(2): 147–152.
- [36] SHENG Y, GU H, XING J J, et al. Evolution of core-rim structures and phase transformations in infra-red transmitting Y- $\alpha$ -SiAlON ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(4): 1354–1361.
- [37] 戴文萱. 氮化硅基陶瓷掺杂对缺陷及微结构的调控[D]. 上海: 上海大学, 2024.  
DAI Wenxuan. Control of defects and microstructure on the doping of silicon nitride based ceramics[D]. Shanghai: Shanghai University, 2024.
- [38] ZHANG Z K, GU H, SUN D D, et al. Control of multiphase evolution and Al-deficiency in reactive-sintered MoAlB ceramics with excessive Al[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(13): 5505–5514.
- [39] ZHENG Q, GU H, HU D L, et al. Transient liquid-phase to guide multiphase evolution in reactive-hot-pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC ceramics[J]. *J Materiomics*, 2020, 6(3): 607–617.
- [40] HU D L, GU H, ZOU J, et al. Core-rim structure, bi-solubility and a hierarchical phase relationship in hot-pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC-MC ceramics (M=Nb, Hf, Ta, W)[J]. *J Materiomics*, 2021, 7(1): 69–79.
- [41] HU T Y, YAO M Y, HU D L, et al. Effect of mechanical alloying on sinterability and phase evolution in pressure-less sintered TiB<sub>2</sub>-TiC ceramics[J]. *J Materiomics*, 2019, 5(4): 670–678.
- [42] MAZUR P, GRIGORIEV O, VEDEL D, et al. Ultra-high temperature ceramics based on ZrB<sub>2</sub> obtained by pressureless sintering with addition of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C, and WC[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(11): 4479–4492.
- [43] HUANG R, GU H, ALDINGER F. Intergranular oxynitride to regulate solution-precipitation process in gas-pressure-sintered SiC ceramics with AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives[J]. *Adv Eng Mater*, 2019, 21(5): 1800821.
- [44] MESTRAL F, THEVENOT F. Ceramic composites: TiB<sub>2</sub>-TiC-SiC: Part I Properties and microstructures in the ternary system[J]. *J Mater Sci*, 1991, 26(20): 5547–5560.
- [45] ZHAO T T, GU H, WANG X H, et al. Revealing correlation of core-rim structures, defects and stacking-faults in SiC ceramics by integrated scanning electron microscopy[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(1): 204–212.
- [46] SHAO Q Q, GU H. Transition-layer of core-rim structures and  $\beta$ - $\alpha$  transformation in SiC ceramics[J]. *J Materiomics*, 2023, 9(2): 299–309.
- [47] SILVESTRONI L, KLEEBE H J, FAHRENHOLTZ W G, et al. Super-strong materials for temperatures exceeding 2000 °C[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 40730.
- [48] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, BRENNER D W. High-entropy ultra-high-temperature borides and carbides: A new class of materials for extreme environments[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2021, 51: 165–185.
- [49] WEN Z H, TANG Z Y, LIU Y W, et al. Ultrastrong and high thermal insulating porous high-entropy ceramics up to 2000 °C[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(14): 2311870.
- [50] GU F C, WANG W, MENG H, et al. Lattice distortion boosted exceptional electromagnetic wave absorption in high-entropy diborides[J]. *Matter*, 2025, 8(3): 102004.
- [51] ZHANG Y, GUO W M, JIANG Z B, et al. Dense high-entropy boride ceramics with ultra-high hardness[J]. *Ser Mater*, 2019, 164: 135–139.
- [52] QIN M D, YAN Q Z, WANG H R, et al. High-entropy monoborides: Towards superhard materials[J]. *Ser Mater*, 2020, 189: 101–105.
- [53] ZHANG X L, LI W W, TIAN H, et al. Ultra-incompressible high-entropy diborides[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(12): 3106–3113.
- [54] LIU Y W, MA M D, WANG W, et al. Lattice distortion enhanced hardness in high-entropy borides[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(11): 2416992.
- [55] LIU J, YANG Q Q, ZOU J, et al. Strong high-entropy diboride ceramics with oxide impurities at 1800 °C[J]. *Sci China Mater*, 2023, 66(5): 2061–2070.
- [56] SILVESTRONI L, GILLI N, SANGIORGI A, et al. Multi-phase (Zr, Ti, Cr)B<sub>2</sub> solid solutions: Preparation, multi-scale microstructure, and local properties[J]. *J Adv Ceram*, 2023, 12(2): 414–431.
- [57] HUO S J, CHEN L, LIU X R, et al. Reactive sintering of dual-phase high-entropy ceramics with superior mechanical properties[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 129: 223–227.
- [58] QIU S H, ZOU J, LIU J J, et al. Achieving superhardness and enhanced toughness in high-entropy boride-based composites by tailoring their multi-scale microstructures[J]. *Small*, 2025, 21(8): 2404632.
- [59] HUO S J, WANG Y J, YAO M Y, et al. Novel TiC-based composites with enhanced mechanical properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(11): 5466–5473.
- [60] LU W Y, CHEN L, ZHANG W, et al. Single-phase formation and mechanical properties of (TiZrNbTaMo)C high-entropy ceramics: First-principles prediction and experimental study[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(5): 2021–2027.

