

高密度高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的研究进展

沈 强¹, 吴信婷^{1,2}, 魏琴琴^{1,2}, 张 建¹, 罗国强¹

(1. 武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘 要: 高密度高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料是一类由高熵合金与陶瓷组成的具有高密度和优异高温性能的共晶复合材料, 兼顾高熵合金、陶瓷和共晶复合材料的性能优势, 表现出优异的高温强度和良好的室温塑性, 近年来得到广泛研究。本文总结了近年来高密度高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的研究现状, 围绕共晶复合材料的成分组成、组织结构与材料性能的关系, 从成分设计、元素组成、微观结构、室温和高温力学性能、高温抗氧化性、耐磨性和电化学腐蚀性能等方面综述了现有研究工作, 并对其未来研发趋势进行了展望。

关键词: 高熵合金; 陶瓷; 共晶结构; 力学性能

中图分类号: TG291 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0463-11

网络出版时间: 2023-12-02



随着航空航天、国防军工等尖端科技领域的发展, 对关键热端零部件所用的高温结构材料提出了更高的要求^[1]。例如, 火箭发动机中喷管用喉衬材料承受的极限高温高达 2 273 K, 航天飞行器中蒙皮使用温度为 1 273 K 等。这些都需要高温结构材料在高温高压的极端工作环境下具有优异的高温力学性能和良好的室温塑性。以单一主元组成的传统合金常通过微成分优化和工艺优化调控性能, 合金的性能提高有限。高温高熵合金为新型高温材料的成分设计提供了新思路。不同于传统合金, 由多主元组成的高熵合金具有 4 大效应, 即: 热力学的高熵合金, 结构的严重晶格畸变, 动力学的迟滞扩散和性能的鸡尾酒效应, 表现出一系列优良的特性^[2-5]。例如 MoNbTaVW 高密度高温高熵合金为体心立方结构(BCC)的单相合金, 呈现枝晶状结构, 在 1 873 K 下的屈服强度可达到 0.3~0.5 GPa^[6-7]。然而, 现有高温高熵合金的综合性能较差, 部分合金的室温塑性极差, 如 MoNbTaVW 合金的断裂应变低于 2%, 限制了其制备加工^[7]; 部分合金的高温强度有限, 如 AlNbTiV 合金在 1 273 K 的抗压强度仅为 0.16 GPa^[8]。

为提升高温高熵合金的综合性能, 研究人员通过添加陶瓷增强相进行组织结构优化^[9-12]。Rogal

等^[9]在 CoCrFeMoNi 合金中添加 Al₂O₃ 纳米颗粒制备得到高熵合金与陶瓷复合材料, 复合材料由高熵合金相和弥散分布的陶瓷颗粒组成, 硬度提高到 545 HV, 屈服强度由 1.18 GPa 提高到 1.6 GPa。然而, 复合材料的压缩强度和室温塑性大幅度降低, 室温塑性由 35%降低到 7%。高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料成功研发为设计制备高性能高温材料开辟了一条新途径^[13-17]。这种新型共晶复合材料既具有金属材料良好的室温塑性, 又具有陶瓷优异的高强度高硬和化学稳定性等特性。同时, 共晶材料具有接近平衡的显微结构, 高熵合金相与陶瓷相的原位生成使得共晶复合材料具有低能相界, 两相界面结合紧密并具有稳定的晶体学取向关系, 极大改变了高温高熵合金相的微观结构, 在细晶强化和第二相强化的作用下提高其高温强度和室温塑性^[13]。

本文归纳了近年来高密度高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的研究现状, 这是一类由高熵合金与陶瓷组成的具有高密度和优异高温性能的共晶复合材料。围绕共晶复合材料的组织结构与性能的关系, 从成分设计、元素组成、微观结构、材料性能等角度介绍了该材料的现有研究工作, 并对未来研发趋势进行了展望, 期望为高密度高温复合材料的设计

收稿日期: 2023-05-15。 修订日期: 2023-07-14。

基金项目: 国家自然科学基金(51932006)。

第一作者: 沈 强(1970—), 男, 博士, 研究员。

通信作者: 魏琴琴(1985—), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2023-05-15. Revised date: 2023-07-14.

First author: SHEN Qiang (1970—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: sqqf@263.net

Correspondent author: WEI Qinqin (1985—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: weiqq@whut.edu.cn

制备提供理论参考, 推动高熵合金与陶瓷共晶复合材料的工业化应用。

1 高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的成分设计

高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的研究尚处于起步阶段, 共晶复合材料主要通过大量实验或偶然获得, 对于共晶结构的成分设计有部分研究。He 等^[18]的研究中, 采用 CALPHAD 软件结合二元合金相图设计成功制备了 CoCrFeNiNb_x 共晶高熵合金。在 CoCrFeNiNb_x 共晶高熵合金, Co、Cr、Fe、Ni 均具有 BCC 结构, 4 种元素的原子半径相近且相互之间具有高固溶度; Nb 与其它 4 种金属元素可以分别形成共晶结构且具有相近的共晶成分点。这种成分设计方式为高密度高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的设计制备提供了理论参考。

在高熔点金属元素中, Mo、Re、Nb、Ta 和 W 均有相近的原子半径和电负性, MoNbTaW 形成单相 BCC 结构的高熵合金^[6], Re 与 W 具有高固溶度。同时, 结合合金相图, Mo-Ta-C 和 W-Ta-C 三元合金以及 Mo-Nb-Ta-C 和 Nb-W-Ta-C 四元合金均可以形成固溶体相和碳化物相的共晶结构^[13], 初步判定 Re-Mo-Nb-Ta-W-C 等难熔体系有望形成高温高熵合金与碳化物共晶复合材料。2020 年, Wei 等^[19]采用 CALPHAD 相图软件预测了 $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbTaW}(\text{TiC})_x$ 共晶复合材料的物相组成和共晶结构, 预测结果显示, $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbTaW}(\text{TiC})_x$ 材料体系可以形成由多种金属元素组成的 BCC 固溶体相和 FCC 结构的碳化物相, 两相在某一成分点形成完全共晶结构。作者进一步采用电弧熔炼法成功制备了与计算结果较为

吻合的 $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbTaW}(\text{TiC})_x$ 高熵合金与陶瓷共晶复合材料, 表明高熵合金与陶瓷共晶复合材料的成分可预测性, 为后续设计优化新型高熵合金与陶瓷共晶复合材料提供了研究基础。但是, 理论预测的共晶成分点与实际制备的成分点存在差异, 主要是由于没有专用的高温高熵合金数据库; 计算所用数据库中高阶系统的热力学参数通过二元和三元低组元体系进行推算优化获得, 导致由多主元组成的高熵合金的热力学参数存在变化。

2 高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的元素组成及微观结构

2.1 共晶复合材料的元素组成与密度

表 1 汇总了目前已报道的高密度高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的元素组成和理论密度^[13–16, 19–26]。主要研究体系为 Mo-Nb-W-Ta-C、Mo-Nb-Ti-Si 和 Mo-Nb-Ta-Ti-B, 其组成元素为难熔金属元素和高熔点非金属元素 C、Si 和 B。在这些体系中, 金属元素之间具有近似结构和原子半径, 通过多种金属元素互溶形成高熵合金相, 同时, 通过金属与非金属元素反应形成陶瓷增强相, 金属元素与陶瓷相之间形成共晶结构, 从而获得高密度高温高熵合金与碳化物共晶复合材料。值得注意的是, 高熵合金由多种主元组成, 每种主元的含量在 5% (摩尔分数) 至 35% 之间, 各主元在合金中混乱排列, 具有高混合熵 $\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n (c_i \ln c_i)$ (R 为摩尔气体常数; c_i 为元素的原子含量; n 为元素个数)。随着主元数量的增加, 合金体系的混合熵增大, 有利于降低体系的吉布斯自由能, 从而形成稳定且简单的固溶体结构, 避免大量金属间化合物相的形成^[13]。因此, 虽然表 1

