

$(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷的制备、微观结构与抗磨损性能

陈 浩¹, 伍子豪¹, 张舒博¹, 刘美玲^{1,2}, 海万秀^{1,2}, 陈宇红^{1,2}, 孙文周^{1,2}

(1. 北方民族大学材料科学与工程学院, 银川 750021; 2. 北方民族大学, 粉体材料与特种陶瓷重点实验室, 银川 750021)

摘 要: 过渡金属碳化物陶瓷是超高温陶瓷的典型代表, 具有极高的熔点和硬度, 而韧性和耐磨性有待提高。近年来, 在高熵理论指导下合成的多元碳化物固溶体—高熵碳化物陶瓷具有更高的熔点和良好的韧性。本工作采用放电等离子烧结 (SPS) 制备了具有优异耐磨性能的 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷。研究了 1 600~2 100 °C 烧结的 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷的致密化行为、物相、微观形貌、力学和耐磨性能。结果表明, 烧结温度为 1 700 °C 时, 可得到面心立方结构的 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷。1 900 °C 以上时, 高熵陶瓷相对密度大于 98%。烧结温度由 1 700 °C 升高至 2 100 °C, 晶粒长大, 元素扩散趋于均匀。晶粒间存在晶界滑动和氧化物杂质 (TiO_2) 聚集, 晶粒内部存在位错。2 100 °C 烧结得到的高熵陶瓷的力学性能最优, Vickers 硬度、弹性模量和断裂韧性分别增加到 20 GPa、431 GPa 和 4.46 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 同时具有优异的耐磨性, 2 100 °C 条件下烧结的 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷的平均比磨损率可低至 $5\times 10^{-7}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。

关键词: 高熵陶瓷; 放电等离子烧结; 微观结构; 耐磨性能

中图分类号: TQ129 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1504-08

网络出版时间: 2022-05-30



Synthesis, Microstructure and Wear Resistance of High-Entropy $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ Ceramics

CHEN Hao¹, WU Zihao¹, ZHANG Shubo¹, LIU Meiling^{1,2}, HAI Wanxiu^{1,2}, CHEN Yuhong^{1,2}, SUN Wenzhou^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China;

2. Key Laboratory of Powder Materials & Advanced Ceramics, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Transition metal carbide ceramics are typical representatives of ultra-high temperature ceramics with extremely high melting point and hardness. However, the toughness and wear resistance need to be improved. Based on the high-entropy theory, a multi-carbides solid solution, *i.e.*, high-entropy carbides, has a higher melting point, a good toughness and superior friction/wear characteristics. In this paper, $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ high-entropy ceramics were prepared *via* spark plasma sintering (SPS) at 1 600–2 100 °C, and the densification behavior, phase composition, microstructure, mechanical properties and wear resistance were investigated. The results show that $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ high-entropy ceramics with a single-phase face-centered cubic structure can be obtained by sintering at 1 700 °C. The relative density of the high-entropy ceramics is greater than 98% at $\geq 1 900$ °C. The grain size increases and the elemental distribution becomes uniform as the sintering temperature increases from 1 700 °C to 2 100 °C. The grain boundary sliding and oxide impurities (TiO_2) aggregation occur at grain boundaries. The dislocations appear in grains. The optimal mechanical properties of the high-entropy ceramics prepared by sintering at 2 100 °C can be obtained, *i.e.*, the Vickers hardness of 20 GPa, elastic modulus of 431 GPa and fracture toughness of 4.46 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively, and the average specific wear rate is $5\times 10^{-7}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, showing a superior wear resistance.

Keywords: high-entropy ceramic; spark plasma sintering; microstructure; wear resistance

收稿日期: 2021-12-27。 修订日期: 2022-01-21。

基金项目: 国家自然科学基金(51762002); 宁夏自然科学基金(2022AAC03219)。

第一作者: 陈 浩(1995—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 海万秀(1983—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2021-12-27. Revised date: 2022-01-21.

First author: CHEN Hao (1995—), male, Master candidate.

E-mail: 1192343680@qq.com

Correspondent author: HAI Wanxiu (1983—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wxhai@nwnu.edu.cn

由 Yeh 于 2004 年提出的高熵合金(HEA)是一类新的材料^[1]。HEA 一般包含至少 4 种主要金属元素,每个元素的浓度在 5%~35% (摩尔分数),并且在随机固溶状态下具有大于 1.5R 的构型熵。HEA 通常具有简单的晶体结构(面心立方、体心立方和六方结构等)^[2-3]。体系中存在的高混合熵、扩散缓慢、严重晶格畸变和鸡尾酒效应^[4],使 HEA 具有高强度、高硬度和高韧性^[5],良好的热稳定性^[6],出色的抗氧化性和耐磨性等^[4, 7]。