- [61] ZHANG Z X, GUAN Y Q, HUANG Q, et al. Insight of the microstructure evolution and performance enhancement of spinodal decomposition in (Ti, Zr)C composite carbide ceramics: Multiscale simulation and experimental investigation[J]. *Acta Mater*, 2025, 282: 120487.
- [62] KONG Q, ZHANG R, CHEN L, HUO S, LU W, WANG Y, WEI B, ZHOU Y. Phase transition of multi-component (TiZrVNb)C ceramics—Part II: From single phase to multiple phases *via* adjusting V content[J]. *J Adv Ceram*, 2024, 13(5): 679–698.
- [63] ZHANG Y, GU H, QIAN P X, et al. Synergetic evolution of the ordered nanopores and stabilizer-controlled phase-separations for the columnar structures of 8YSZ thermal-barrier coatings through high-temperature aging[J]. *Acta Mater*, 2025, 285: 120640.
- [64] HUO S J, WANG Y J, CHEN Q Q, et al. Reactive hot pressing of super hard (Ti, Ta)(B, C)–(Ta, Ti)C composites[J]. *Mater Sci Eng A*, 2021, 800: 140292.

#### 作者贡献声明:

顾辉: 提出研究方向、设计论文框架、撰写论文;

齐马林: 实验测试、参与数据分析;

胡冬力: 实验测试、绘制图表、参与数据分析;

郑强: 实验测试、绘制图表、参与数据分析, 修订论文;

邹冀: 实验测试、绘制图表;

霍思嘉: 参与数据分析, 修订论文;

王玉金: 参与数据分析, 修订论文。

## Control of Hierarchical Solid-solution Microstructures by Sintering Melt for Ultra-high-temperature Multiphase Ceramics: Retrospect and Prospect

GU Hui<sup>1</sup>, QI Malin<sup>2</sup>, HU Dongli<sup>2</sup>, ZHENG Qiang<sup>3</sup>, ZOU Ji<sup>4</sup>, HUO Sijia<sup>5</sup>, WANG Yujin<sup>5</sup>

(1. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Beijing 100094, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 3. National Center for Nanoscience, Beijing 100190, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430070, China; 5. Institute of Advanced Ceramics, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

### Extended Abstract

ZrB<sub>2</sub>-based multiphase ceramics are representative ultra-high temperature ceramics (UHTCs). Their service temperature significantly exceeds the sintering temperature, often requiring substantial amounts of SiC as a sintering aid to achieve the densification and enhance the oxidation resistance. The transition metal carbides (MCs) are superior sintering aids for UHTCs, effectively removing the oxygen-impurity and improving high-temperature strength. From some projects supported from the National Natural Science Foundation of China, our studies focus on the effect of MC on controlling the multiphase microstructure of UHTCs. The results obtained reveal the reactive-sintering mechanism engaging the high-viscous liquid-phase and explore the mutual-solution behavior in multiphase ceramics along with the structure-property relationship. The quantitative characterization for microstructures indicates the dominance of bora-carbide sintering-melts on reactive-sintering and densification, and on regulating the multi-level evolution of high-solution microstructures. MC additives are transformed into ZrC grain boundary phases *via* the sintering-melt, and its exchange-reaction with the primary phase governs the multiphase relationship. The melt as a transient liquid enables a bi-solubility of M to create prevalent core-rim structures. In the later stages of sintering, ZrC second-phase precipitates with a higher solubility of M.

**Summary and Prospects** The multi-levelled control of multiphase microstructures by the reactive-melt is analogous to “dissolution–reprecipitation” process for liquid-phase sintering in the transformable microstructures of silicon-based ceramics, with silicate-melts and glassy phases at grain boundaries. In contrast to the monolithic ceramics of high-entropy MB<sub>2</sub> and MC, the multi-levelled solid-solutions and the associated multiphase microstructures of M<sup>I</sup>B<sub>2</sub>-M<sup>II</sup>C UHTCs offer ample and novel routes for comprehensive control, better optimization and further enhancement in high-performance UHTCs. The coherent hetero-interfaces created from the multi-levelled solutions *via* solid-state phase-separations and their interconnected dislocation networks can further improve the high-temperature strength, and those phase-boundaries, grain-boundaries, and solute-segregates allow a precise control over the multiscale semi-coherent microstructures. The research on this synergistic evolution of intergranular phases and sintering-melts at high temperatures along with the multiphase transformation has a promising potential for future advancements in ceramic genomes and levelled structure-property relationship for multiphase UHTCs governed by solid-solutions as enthalpy-regulation.

**Keywords** ultra-high-temperature ceramics; sintering melt; core-rim structures; hierarchical solid-solution microstructures