表 1 高密度高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的成分组成和理论密度

Table 1 Chemical composition and density of high-entropy alloy and ceramic eutectic composites

Chemical composition	Density/(g·cm ⁻³)	Reference	Chemical composition	Density/(g·cm ⁻³)	Reference
NbTaW _{0.5} (Mo ₂ C) _{0.1}	13.37	[16]	Mo _{0.5} NbHfTiV _{0.5} Si _{0.7}	8.06	[15]
Re _{0.5} MoNbW(TaC) _{0.5}	13.31	[13]	(CoCrFeNiMn) ₉₀ Al ₁₀	7.86	[21]
Re _{0.5} MoNbW(TaC) _{0.7}	13.17	[13]	Mo _{0.5} NbHf _{0.5} ZrTiC _{0.1}	7.82	[22]
Re _{0.5} MoNbW(TaC) _{0.9}	13.13	[13]	Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀ (B ₄ C) _{0.5}	7.73	[23]
NbTaW _{0.5} (Mo ₂ C) _{0.2}	13.00	[16]	Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀ (TiC) _{0.5}	7.72	[23]
Re _{0.5} MoNbTaW(TiC) _{0.5}	12.77	[19]	Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀ (SiC) _{0.5}	7.70	[23]
MoNbW(TaC) _{0.7}	12.37	[14]	Mo _{0.5} NbHfTiV _{0.5} Si _{0.5}	7.52	[15]
MoNbW(TaC) _{0.9}	12.34	[14]	Al _{0.4} FeCoNiB _{0.1}	7.49	[24]
MoNbW(TaC) _{1.0}	12.32	[14]	AlMo _{0.5} NbTa _{0.5} TiZrB _{0.02}	7.39	[25]
Re _{0.5} MoNbTaW(TiC) _{0.7}	12.26	[19]	AlMo _{0.5} NbTa _{0.5} TiZrB _{0.06}	7.38	[25]
MoNbTaTiVSi _{0.6}	8.87	[20]	Al _{0.6} FeCoNiB _{0.1}	7.13	[24]
MoNbTaTiVSi	8.30	[20]	CoCrNiMo _{0.5} CB	5.96	[26]

所列体系均由多种主元组成, 复合材料的物相组成较为简单, 大多由两相或三相组成。

2.2 共晶复合材料的微观结构

共晶复合材料由高温高熵合金和陶瓷相组成, 凝固过程中两相同时结晶形成共晶结构, 以层片状交替分布为主^[14-15, 20]。复合材料中共晶结构的体积占比等结构演变与陶瓷相含量存在直接关系。Wei 等^[13]采用电弧熔炼法研究了 TaC 添加量对 $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_x$ 复合材料的微观结构的影响规律。未添加 TaC 时, 复合材料主要由树枝状的 BCC 高熵合金相(白色相)组成, 含有少量颗粒相。高熵合金基体晶粒粗大, 二次枝晶间距(SDAS)大。添加 TaC 后, 由 BCC 高熵合金相(白色相)和片状 FCC 结构的碳化物相(黑色相)组成的共晶结构在晶界处析出。随着碳化钽添加量的增加, 复合材料中共晶组织的体积占比逐渐增加, 高熵合金基体相的晶粒尺寸逐渐减小, 复合材料由亚共晶组织向过共晶组织转变。一般来说, 高温下原子扩散系数大, 导致微观结构的改变。研究人员对高密度高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料进行了高温退火处理。Wei 等^[13, 27]的研究中, 通过 SEM 测试观察 $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_x$ 共晶复合材料经 1 573 K 保温 168 h 退火处理后, 复合材料的物相组成和微观结构没有发生明显变化, 表明高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的高温相和结构稳定性。对于高熵合金与硅化物共晶复合材料, Guo 等^[28]利用电弧熔炼法在 $\text{Mo}_{0.5}\text{NbHf}_{0.5}\text{ZrTi}$ 中添加 Si 原位生成硅化物 M_5Si_3 , 复合材料是 BCC 高熵合金相和具有六方紧密堆积(HCP)结构的金属间化合物 M_5Si_3 相组成。BCC 合金相与 M_5Si_3 相交替分布形成层片状的共晶组织, 与高熵合金/硅化物共晶复合材料的组织结构相似。Hou 等^[24]制备的 $\text{Al}_x\text{FeCoNiB}_{0.1}$ 共晶复合材料中, 复合材料由 FCC 高熵合金枝晶相和枝晶间组织 $(\text{Fe, Co})_2\text{B}$ /BCC 相组成, BCC 呈纳米级颗粒状。

共晶复合材料含有大面积的异相界面, 界面处两相结合形式和界面原子结构直接影响位错的滑移形式, 对共晶复合材料的力学性能具有重要影响。现有研究大多通过透射电子显微镜(TEM)对铸态样品进行简单的晶格周期像和选区电子衍射花样(SAED)分析。在 $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_{0.9}$ 高密度高温共晶复合材料中, Wei 等采用电子背散射衍射(EBSD)结合透射电子显微镜(TEM)系统测试了 BCC 相和碳化物相的两相取向关系和界面结构(见图 1 和图 2)^[29]。在铸态样品中, BCC 相和碳化物相具有近似 Kurdjumov-