近年来,研究人员将“高熵”概念应用于陶瓷领域,合成了多种高熵陶瓷,如硅化物^[8-9]、碳化物^[5, 10-22]、硼化物^[23-25]和氧化物^[26-30]等。难熔高熵碳化物继承了难熔金属碳化物的高熔点,高强度,耐磨等特点^[31-32]。Dusza 等^[13]制备了密度为 99% 的 $(\text{HfTaZrNb})\text{C}$ 高熵陶瓷,平均晶粒尺寸为 12 μm ,晶粒在纳米尺寸上都具有相同的化学组成,晶界处有厚度为 1.5 nm 的非晶态杂质相。Wang 等^[17]先采用碳热还原制得碳化物的混合粉末,后于 2 100 $^{\circ}\text{C}$ 烧结得到的 $(\text{TiZrNbTaMo})\text{C}$ 高熵陶瓷,其相对密度为 98.6%,平均晶粒尺寸为 8.8 μm ,Vickers 硬度和纳米硬度分别为 25.3 GPa 和 31.3 GPa。Harrington 等^[33]采用放电等离子烧结(SPS)在 2 200 $^{\circ}\text{C}$ 制备的 $(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$ 高熵陶瓷的硬度值可以达到 32 GPa (300 mN)。Chen 等^[22]以金属碳化物为原料,采用 SPS 在 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 至 2 200 $^{\circ}\text{C}$ 制备了 $(\text{VNbTaMoW})\text{C}$ 高熵陶瓷,其中,1 900 $^{\circ}\text{C}$ 制备的高熵陶瓷具有最佳的综合性能,其 Vickers 硬度、纳米硬度、断裂韧性和弹性模量分别达到 19.6 GPa、29.7 GPa、5.4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 551 GPa。晶粒粗大和晶内气孔是其性能劣化的主要原因。

与传统陶瓷相比,高熵陶瓷具有更加优异的性能,但为得到致密、元素分布均匀、单相的高熵陶瓷,往往需要采用较高的烧结温度(>2 100 $^{\circ}\text{C}$),并且无法避免高温下晶粒生长过大(>10 μm)的问题。本工作采用放电等离子烧结(SPS),尝试在 1 600~2 100 $^{\circ}\text{C}$ 范围内制备细晶的 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷,研究了烧结温度对单相形成,元素分布均匀性,微观结构和力学性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

以微米级 TiC、VC、NbC、 Mo_2C 和 TaC 粉(粒度及成分见表 1)为原料,采用 SPS 制备 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷。按照等摩尔比称取 VC、

NbC、TaC、 Mo_2C 、WC 粉末混合,以无水乙醇为溶剂,硬质合金(WC, Co 黏结)为研磨介质,球、粉料和溶剂之间的比例为 5:1:1,在硬质合金罐中以 400 r/min 的转速球磨 10 h。得到的混合浆料放入干燥箱中,温度设定为 80 $^{\circ}\text{C}$,干燥 12 h 后,研磨成粉,过筛。过筛后的粉末放入石墨模具中,采用 SPS (上海晨华科技有限公司)烧结,烧结条件为真空气氛,压力为 40 MPa,先以 150 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 1 600 $^{\circ}\text{C}$,后 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至烧结温度(1 600~2 100 $^{\circ}\text{C}$)并保温 12 min,保温结束后随炉冷却。得到的高熵陶瓷根据烧结温度标记为样品 HEC-1600、样品 HEC-1700、样品 HEC-2100 等。

表 1 粉末成分

Table 1 Chemical composition of the starting powders

Powder	Average particle size/ μm	w/%			
		F.C	Fe	S	O
TiC	3.5	0.008	0.002	0.002	0.29
VC	4.5	0.008	0.003	0.002	0.30
NbC	1.2	0.080			0.19
Mo_2C	4.5	0.008	0.003	0.002	0.29
TaC	1.0	0.050	0.020		0.21

w—Mass fraction; F.C—Free carbon.

1.2 样品表征

用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析样品物相组成,测试条件: Cu 靶,扫描速率为 1($^{\circ}$)/min。用 Sigma300 型扫描电子显微镜和 TalosF200X 型透射电镜观察形貌和表征微观结构。用线截取的方式测量 SEM 照片中晶粒的平均尺寸,每个高熵陶瓷样品测量的晶粒个数大于 150。用样品 HEC-2100 的 XRD 测试结果计算高熵陶瓷的理论密度^[34]。用 Archimedes 法测量高熵陶瓷的实际密度,进而计算相对密度。

用 430SVD 型 Vickers 硬度计测试高熵陶瓷的显微硬度,载荷为 98 N、保压 10 s。用 UNHT 型纳米压痕仪测试高熵陶瓷的纳米硬度和弹性模量,载荷 8 mN。根据 Vickers 硬度压痕及裂纹长度,采用 Anstis 公式^[35]计算断裂韧性。

采用 HT-1000 型摩擦磨损试验机测量高熵陶瓷的摩擦磨损性能,以高熵陶瓷为盘(直径 25 mm、厚 4 mm)、硬质合金球(WC-Co, 直径 5 mm)为对磨材料。测试前高熵陶瓷盘和硬质合金球都在无水乙醇中超声清洗 30 min,后干燥。摩擦试验的线速度、载荷、摩擦半径和持续时间分别为 0.1 m/s、10 N、3 mm 和 300 min。由电脑记录摩擦过程中的实时摩

擦系数。选取摩擦曲线中平稳阶段的摩擦系数计算单个高熵陶瓷样品在该条件下的平均摩擦系数, 每个样品重复测试 3 次。测量高熵陶瓷盘摩擦前后的质量, 根据式(1)计算体积磨损率(W)^[36]:

$$W = \frac{V}{FL} \quad (1)$$

式中: V 为磨损体积; F 为测试载荷; L 为滑动距离。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为高熵陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可见, TaC、NbC、TiC 和 VC 的最强衍射峰的 2θ 主要集中在 $34^\circ \sim 37^\circ$, Mo_2C 最强峰的 2θ 为 39.49° 。TaC 和 NbC 的最强衍射峰的 2θ 分别为 34.85° 和 34.73° , 位置十分接近, 峰强可能会叠加, 在混合粉末的 XRD 谱中, 衍射峰位置都能与组元碳化物的特征峰相对应。可见, 球磨混料的方式并没有使得碳化物粉料之间发生反应, 主要作用在于使原料混合均匀。