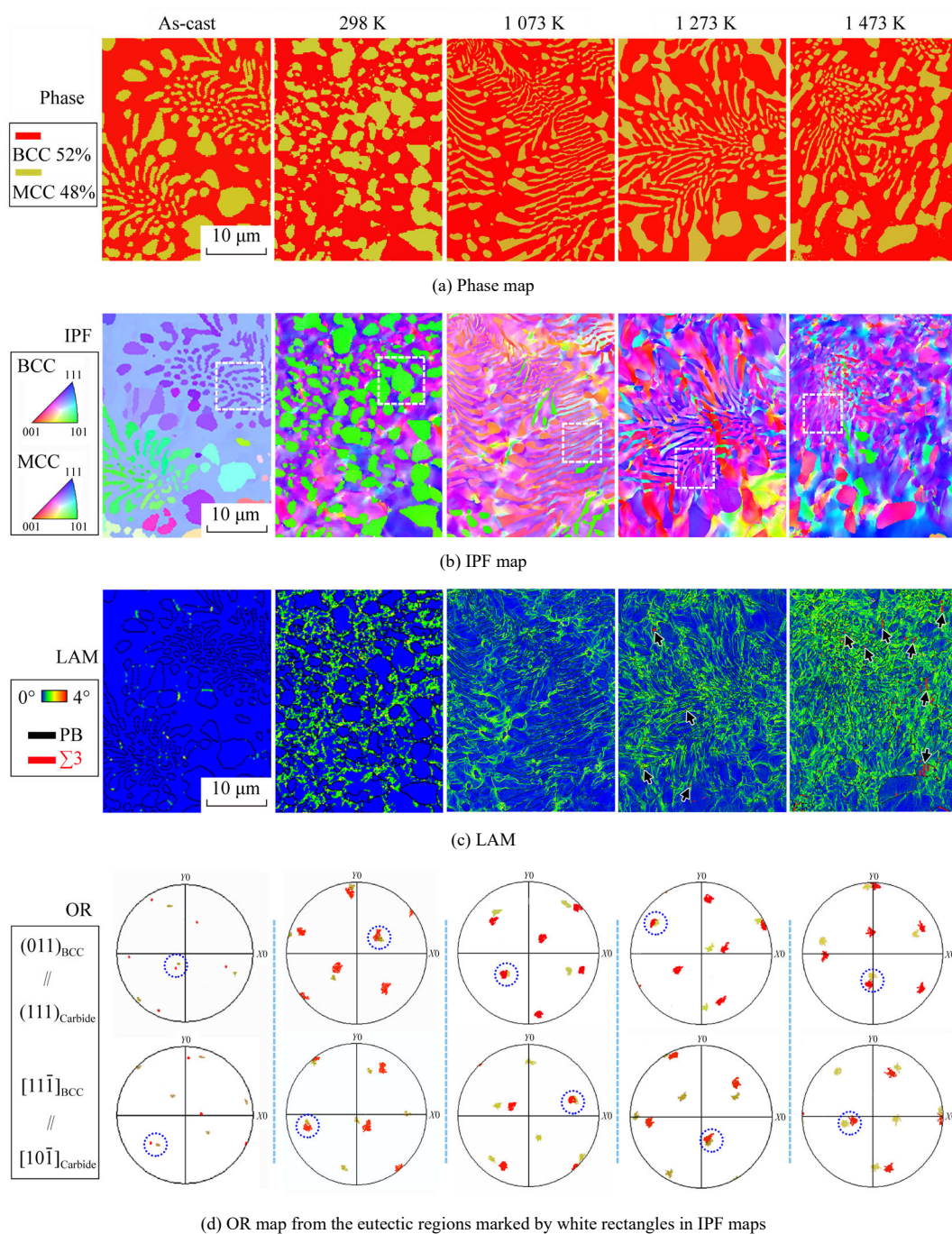
Sachs (K-S)取向关系, 即: $(011)_{\text{BCC}}// (111)_{\text{碳化物}}$, $[11\bar{1}]_{\text{BCC}}// [10\bar{1}]_{\text{碳化物}}$ 。两相界面为半共格界面, 呈现为具有可见界面位错的 Z 字形形态, 界面位错的存在是为了调整两相的晶格失配, 从而实现界面的良好结合。有趣的是, 这种异相界面具有低界面能, 经室温和高温压缩后仍然保持半共格界面, 两相保持近似 K-S 取向关系(见图 1 和图 3), 在高温下具有良好的热稳定性和机械稳定性。进一步地, $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_x$ 共晶复合材料经室温和高温压缩后的位错滑移行为进行了测试分析^[29-30](见图 4)。室温压缩后, BCC 合金相含有大量的螺位错, 而碳化物相无明显位错, 具有室温不可变形能力。室温变形过程中, 微裂纹通过碳化物形成后扩展到较软的 BCC 相中偏转或终止, 较软的 BCC 相可以钝化裂纹尖端并屏蔽高局部应力, 而这些高密度微裂纹有效地释放界面处的局部集中应力并提高复合材料的塑性^[30]。随着压缩温度的升高, BCC 合金相中的螺位错密度逐渐提高, 而碳化物相由脆性向韧性发生转变, 形成一系列全位错(Burger 矢量 $\langle 011 \rangle a/2$)和高密度层错, 层错处原子结构为 2 层或 3 层六方密排(HCP, 记为“h”)和 FCC (记为“c”)交替排列(见图 4b~图 4e)。从原子的角度来看, 碳化物中的层错是通过相界面处的分位错(记为“P”)发出, 分位错和全位错(Frank-Read 模式)的成核(记为“N”)是由于变形过程中两相界面位错堆积产生的高内应力所致, 而位错和层错的形成有利于界面应力的释放。

3 高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的力学性能

由 Mo、Nb、Ta、W 等过渡金属元素组成的 BCC 结构的高熵合金室温变形困难, 室温变形过程中常出现脆断^[31-32]。通过添加陶瓷相形成共晶复合材料有利于提高材料的力学性能, 逐渐成为材料学者研究的热点。本节将重点介绍高密度高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的力学性能, 包括维氏硬度、室温塑性和高温强度, 着重分析共晶复合材料的室温和高温增强增韧机理。

3.1 高温高熵合金与碳化物共晶复合材料的力学性能

碳化物作为常用的陶瓷增强相被广泛用于制备高温高熵合金与碳化物共晶复合材料。Guo 等^[22]的工作中, 通过添加适量 C 元素原位生成碳化物, $\text{Mo}_{0.5}\text{NbHf}_{0.5}\text{ZrTiC}_{0.1}$ 共晶复合材料的抗压强度和断



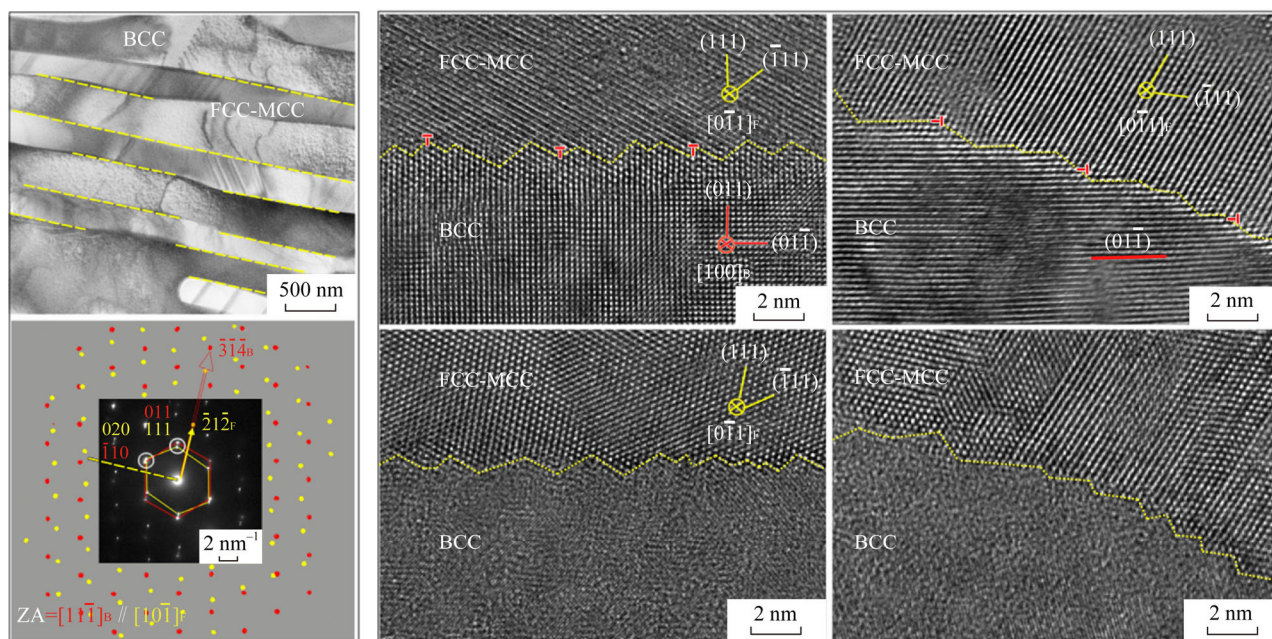
IPF is inverse pole figure. LAM is local attribution map. BCC is body-centered cubic.