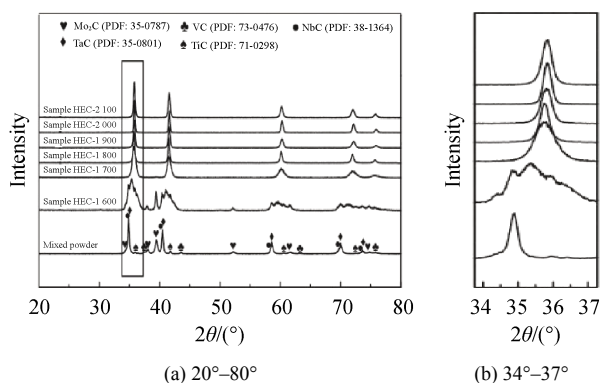


图 1 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷和混合粉末的 XRD 谱

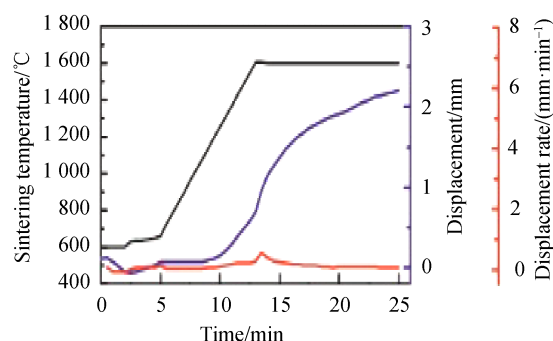
Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ and mixed powders

高熵陶瓷的 XRD 谱与混合粉末的相比发生了明显变化。混合粉末 XRD 谱中, 在 $34^\circ \sim 37^\circ$ 、 $40^\circ \sim 43^\circ$ 、 $58^\circ \sim 62^\circ$ 和 $69^\circ \sim 76^\circ$ 4 个范围里是单个孤立的衍射峰, 而在样品 HEC-1600 的 XRD 结果中变为半峰宽较大的峰和“小山包”, 这是由衍射峰的消失、偏移与叠加导致的。烧结温度为 1700°C 及以上, XRD 谱中 $20^\circ \sim 80^\circ$ 范围显示出面心立方结构晶型的 5 个特征峰, 分别为 34.72° 、 40.26° 、 58.08° 、 69.32° 和 72.86° , 分别对应(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面, 表明组元之间发生扩散和固溶, 有固溶体形成。而样品 HEC-1600 的 XRD 谱显示为固溶反应不

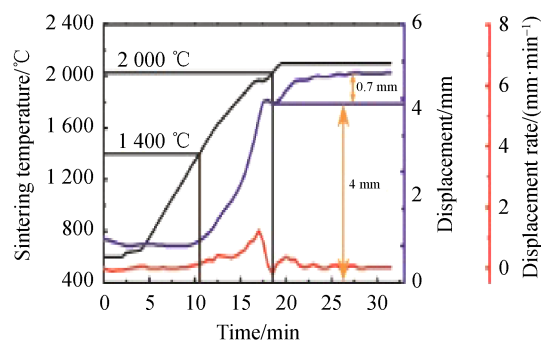
完全的状态, 考虑到不同组元物质的特征峰已经开始发生变化, 但没有形成孤立的 5 个特征峰, 因此 1600°C 可能只满足能够发生固溶反应, 还未充分形成固溶体。随着烧结温度提高, 烧结体的最强衍射峰逐渐偏离 TaC 和 NbC 的特征峰位置, 向 2θ 较大的方向偏移, 即固溶体的晶格常数减小, 这是晶格常数较小的 TiC 和 VC 向 TaC 和 NbC 中扩散导致的。反映出此体系中碳化物的扩散是以 TaC 为基体的, 体系中的金属原子向 TaC 晶格中扩散^[17]。采用样品 HEC-2100 的衍射数据计算得到的高熵陶瓷晶格常数为 0.4348 nm , 进而得到理论密度为 8.58 g/cm^3 。

2.2 致密化过程分析

图 2 为样品 HEC-1600 和样品 HEC-2100 的烧结曲线。由图 2a 可见, 升温过程中, 压头位移持续增大, 保温阶段结束, 压头位移依旧保持增大趋势。可见, 在此温度保温 12 min, 未能完成致密化。进一步提高烧结温度、压力或延长保温时间使致密度提高。由图 2b 可见, 1400°C 之前, 压头基本无位移。之后, 压头位移量开始明显增加。约在 2000°C , 压头位移曲线出现第一个拐点, 位移变化率出现极大值。温度继续上升到 2100°C 并保温的



(a) Sample HEC-1600



(b) Sample HEC-2100

图 2 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷的烧结曲线
Fig. 2 Sintering curve of high entropy ceramics $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$

阶段, 压头位移略有增加下降(0.7 mm), 之后保持稳定。

高熵陶瓷的相对密度如表 2 所示。样品 HEC-1700 的相对密度较低, 为 95.0%。烧结温度 1900 °C 至 2100 °C, 相对密度基本稳定在 98.2%~98.4%。可见, 随着烧结温度的升高, $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷的相对密度提高, 烧结温度达到 1900 °C 之后, 相对密度基本不变。

2.3 微观结构分析

2.3.1 SEM 分析 图 3 为 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷的抛光面和断面形貌。由抛光面形貌(图 3a、图 3c、图 3e、图 3g 和图 3i)可见, 随着烧结温度的升高, 晶粒长大。高熵陶瓷的晶粒平均尺寸如表 2 所示。烧结温度由 1700 °C 升高至 1800 °C, 晶粒尺寸由 0.9 μm 增大至 2.3 μm 。烧结温度由

1800 °C 升高至 2100 °C, 高熵陶瓷的平均晶粒尺寸继续长大至 3.3 μm 。高熵陶瓷晶粒尺寸随烧结温度增速较缓慢, 这得益于 Mo 元素的调整作用。在硬质合金类材料制备中, Mo_2C 一般有细化晶粒和促进致密的作用^[37-38]。由图 3b、图 3d、图 3f、图 3h 和图 3j 可见, 高熵陶瓷的断裂方式均为穿晶断裂, 说明 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷的晶间结合强度较高。此外, 随烧结温度升高, 高熵陶瓷中存在的黑色区域面积减少。该黑色区域部分是气孔, 部分是杂质集中区。

2.3.2 TEM 分析 图 4 为样品 HEC-2100 的 TEM 照片。结合形貌(图 3i)结果, 可以将图 4a 分为 4 个区域(区域 A~区域 D)。区域 A 的选区电子衍射表现出完整的单晶衍射花样(图 4b), 为面心立方结构。高分辨图像中呈现出完整的晶格条纹,

表 2 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷的力学性能
Table 2 Relative density, grain size and mechanical properties of $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$

Sample No.	Relative density/%	grain size/ μm	Vicker's hardness/GPa	Nano hardness/GPa	Young's modulus/GPa	Fracture toughness/($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
HEC-1700	95.0±0.5	0.9±0.1				
HEC-1800	97.4±0.4	2.3±0.4	18.8±0.4			
HEC-1900	98.3±0.7	2.5±0.5	19.0±0.6	28.0±0.8	420±62	4.08±0.32
HEC-2000	98.3±1.0	3.0±0.5	20.3±0.4			
HEC-2100	98.4±0.8	3.3±0.3	20.0±0.6	29.3±0.8	431±13	4.46±0.34

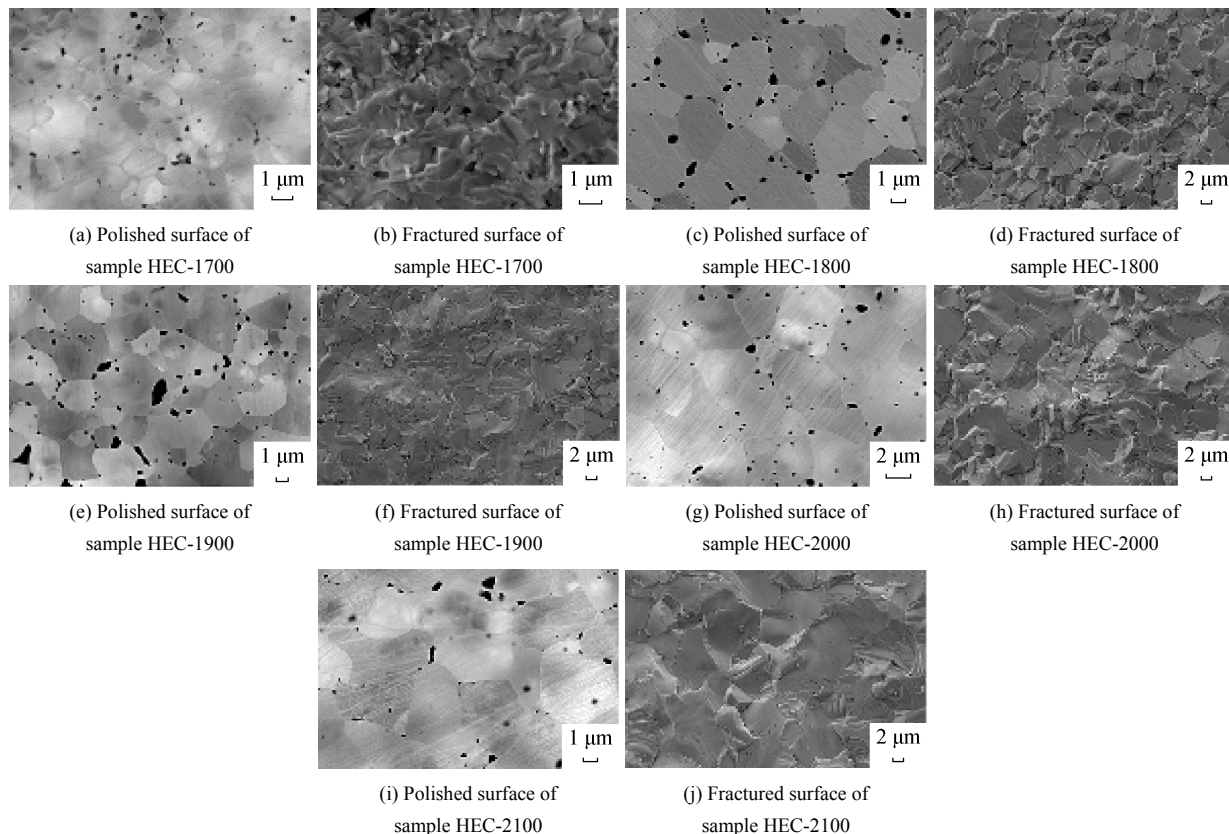
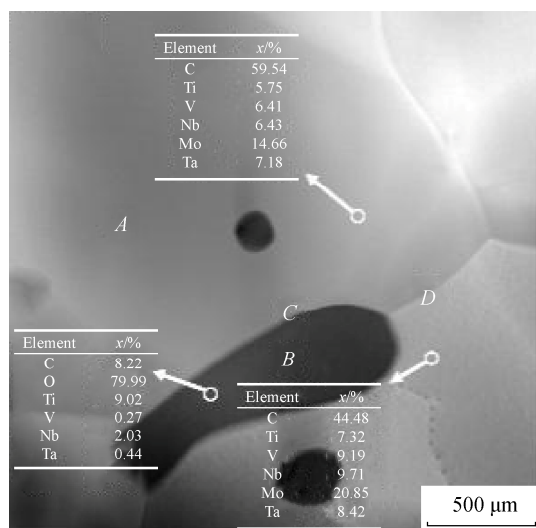
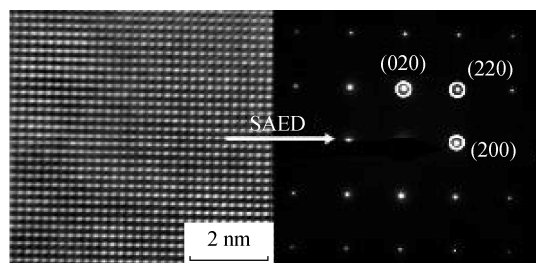