图1 $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_{0.9}$ 共晶复合材料在铸态和压缩后的 EBSD 图^[29]
Fig. 1 EBSD maps of as-cast and compressed $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_{0.9}$ eutectic composite^[29]

裂应变分别从 1.5 GPa 和 24.61% 提高到 2.1 GPa 和 38.39%。Zhang 等^[33] 探讨 C 的添加对 CoCrFeNi 基高熵合金的力学性能的影响。结果表明, 添加 C 后复合材料形成 M_7C_3 碳化物和 FCC 相的共晶结构; 由于 M_7C_3 碳化物具有约 7.5 GPa 的高纳米硬度和 220 GPa 的弹性模量(约为 FCC 相的 2 倍), 共晶复合材料的拉伸屈服强度从单相合金的 0.3 GPa 提高到 0.5 GPa。因此, 间隙碳原子引起的固溶强化和碳

化物引起的沉淀强化可显著提高高熵合金基体的硬度与强度。

针对高密度高温共晶复合材料 $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_x$, Wei 等^[13, 27, 30] 对其力学性能和强化机制进行了系统研究。随着 TaC 添加量的增加, $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_x$ 共晶复合材料的平均维氏硬度从 472 增加到 723, 提升了 52%, 硬质 FCC 结构碳化物相的大量形成是复合材料硬度提升的主要原因。当 TaC 添加量为 0.8



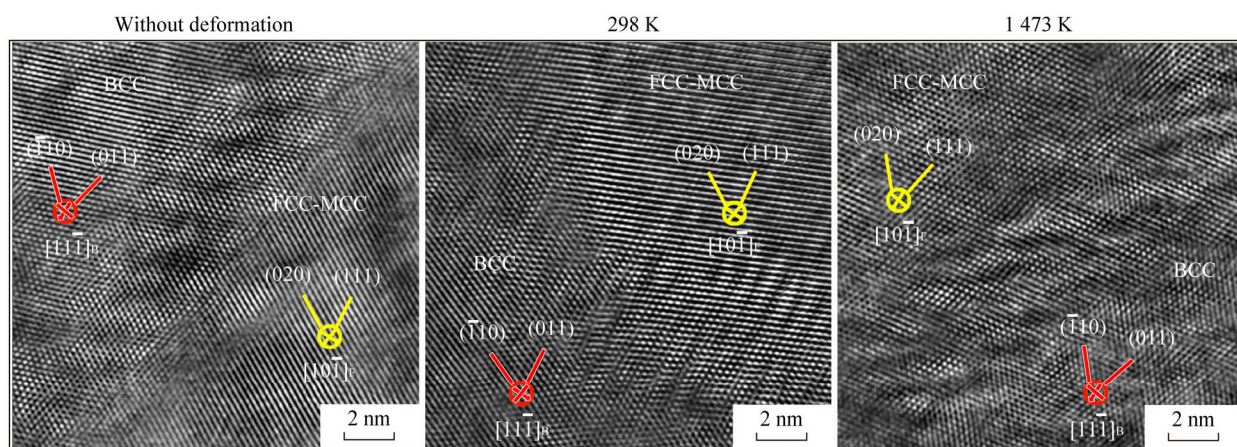
(a) Bright-field TEM and SAED maps

(b) Edge-on view of BCC/carbide interfaces

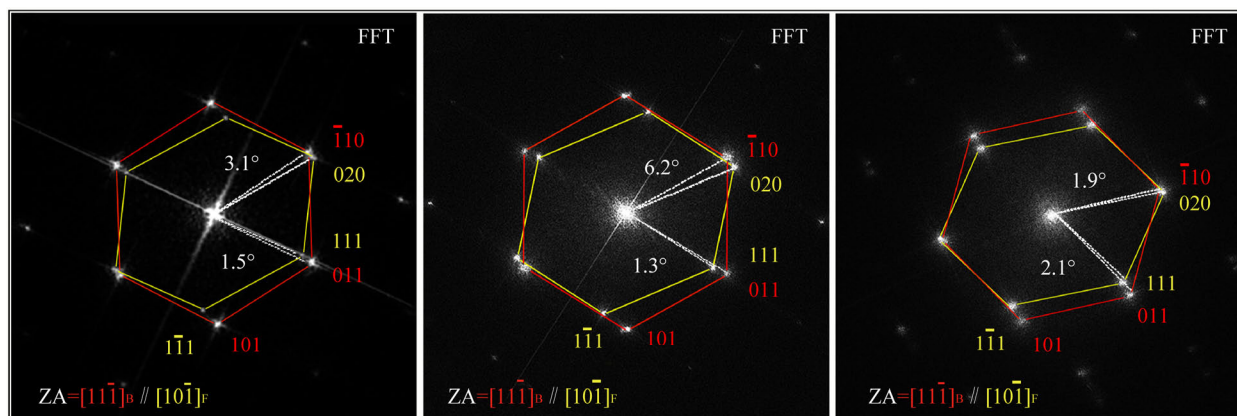
ZA and FCC-MCC refer to zone axes and multi-component carbide, respectively.

图 2 $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_{0.9}$ 共晶复合材料铸态下的 TEM 界面结构图^[29]

Fig. 2 TEM images of BCC/carbide phase interfaces in the as-cast $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_{0.9}$ eutectic composite^[29]



(a) High-resolution TEM images



(b) FFT patterns

图 3 $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_{0.9}$ 共晶复合材料在铸态和压缩后的两相取向关系^[29]

Fig. 3 Orientation relationship of phases in the $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_{0.9}$ eutectic composite^[29]

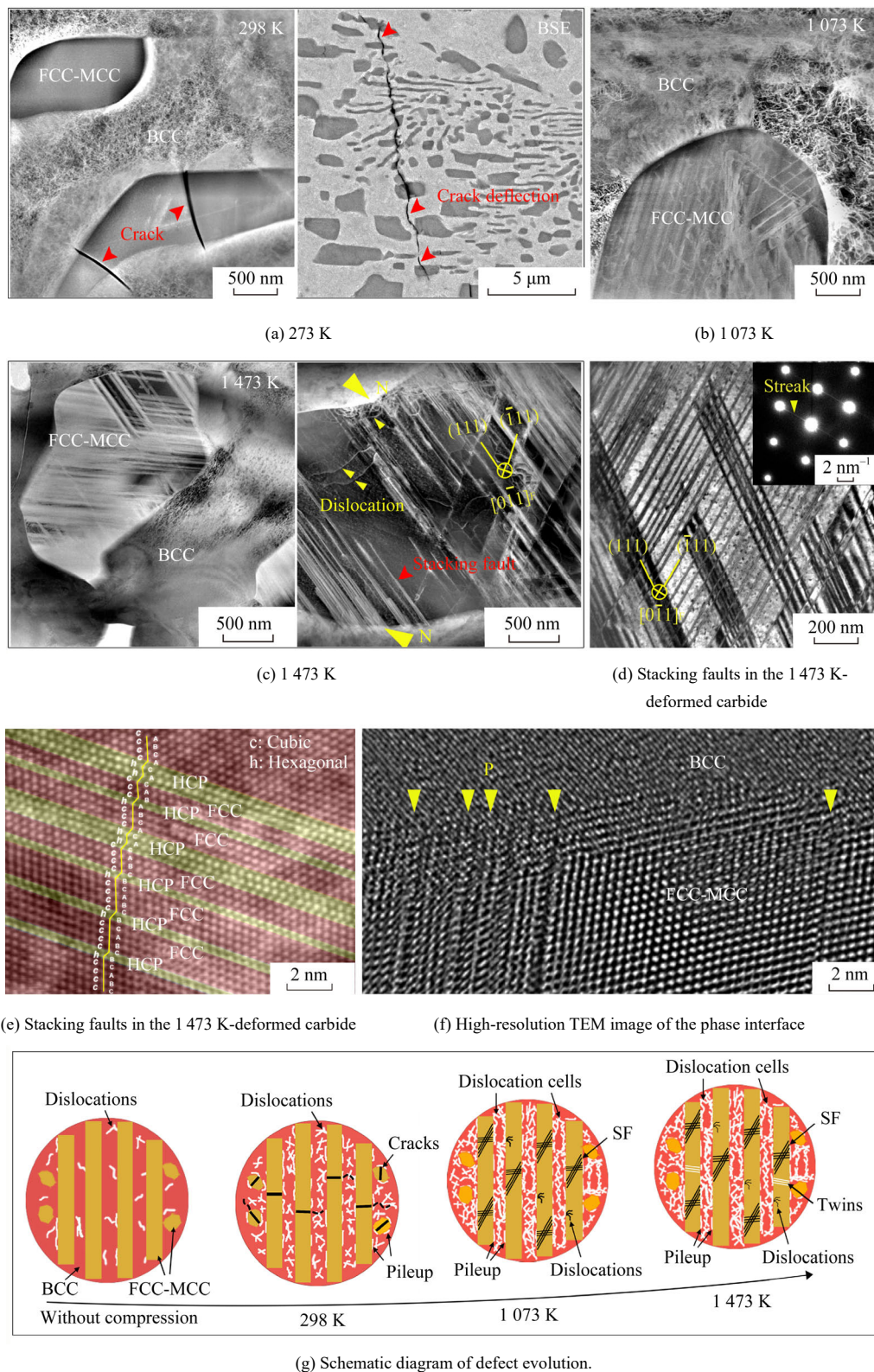


图 4 $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_{0.9}$ 共晶复合材料经不同温度压缩后的微观结构^[29]