图 3 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷的 SEM 照片

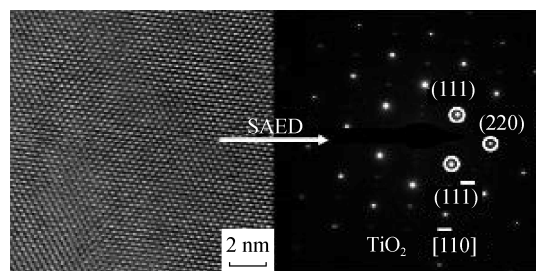
Fig. 3 SEM images of high entropy ceramics $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$



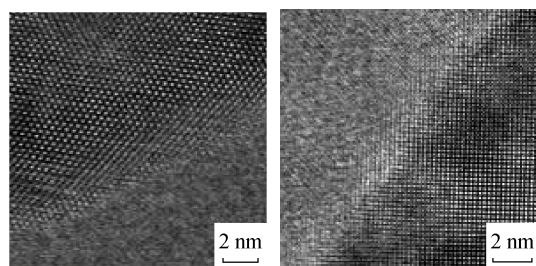
(a) STEM-HAADF image



(b) HRTEM and SAED of area A



(c) HRTEM and SAED of area B



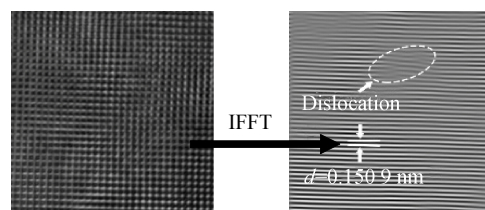
(d) HRTEM of area C

(e) HRTEM of area D

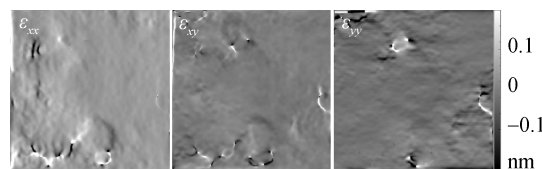
图4 样品 HEC-2100 的 STEM-HAADF 像及 EDS 元素分布
Fig. 4 TEM images and EDS element distribution of sample HEC-2100

说明该区域中化合物结晶性良好。能谱元素面扫结果显示各金属元素分布均匀,元素点扫显示各金属摩尔分数比 Ti:V:Nb:Ta:Mo 约为 1:1:1:1:2,基本符合 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷中掺入金属原

子的比例。由此,区域 A 为面心立方结构、元素分布均匀的单相固溶体区域。区域 B 为三叉晶界处,能谱分析显示该区域的主要元素为 Ti 和 O。O 来自原料中的氧杂质,以及混料过程中原料的氧化。由图 4c 可知,区域 B 化合物的成分为 TiO_2 。区域 C 为氧化物杂质晶体与高熵晶体的晶界(图 4d),区域 D 为高熵晶体之间的晶界(图 4e)。由图 5d 和图 5e 可见,这 2 类界面干净,无非晶杂质。