Fig. 4 Microstructure of $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_{0.9}$ eutectic composites after compression at different temperatures^[29]

时, $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_{0.8}$ 共晶复合材料表现出 1.3 GPa 的屈服强度, 2.3 GPa 的极限强度和 8.9% 的塑性应变^[30], 其室温强韧性综合性能优于已报道的在 1 473 K 具有高强度的高熵合金材料。断口形貌和裂

纹起源形貌图显示压缩过程中裂纹优先在脆性的碳化物中起源, 并在两相内部扩展。有趣的是, 两相界面保持稳定, 具有强结合, 有利于延迟裂纹扩展, 提高共晶复合材料的强度和塑性。此外, 碳化物的

添加细化高熵合金相的晶粒, 细晶强化可以同时提高共晶复合材料的强度和塑性。因此, 添加适量碳化物, 强界面和细晶强化作用使得共晶复合材料具有优异的室温强塑性综合性能。

$\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_{0.9}$ 共晶复合材料具有极为突出的高温强度, 在 1 473 K 的屈服强度为 1.1 GPa, 压缩强度为 2.12 GPa^[30], 明显高于已报道的难熔金属、高熵合金和共晶复合材料。分析原因, 一是高温下异相界面具有良好的结构和热机械稳定性(见图 3), 碳化物保持高的强化作用; 二是高熵效应导致的迟滞扩散。在由多主元组成的高熵合金中, 各主元在晶格格点上无序排列, 由于原子半径的差异, 合金具有严重的晶格畸变, 从而导致高熵合金中元素扩散缓慢。例如, Divinski 等研究了 Ni 元素在纯 Ni ($\Delta S_{\text{mix}}=0$), 三元 Fe-15Cr-20Ni ($\Delta S_{\text{mix}}=0.89 R$), 四元 CoCrFeNi ($\Delta S_{\text{mix}}=1.38 R$) 和五元 CoCrFeMnNi 合金($\Delta S_{\text{mix}}=1.61 R$) 中的扩散系数; 结果表明, 随着元素数量的增加, 扩散元素的局部能垒增加, Ni 元素的扩散速率降低^[34]。在难熔合金中, 具有较高混合熵(1.61 R) 的 MoNbTaWV 合金比具有较低熵值(1.38 R) 的 MoNbTaW 合金具有更好的高温变形抗力, 进一步证实了难熔高熵合金中的迟滞扩散效应^[9]。在 $\text{Re}_{0.5}\text{MoNbW}(\text{TaC})_{0.9}$ 共晶复合材料中, BCC 合金相和碳化物相的熵值分别为 1.56 R 和 1.08 R, 明显高于常规合金的熵值(0.69 R), 能够有效抑制高温下原子扩散, 提高共晶复合材料的高温稳定性和高温强度^[29]。

3.2 高温高熵合金与硅化物共晶复合材料的力学性能

高温高熵合金与硅化物共晶复合材料是研究较多的另一种共晶复合材料。例如, Guo 等^[28]添加 Si 元素原位形成 $\text{Mo}_{0.5}\text{NbHf}_{0.5}\text{ZrTiSi}_x$ 共晶复合材料。Liu 等^[15]在 $\text{HfMo}_{0.5}\text{NbTiV}_{0.5}$ 合金基体中生成硅化物以提高高熵合金的力学性能。在这些共晶复合材料中, 添加 Si 元素, 硬质硅化物的形成强化了基体合金, 使得基体合金的硬度得到提升。在 Guo 等^[28]的工作中, 对铸态 $\text{Mo}_{0.5}\text{NbHf}_{0.5}\text{ZrTiSi}_x$ 合金进行压缩试验和硬度测试, $\text{HfMo}_{0.5}\text{NbTiV}_{0.5}\text{Si}_{0.7}$ 复合材料的屈服强度达到 2.1 GPa, 断裂应变为 9.2%, 比基体合金的屈服强度(1.3 GPa) 有大幅度提升。适量添加 Si 元素可以同时提高复合材料的强度和塑性。 $\text{HfMo}_{0.5}\text{NbTiV}_{0.5}\text{Si}_{0.1}$ 复合材料的强塑性最为优异。硅化物的高温第二相强化作用也较为突出。在 1 473 K 的高温下, 高熵合金与硅化物共晶复合材料的屈服

强度可达到基体合金的 3.9 倍。近年来, 研究人员对硅化物增强高熵合金基共晶复合材料的变形机理进行了深入分析, 提出不同含量的硅化物和基体产生两种不同变形行为的配位^[15, 35]。当硅化物体积分数较小时, 硅化物能够分割基体并对其产生强约束。而当硅化物体积分数较大时, 变形过程界面处的硅化物和堆积物抑制位错运动, 大幅度提高复合材料的强度。因此, 硅化物的形态和数量对共晶复合材料的力学性能有重要影响。调整硅化物的含量, 硅化物的形态和尺寸对于提高高熵合金与硅化物共晶复合材料的室温塑性和高温强度至关重要。

列出了高温高熵合金和高熵合金与陶瓷共晶复合材料在室温(273 K)和高温(1 273 K)下的压缩力学性能, 如图 5 所示。相对于近似体系的高温高熵合金, 高熵合金与陶瓷共晶复合材料的室温强度和塑性有明显提升。更为突出的是, 高熵合金与陶瓷共晶复合材料的高温性能呈现大幅提升, Mo-Nb-W-TaC 体系的高温性能达到已报道高温合金的极值, 比 MoNbWTa 高熵合金提高了 2 倍以上。

4 高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的其它性能

4.1 高温抗氧化性

高温环境下材料容易发生氧化导致高温部件提前失效。为推进高温共晶复合材料的使用, 研究人员对高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的高温抗氧化性能进行了测试分析。Tian 等^[39]研究了铸态 $\text{Ti}_2\text{Al}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{NbV}_{0.5}\text{Cr}$ 共晶复合材料的高温抗氧化性。复合材料由 BCC 合金相、硅化物和 Cr_2Nb 三相组成; 硅化物的相含量对复合材料的抗高温氧化性能具有重要影响。根据 $\text{Ti}_2\text{Al}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{NbV}_{0.5}\text{Cr}$ 共晶复合材料在 1 073 K 和 1 273 K 的氧化动力学趋势: $\text{Ti}_2\text{Al}_{0.2}\text{Si}_{0.3}\text{NbV}_{0.5}\text{Cr}$ 合金表现出优异的高温抗氧化性, 在 1 073 K 氧化 100 h 的平均氧化速率为 0.019 mg/(cm²·h), 在 1 273 K 氧化 100 h 的平均氧化速率为 0.175 mg/(cm²·h); $\text{Ti}_2\text{Si}_{0.5}\text{NbV}_{0.5}\text{Cr}$ 合金在 1 073 K 的平均抗氧化速率为 0.043 mg/(cm²·h), 1 273 K 时氧化为粉体, 抗氧化性能较差。分析认为, Si 的添加促进 Cr、Nb 元素析出生成 Cr_2Nb 硬质相, Cr_2Nb 的增多显著提高了材料的抗氧化性。因此, 添加适量 Si 元素形成高温高熵合金与硅化物共晶复合材料, 显著提高了材料的高温抗氧化性能^[40-41]。