(a) HRTEM image of sample HEC-2100



(b) Strain field of sample HEC-2100 in different direction processed by GPA

图5 样品 HEC-2100 应变场图像

Fig. 5 Strain field images of sample HEC-2100

图 5 为 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷的高分辨图像、反 Fourier 变换图和结构应变场图。几何相位分析法(GPA)可以获得结构应变场大小等信息,准确度可达 $0.003 \text{ nm}^{[39]}$ 。浅色代表正应变,深色为负应变^[40]。高熵晶体的反 Fourier 变换图中能够见到明显的刃型位错,在位错出现的地方,结构应变场图中原子的正负应变差约为 0.4 nm ,大于晶面间距(0.1509 nm),大部分区域的应变小于晶面间距,原子稍微偏离点阵位置,还不足以形成位错。应变是由应力引起的,在 SPS 烧结的降温过程中, 2000°C 随炉冷却到 1000°C 只需 $2\sim 3 \text{ min}$,冷却速度非常快,高熵陶瓷内部容易出现温度梯度,导致晶体收缩不均匀引起内应力,晶体在剪应力作用下内部容易出现位错。高熵陶瓷中的应力不均以及在降温过程中受到的压头下压力,可能还会进一步使得位错发生运动。Han 等^[14]发现 $(\text{TaHfZrNb})\text{C}$ 高熵陶瓷在真空环境 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$, $150\sim 300 \text{ MPa}$ 压力下发生蠕变,主要机制为位错滑移和攀移。

图 6 为 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷晶体内的位错排列及晶界滑动。由图 6 可见,高熵陶瓷晶粒内存在位错排列,晶间存在晶界滑动。晶

界滑动往往伴随着晶界迁移, 即一个晶粒内的原子通过扩散向另一个晶粒定向移动, 有利于金属元素之间扩散更加完全, 相似现象在 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}^{[41]}$ 和 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3^{[42]}$ 材料体系的 TEM 电子显微镜形貌研究中有体现。过渡族金属二元碳化物在室温下是硬而脆的, 在其熔化温度约 30% 以上时, 会经历脆性到延性的转变, 即具有低温脆性和高温延展性。混合后的碳化物粉末经过高温烧结后, 金属原子之间相互扩散, 发生置换固溶反应, 得到高熵碳化物。在降温阶段, 极快的降温速率和压头压力使材料在短时间内出现位错和晶界移动, 表明高熵碳化物在高温下具有一定的塑性。室温下, 置换式溶质原子均匀分布在点阵内, 溶质与溶剂原子之间尺寸的差异造成点阵畸变, 增加位错运动的阻力, 使得高熵碳化物的强度和硬度相对于其组元碳化物有所加强。

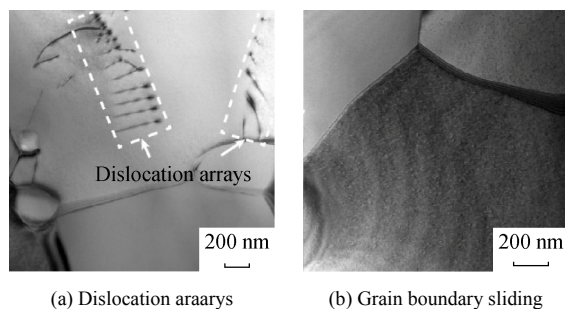


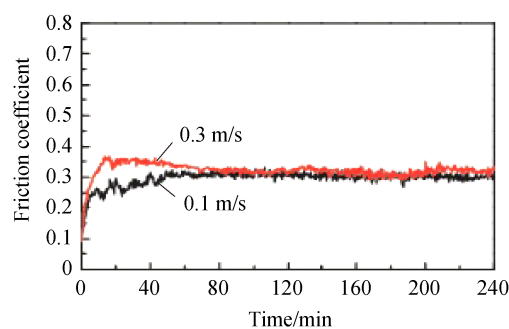
图 6 样品 HEC-2100 晶体内的位错排列以及晶界滑动
Fig. 6 Dislocation arrays and grain boundary sliding of sample HEC-2100

2.4 力学性能

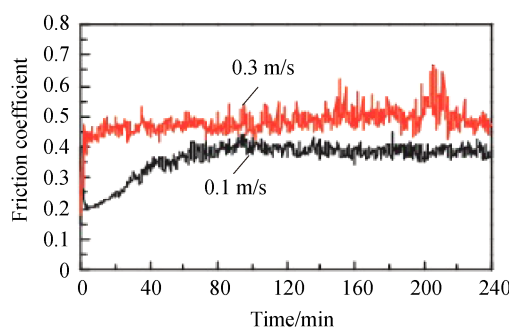
高熵陶瓷的力学性能如表 2 所示。高熵陶瓷的 Vickers 硬度约为 18~20 GPa, 随温度升高呈缓慢增大趋势。样品 HEC-1900 和样品 HEC-2100 的纳米硬度为 28~29 GPa, 弹性模量为 416~431 GPa, 均随温度升高略有增加。样品 HEC-1900 和样品 HEC-2100 的断裂韧性分别为 $4.08 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 $4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 提高 10%。样品 HEC-2100 的综合力学性能最优, 主要由于其具有最高的相对密度, 并且其晶粒尺寸与较低温度下制备的高熵陶瓷相比, 并没有明显长大。

由表 2 可见, 温度升高, 气孔率降低, 说明升温促进了扩散, 加速了致密化, 从而减少了晶界上的气孔, 但也产生了晶内气孔(图 3)。同时, 升高温度, 高熵陶瓷晶粒尺寸增大, 但并没有发生异常长大(图 3)。另外, 温度升高使固溶更加充分, 高熵陶瓷的固溶强化效应明显(图 3、图 4、表 2)。