4.2 耐磨性和耐腐蚀性

耐磨性和耐腐蚀性通常难以兼顾, 协同提高材

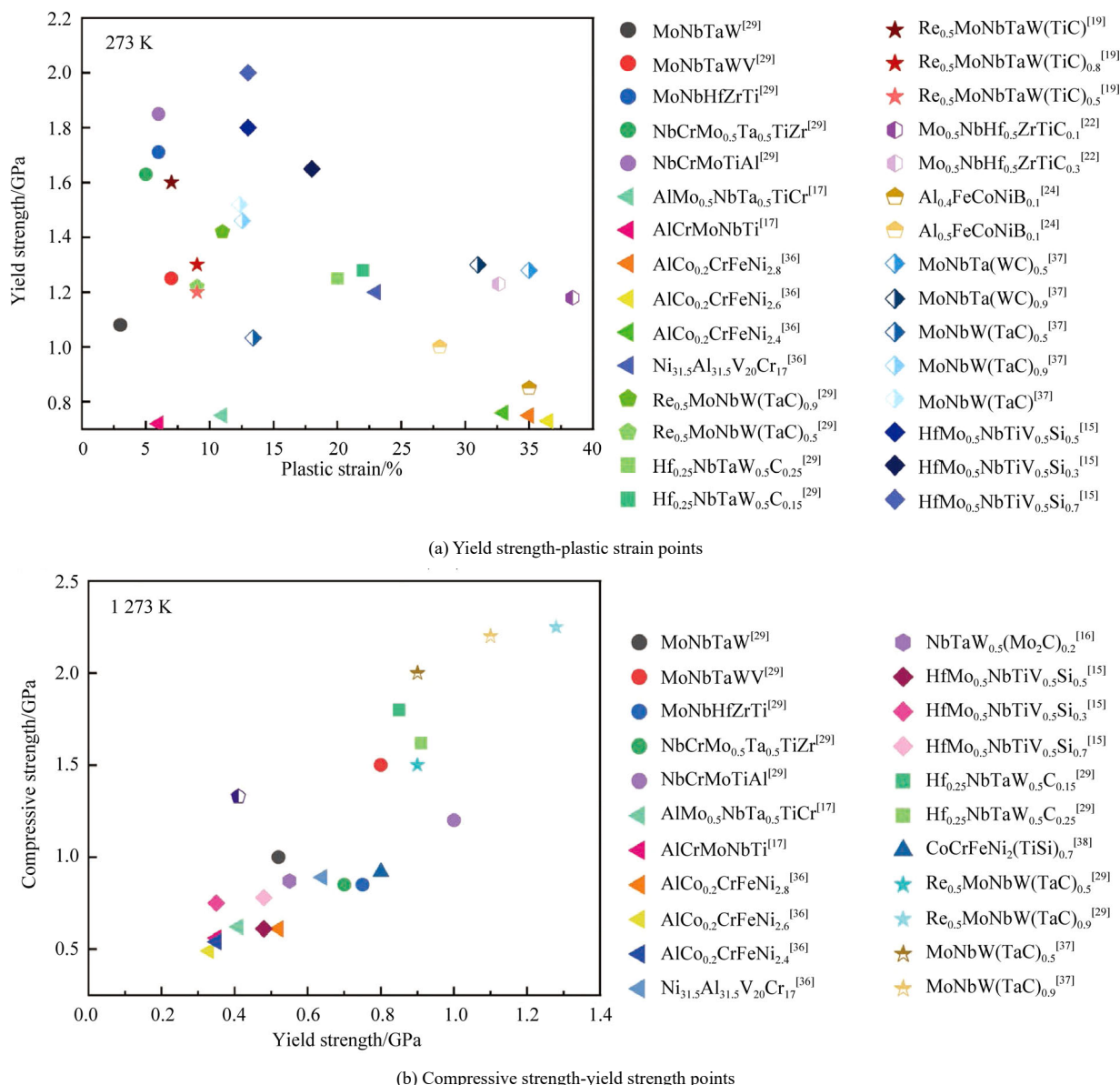


图5 高温高熵合金和高熵合金与陶瓷共晶复合材料在 273 K 和 1 273 K 下的压缩力学性能
Fig. 5 Compressive properties of the high-entropy alloys and ceramic eutectic composites at 273 K and 1 273 K

料的耐磨性和耐腐蚀性一直是材料科学家关注的焦点。在高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料中，陶瓷相的增加提高了材料硬度，表现出高的耐摩擦磨损性能。此外，陶瓷相的生成引起元素在不同位置富集，有利于提升材料的耐腐蚀性。例如，Luo 等^[42]研究了 C 对 CoCrFeMnNi HEAs 耐蚀性的作用，随着碳化物的生成，Co 和 Cr 在钝化膜中富集，材料的抗点蚀性逐渐提高。Jiang 等^[26]通过激光熔覆制备了由 FCC 固溶体和陶瓷相 $M_{23}(C,B)_6$ 组成的 CoCrNiMo_xCB 高熵合金与陶瓷共晶复合材料涂层(大量 Mo 元素固溶在 $M_{23}(C,B)_6$ 陶瓷相中，减少了周围环境对 Cr 的吸收，最终消除了 Cr 贫乏的区域，在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中涂层的电流密度从 293 nA/cm²

降至 77.6 nA/cm²，明显提高了共晶复合材料的耐腐蚀性。同时，陶瓷相的增加使得复合材料涂层的显微维氏硬度由 500 提升到 1 000，磨损机制从粘着磨损转变为磨料磨损，耐磨性得到大幅度提高。分析认为，陶瓷相与基体之间具有良好的结合强度，可以抵抗高应力往复摩擦，从而有效提高共晶复合材料的耐磨性^[42]。

海洋环境中共晶复合材料的耐腐蚀性也有初步研究。Wang 等^[21]采用放电等离子烧结技术(SPS)制备了一种新型的 Ni 基复合材料，该材料通过亚稳双相(CoCrFeNiMn)₉₀Al₁₀ 高熵合金分解形成 FCC 固溶体和陶瓷相共晶组织，共同增强 Ni 合金。通过在海水溶液进行耐腐蚀性能测试，复合材料具有较低的

腐蚀电流密度(i_{corr})和点蚀电位(R_{corr}),表现出良好的耐腐蚀性。根据复合材料的低无源电流密度(I_{pass})、显著加宽的无源区(ΔE)和相对致密的钝化膜,揭示了在 Ni 中添加高熵合金形成 FCC 固溶体和陶瓷相,显著提高了材料在海水溶液中的耐点蚀性。

5 结束语

综上所述,高密度高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料重点研究碳化物增强共晶复合材料和硅化物增强共晶复合材料,通过对高密度高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的成分设计、元素组成、微观结构和材料性能 4 个方面的研究情况进行总结分析,结论如下:

1) 通过 CALPHAD 相图软件可以有效预测高熵合金与陶瓷共晶复合材料的物相组成和共晶结构,但是高温高熵合金数据库缺乏,导致预测与实际共晶成分点存在差异。

2) 共晶复合材料主要由难熔金属元素和高熔点非金属元素 C、Si 和 B 组成,密度高达 13.31 g/cm^3 。由 BCC 结构的高温高熵合金和陶瓷相层片状共晶结构中,两相界面为半共格界面,具有低界面能和高稳定性。复合材料经高温长时间退火保持相和结构稳定性。

3) 高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料具有优异的高温强度和良好的室温塑性,明显优于高温高熵合金和高熵合金与陶瓷复合材料。在强结合界面、细晶强化和第二相强化作用下,显著提高了共晶复合材料的高温强度,室温塑性、高温抗氧化性、耐磨性和耐腐蚀性。

高密度高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的研究尚处于起步阶段,合金的成分与结构设计以及性能提升方向的研究较为有限。未来,高密度高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料发展趋势可能包括以下几个方面:

1) 理论设计与计算模拟。随着计算机技术的不断发展,理论设计和计算模拟将成为材料研究和开发的重要手段。通过计算模拟可以预测材料的性能和行为,从而优化共晶复合材料的组分和结构。

2) 新材料的合成与制备。现有高密度高熵合金与陶瓷共晶复合材料的制备大多通过电弧熔炼获得,为开发出更多新型高性能的高密度高温高熵合金和陶瓷共晶复合材料,有望通过材料合成方法的创新和新工艺的引入^[43],获得具有更高性能和更多应用领域的共晶复合材料。

3) 多尺度结构设计。为了提高材料的性能和功能,多尺度结构设计将成为关键。通过控制材料的微观和纳米级结构来实现材料的高强度、高韧性、高稳定性等优势。

4) 增强材料的高温抗氧化性。高温共晶复合材料通常用于高温环境,而现有高密度高温高熵合金和陶瓷共晶复合材料的高温抗氧化性研究较少,且抗氧化性能较差,因此提高材料的高温抗氧化性将是一个重要的发展方向。通过改进材料的化学成分、晶体结构和相互作用,提高共晶复合材料的高温抗氧化性,有望扩展复合材料的高温应用^[44]。

5) 提高材料的力学性能。力学性能是评价材料综合性能的重要指标之一,现有高密度高温共晶复合材料的室温韧性有限,发展全新的室温高韧、高温高强的高密度高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料具有重要价值^[45]。

总的来说,高密度高温高熵合金与陶瓷共晶复合材料的未来发展趋势将侧重于理论设计与计算模拟、新材料的合成与制备、多尺度结构设计、增强材料的高温抗氧化性和提高力学性能等方面。这些发展将推动该类复合材料在各个领域的高温应用。

参考文献:

- [1] 张勇, 周云军, 陈国良. 快速发展中的高熵溶体合金[J]. 物理, 2008, 37(8): 600–605.
ZHANG Yong, ZHOU YunJun, CHEN Guoliang. Physics, 2008, 37(8): 600–605.
- [2] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Prog Mater Sci, 2014, 61: 1–93.
- [3] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. High-entropy alloys[J]. Nat Rev Mater, 2019, 4(8): 515–534.
- [4] LIU D, YU Q, KABRA S, et al. Exceptional fracture toughness of CrCoNi-based medium- and high-entropy alloys at 20 Kelvin[J]. Science, 2022, 378(6623): 978–983.
- [5] YAO Y G, DONG Q, BROZENA A, et al. High-entropy nanoparticles: Synthesis-structure-property relationships and data-driven discovery[J]. Science, 2022, 376(6589): eabn3103.
- [6] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(9): 1758–1765.
- [7] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ and $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(5): 698–706.
- [8] STEPANOV N D, SHAYSULTANOV D G, SALISHCHEV G A, et al. Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy[J]. Mater Lett, 2015, 142: 153–155.
- [9] ROGAL Ł, KALITA D, LITYNSKA-DOBRYNSKA L. CoCrFeMnNi high entropy alloy matrix nanocomposite with addition of Al_2O_3 [J]. Intermetallics, 2017, 86: 104–109.
- [10] XU T, CHEN Q J, JI L, et al. BCC/B2 structure and dislocation strengthening behavior in high Ti content TiAlVCrNb high-entropy

- alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 956: 170179.
- [11] CHEN K, WANG T Y, WANG X F, et al. Effect of submicron SiC particles on the properties of alCoCrFeNi high entropy alloy coatings[J]. *Powder Metall Met Ceram*, 2020, 59(7–8): 424–433.
- [12] SMITH T M, KANTZOS C A, ZARKEVICH N A, et al. A 3D printable alloy designed for extreme environments[J]. *Nature*, 2023, 617(7961): 513–518.
- [13] 魏琴琴. ReMoNbTaW 系高熵合金及其共晶复合材料的组织结构与力学性能[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2020.
- WEI Qinqin. Microstructure and mechanical properties of ReMoNbTaW high entropy alloy and its eutectic composites[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2020.
- [14] LUO G Q, JIANG S J, WEI Q Q, et al. Microstructure and mechanical properties of MoNbW(TaC)_x composites[J]. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2021, 99: 105574.
- [15] LIU Y, ZHANG Y, ZHANG H, et al. Microstructure and mechanical properties of refractory HfMo_{0.5}NbTiV_{0.5}Si_x high-entropy composites[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 694: 869–876.
- [16] WU S Y, QIAO D X, ZHAO H L, et al. A novel NbTaW_{0.5}(Mo₂C)_x refractory high-entropy alloy with excellent mechanical properties[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 889: 161800.
- [17] WU S Y, QIAO D X, ZHANG H T, et al. Microstructure and mechanical properties of C_xHf_{0.25}NbTaW_{0.5} refractory high-entropy alloys at room and high temperatures[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 97: 229–238.
- [18] HE F, WANG Z J, CHENG P, et al. Designing eutectic high entropy alloys of CoCrFeNiNb_x[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 656: 284–289.
- [19] WEI Q Q, LUO G Q, ZHANG J, et al. Designing high entropy alloy-ceramic eutectic composites of MoNbRe_{0.5}TaW(TiC)_x with high compressive strength[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 818: 152846.
- [20] GE S F, LIN S F, FU H M, et al. High-temperature mechanical properties and dynamic recrystallization mechanism of *in situ* silicide-reinforced MoNbTaTiVSi refractory high-entropy alloy composite[J]. *Acta Metall Sin Engl Lett*, 2022, 35(10): 1617–1630.
- [21] WANG N R, WANG S R, LIU G Q, et al. *In situ* high-entropy solid solution and ceramic particles co-reinforced Ni-based composites with outstanding strength-ductility synergy and good pitting resistance[J]. *Mater Sci Eng A*, 2021, 806: 140842.
- [22] GUO N N, WANG L, LUO L S, et al. Microstructure and mechanical properties of *in situ* MC-carbide particulates-reinforced refractory high-entropy Mo_{0.5}NbHf_{0.5}ZrTi matrix alloy composite[J]. *Intermetallics*, 2016, 69: 74–77.
- [23] 古艳玲, 陈扬, 安金华, 等. 碳化物陶瓷颗粒对双相高熵合金基复合材料微观组织和力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(5): 3047–3059.
- GU Yanling, CHEN Yang, AN Jinhua, et al. *Acta Mater Compos Sin*, 2023, 40(5): 3047–3059.
- [24] 侯丽丽, 要玉宏, 梁霄羽, 等. Al₃FeCoNiB_{0.1} 高熵合金的微观组织和力学性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(1): 111–115.
- HOU Lili, YAO Yuhong, LIANG Xiaoyu, et al. *Rare Met Mater Eng*, 2019, 48(1): 111–115.
- [24] 侯丽丽, 要玉宏, 梁霄羽, 等. Al₃FeCoNiB_{0.1} 高熵合金的微观组织和力学性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(1): 111–115.
- HOU Lili, YAO Yuhong, LIANG Xiaoyu, et al. *Rare Met Mater Eng*, 2019, 48(1): 111–115.
- [25] 要玉宏, 梁霄羽, 金耀华, 等. 硼对 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 难熔高熵合金组织和高温氧化性能的影响[J]. *表面技术*, 2020, 49(2): 235–242.
- YAO Yuhong, LIANG Xiaoyu, JIN Yaohua, et al. *Surf Technol*, 2020, 49(2): 235–242.
- [26] JIANG D, CUI H Z, ZHAO X F, et al. Synergistic improvement of wear and corrosion resistance of CoCrNiMoCB coatings obtained by laser cladding: Role of Mo concentration[J]. *Mater Des*, 2022, 219: 110751.
- [27] WEI Q Q, LUO G Q, TU R, et al. High-temperature ultra-strength of dual-phase Re_{0.5}MoNbW(TaC)_{0.5} high-entropy alloy matrix composite[J]. *J Mater Sci Technol*, 2021, 84: 1–9.
- [28] GUO N N, WANG L, LUO L S, et al. Microstructure and mechanical properties of refractory high entropy (Mo_{0.5}NbHf_{0.5}ZrTi)_{BCC}/M₅Si₃ *in situ* compound[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 660: 197–203.
- [29] WEI Q Q, XU X D, SHEN Q, et al. Metal-carbide eutectics with multiprincipal elements make superrefractory alloys[J]. *Sci Adv*, 2022, 8(27): eabo2068.
- [30] WEI Q Q, XU X D, LI G M, et al. A carbide-reinforced Re_{0.5}MoNbW(TaC)_{0.8} eutectic high-entropy composite with outstanding compressive properties[J]. *Scr Mater*, 2021, 200: 113909.
- [31] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1153–1158.
- [32] HE J Y, WANG H, HUANG H L, et al. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties[J]. *Acta Mater*, 2016, 102: 187–196.
- [33] ZHANG L J, YU P F, FAN J T, et al. Investigating the micro and nanomechanical properties of CoCrFeNi-C_x high-entropy alloys containing eutectic carbides[J]. *Mater Sci Eng A*, 2020, 796: 140065.
- [34] DIVINSKI S V, LUKIANOVA O A, WILDE G, et al. High-entropy alloys: Diffusion[M]. *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*. Amsterdam: Elsevier, 2022: 402–416.
- [35] 葛绍璠. Mo-Nb-Ta-Ti-V 系难熔高熵合金的合成及性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2022.
- GE Shaofan. Synthesis and properties of Mo-Nb-Ta-Ti-V refractory high-entropy alloy[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2022.
- [36] ZHANG L K, LU Y P, AMAR A, et al. Designing eutectic high-entropy alloys containing nonmetallic elements[J]. *Adv Eng Mater*, 2022, 24(11): 2200486.
- [37] 江师鼎. MoNbWTaC 系复合材料的组织结构及力学性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2021.
- JIANG Shijing. Microstructure and mechanical properties of MoNbWTaC system composites[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2021.
- [38] ZHANG L K, HUANG R, AMAR A, et al. Evolution of microstructure and mechanical properties of a novel CoCrFeNi₂(TiSi)_{0.7} eutectic high-entropy alloys under different annealing conditions[J]. *Adv Eng Mater*, 2023, 25(13): 2201659.
- [39] 田春旭. Ti₂Al_{0.5-1}Si_xNbV_{0.5}Cr 难熔高熵合金组织和性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2020.
- TIAN Chunxu. Microstructure and mechanical properties of Ti₂Al_{0.5-1}Si_xNbV_{0.5}Cr refractory high-entropy alloys[D]. Shenyang: Northeastern University, 2020.
- [40] 王永兴, 张东东, 张金钰, 等. CoCrFeNiNb_x 高熵合金的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(2): 743–751.
- WANG Yongxing, ZHANG Dongdong, ZHANG Jinyu, et al. *Rare Met Mater Eng*, 2022, 51(2): 743–751.
- [41] 杨晓萌, 安子冰, 陈艳辉. 高熵合金抗氧化性能研究现状及展望[J].

- 材料导报, 2019, 33(增刊 2): 348–355.
- YANG Xiaomeng, AN Zibing, CHEN Yanhui. Mater Rep, 2019, 33(S2): 348–355.
- [42] LUO H, ZOU S W, CHEN Y H, et al. Influence of carbon on the corrosion behaviour of interstitial equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloys in a chlorinated concrete solution[J]. Corros Sci, 2020, 163: 108287.
- [43] WEI S L, KIM S J, KANG J Y, et al. Natural-mixing guided design of refractory high-entropy alloys with as-cast tensile ductility[J]. Nat Mater, 2020, 19(11): 1175–1181.
- [44] CUI D C, ZHANG Y Y, LIU L X, et al. Oxygen-assisted spinodal structure achieves 1.5 GPa yield strength in a ductile refractory high-entropy alloy[J]. J Mater Sci Technol, 2023, 157: 11–20.
- [45] ZHANG C, YU Q, TANG Y T, et al. Strong and ductile FeNiCoAl-based high-entropy alloys for cryogenic to elevated temperature multifunctional applications[J]. Acta Mater, 2023, 242: 118449.

Research Progress on High-Temperature High-Entropy Alloy and Ceramic Eutectic Composites with High Density

SHEN Qiang¹, WU Xinting^{1,2}, WEI Qinqin^{1,2}, ZHANG Jian¹, LUO Guoqiang¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Extended Abstract

With the rapid development of cutting-edge technology fields such as aerospace and defense, high-temperature structural materials are needed for key hot-end components. High-entropy alloy and ceramic eutectic composites are a kind of eutectic composites composed of high-entropy alloy and ceramic, having high density and high-temperature properties. The eutectic composites exhibit superior high-temperature strength and room-temperature plasticity *via* combining the performance advantages of high-entropy alloys, ceramics, and eutectic composites, which have attracted recent attention.

High-temperature high-entropy alloy and ceramic eutectic composites are mainly composed of refractory metal elements and high-melting non-metallic elements such as C, Si and B, which have a high density up to 13.31 g/cm³. The phase composition and eutectic structure can be effectively predicted by a phase diagram software named CALPHAD, while the predicted difference in eutectic points originates from the limited simulation databases. The eutectic composites are composed of refractory body-centered cubic (BCC) high-entropy alloy and ceramic phase with a eutectic structure, in which the two phases exhibit a semi-coherent interface with a low interface energy and a high stability. After annealed at 1 573 K for 168 h or deformed at 1 473 K, the eutectic composite maintains a phase and structural stability. The high-temperature high-entropy alloy and ceramic eutectic composites have superior high-temperature strength and room-temperature plasticity *via* combining the synergistic effects from strong bonding interface, fine grain strengthening, and second phase strengthening, which are better than the reported high-temperature high-entropy alloys and their ceramic composites. In addition, the high-temperature high-entropy alloy and ceramic eutectic composites derived from the optimization of alloying elements also possess high-temperature oxidation resistance, wear resistance and corrosion resistance.

Summary and prospects The high-temperature eutectic composites composed of high-entropy alloy and ceramic have superior eutectic structural stability and performance such as high-temperature strength, which are expected to be applied in the high-temperature fields. However, the corresponding research on these eutectic composites is still in infancy, a relationship among composition, structure and performance is relatively unclear. In the future, the development of these eutectic composites is mainly carried out from five aspects, *i.e.*, theoretical design and computational simulation, synthesis and preparation of new materials, multi-scale structure design, high-temperature oxidation resistance of enhanced materials, and improvement of mechanical properties of materials.

Keywords high-entropy alloys; ceramic; eutectic structure; mechanical properties