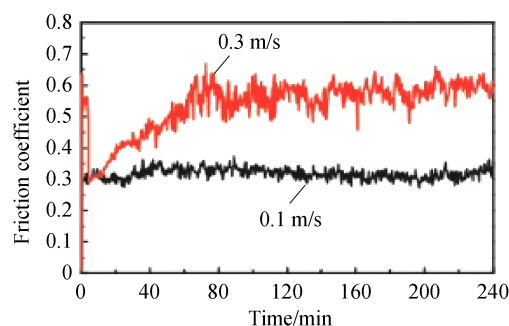
图 7 为相对密度较高的样品 HEC-1900, 样品 HEC-2000 和样品 HEC-2100 的平均摩擦系数和平均比磨损率。由图 7 可见, 高熵陶瓷的平均摩擦系数



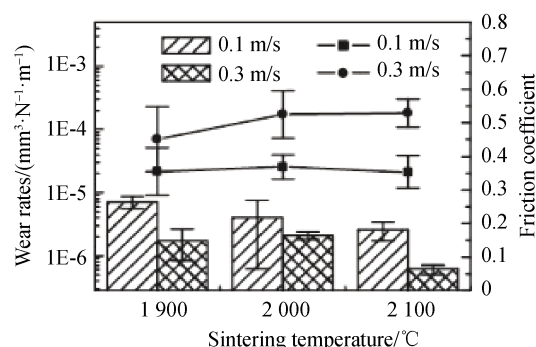
(a) Friction curve of sample HEC-1900



(b) Friction curve of sample HEC-2000



(c) Friction curve of sample HEC-2100



(d) Average friction coefficient and wear rate of sample HEC-1900, sample HEC-2000 and sample HEC-2100

图 7 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷的摩擦系数和磨损率
Fig. 7 Friction coefficient and wear rates of $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ high entropy ceramics

随烧结温度变化不大, 随线速度增大而增大。线速度为 0.3 m/s 和 0.1 m/s 时, 高熵陶瓷的平均摩擦系数分别约为 0.55 和 0.35。高熵陶瓷的平均比磨损率分别随烧结温度和线速度的增大而减小。样品 HEC-2100 的平均比磨损率仅为 $5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ (线速度为 0.3 m/s)。相对于二元碳化物陶瓷 SiC、TaC 和 TiC 等(摩擦系数约为 0.8~1.0、磨损率为 $(10^{-3} \sim 10^{-5}) \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ^[36, 43–44]), 高熵陶瓷表现出极佳的摩擦磨损特性, 尤其在较高的线速度下。

3 结论

1) 采用 SPS 制备 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷, 1700 °C 以上时可以得到单相、面心立方结构的高熵陶瓷, 1900 °C 以上烧结得到的高熵陶瓷的相对密度高于 98.3%。

2) 烧结温度提高, 高熵陶瓷的晶粒长大, 金属元素分布更加均匀, 氧化物杂质(以 TiO_2 为主)在气孔区域聚集。 $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷晶粒内出现位错和晶界移动, 高温下具有一定塑性。

3) $(\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Mo}_{1/3})\text{C}$ 高熵陶瓷与其组元金属碳化物相比, 具有优异的抗磨损性能, 平均比磨损率最小可达 $5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

参考文献:

- YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Adv Eng Mater*, 2004, 6(5): 299–303.
- SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy[J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509(20): 6043–6048.
- TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: A critical review[J]. *Mater Res Lett*, 2014, 2(3): 107–123.
- SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, et al. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy[J]. *J Mater Sci*, 2012, 47(9): 4062–4074.
- BRAIC V, VLADESCU A, BALACEANU M, et al. Nanostructured multi-element $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}$ and $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$ hard coatings[J]. *Surf Coat Technol*, 2012, 211: 117–121.
- ZHAO Y J, QIAO J W, MA S G, et al. A hexagonal close-packed high-entropy alloy: The effect of entropy[J]. *Mater Des*, 2016, 96: 10–15.
- NONG Z S, ZHU J C, ZHAO R D. Prediction of structure and elastic properties of AlCrFeNiTi system high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2017, 86: 134–146.
- GILD J, BRAUN J, KAUFMANN K, et al. A high-entropy silicide: $(\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{Si}_2$ [J]. *J Materomics*, 2019, 5(3): 337–343.
- QIN Y, LIU J X, LI F, et al. A high entropy silicide by reactive spark plasma sintering[J]. *J Adv Ceram*, 2019, 8(1): 13.
- CASTLE E, CSANÁDI T, GRASSO S, et al. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides[J]. *Sci Rep-UK*, 2018, 8(1): 1–12.
- CHEN H, XIANG H, DAI F Z, et al. High porosity and low thermal conductivity high entropy $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ [J]. *J Mater Sci Technol*, 2019, 35(8): 1700–1705.
- CHICARDI E, GARCÍA GARRIDO C, GOTOR F J. Low temperature synthesis of an equiatomic $(\text{TiZrHfVNb})\text{C}_5$ high entropy carbide by a mechanically-induced carbon diffusion route[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(17): 21858–21863.
- DUSZA J, ŠVEC P, GIRMAN V, et al. Microstructure of $(\text{HfTaZrNb})\text{C}$ high-entropy carbide at micro and nano/atomic level[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(12): 4303–4307.
- HAN X, GIRMAN V, SEDLAK R, et al. Improved creep resistance of high entropy transition metal carbides[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(7): 2709–2715.
- LU K, LIU J X, WEI X F, et al. Microstructures and mechanical properties of high-entropy $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ ceramics with the addition of SiC secondary phase[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(5): 1839–1847.
- SARKER P, HARRINGTON T, TOHER C, et al. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 4980.
- WANG K, CHEN L, XU C, et al. Microstructure and mechanical properties of $(\text{TiZrNbTaMo})\text{C}$ high-entropy ceramic[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 39: 99–105.
- 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]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(10): 4486–4491.
- ZHOU J, ZHANG J, ZHANG F, et al. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(17): 22014–22018.
- YE B, WEN T, LIU D, et al. Oxidation behavior of $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ high-entropy ceramics at 1073–1473 K in air[J]. *Corros Sci*, 2019, 153: 327–332.
- 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 Mater*, 2019, 170: 15–23.
- CHEN H, WU Z, LIU M, et al. Synthesis, microstructure and mechanical properties of high-entropy $(\text{VNbTaMoW})\text{C}_5$ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(15): 7498–7506.
- GILD J, ZHANG 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-UK*, 2016, 6(1): 1–10.
- TALLARITA G, LICHERI R, GARRONI S, et al. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides[J]. *Scripta Mater*, 2019, 158: 100–104.
- MAYRHOFFER PH, KIRNBAUER A, ERTELTHALER P, et al. High-entropy ceramic thin films: a case study on transition metal diborides[J]. *Scripta Mater*, 2018, 149: 93–97.
- SHARMA Y, MUSICO BL, GAO X, et al. Single-crystal high entropy perovskite oxide epitaxial films[J]. *Phys Rev Mater*, 2018, 2(6): 060404.
- SARKAR A, DJENADIC R, WANG D, et al. Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(5): 2318–2327.
- JIANG S, HU T, GILD J, et al. A new class of high-entropy perovskite oxides[J]. *Scripta Mater*, 2018, 142: 116–120.
- GILD J, SAMIEE M, BRAUN J L, et al. High-entropy fluorite

- oxides[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(10): 3578–3584.
- [30] CHEN K, PEI X, TANG L, et al. A five-component entropy-stabilized fluorite oxide[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(11): 4161–4164.
- [31] SAI GAUTAM G, HARI KUMAR K C. Elastic, thermochemical and thermophysical properties of rock salt-type transition metal carbides and nitrides: a first principles study[J]. J Alloys Compd, 2014, 587: 380–386.
- [32] SHARMA A S, YADAV S, BISWAS K, et al. High-entropy alloys and metallic nanocomposites: processing challenges, microstructure development and property enhancement[J]. Mat Sci Eng R, 2018, 131: 1–42.
- [33] HARRINGTON T J, GILD J, SARKER P, et al. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides[J]. Acta Mater, 2019, 166: 271–280.
- [34] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. Nat Commun, 2015, 6(1): 1–8.
- [35] ANSTIS G R, CHANTIKUL P, LAWN B R, et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack Measurements[J]. J Am Ceram Soc, 1981, 64(9): 533–538.
- [36] MEDVEĎ D, BALKO J, SEDLÁK R, et al. Wear resistance of ZrB_2 based ceramic composites[J]. Int J Refract Met H, 2019, 81: 214–224.
- [37] GUO Z, XIONG J, YANG M, et al. Effect of Mo_2C on the microstructure and properties of WC–TiC–Ni cemented carbide[J]. Int J Refract Met H, 2008, 26(6): 601–605.
- [38] 马一川, 张雪峰, 陈敏. $\text{Mo}_2\text{C}/\text{WC}$ 对金属陶瓷组织和性能的影响[J]. 钢铁钨钛. 2020, 41(2): 42–47.
- MA Yichuan, ZHANG Xuefeng, CHEN Min, et al. Iron Steel Vanadium Titanium (in Chinese), 2020, 41(2): 42–47.
- [39] HÿTCH M J, PUTAUX J L, PÉNISSON J M. Measurement of the displacement field of dislocations to 0.03 Å by electron microscopy[J]. Nature, 2003, 423(6937): 270–273.
- [40] 郭晓杰, 鲍伟超, 刘吉轩. 高熵陶瓷固溶结构的透射电镜研究[J]. 无机材料学报. 2021, 36(4): 365–371.
- GUO Xiaojie, BAO Weichao, LIU Jixuan, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2021, 36(4): 365–371.
- [41] SHAHEDI A, NAYEBI B, SHOKOUHIMEHR M. TEM characterization of spark plasma sintered ZrB_2 –SiC–graphene nanocomposite[J]. Ceram Int, 2018, 44(13): 15269–15273.
- [42] CHO J, LI Q, WANG H, et al. High temperature deformability of ductile flash-sintered ceramics *via in-situ* compression[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 1–9.
- [43] ZHAO N, ZHAO Y, WEI Y, et al. Friction and wear behavior of TaC ceramic layer formed *in-situ* on the gray cast iron[J]. Tribol Int, 2019, 135: 181–188.
- [44] ZHANG W, YAMASHITA S, KITA H. Self lubrication of pressureless sintered SiC ceramics[J]. J Mater Res Technol, 2020, 9(6): 12880–12888.