

在碳化物陶瓷中构筑金属原子层分相共生结构

鲍伟超¹, 郭晓杰¹, 辛晓婷^{1,3}, 彭湃², 王新刚¹,
刘吉轩², 张国军², 许钊钊¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 东华大学 功能材料研究中心, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 3. 中国科学院大学 材料科学与光电子功能中心, 北京 100049)

摘要: 在保持结构陶瓷高硬度的同时提高其韧性和塑性, 可以显著拓展其在极端环境中的应用前景, 其中微结构设计是一项重要策略。本工作研究了在碳化物陶瓷中构筑金属单原子层分相共生结构的可行性。以过渡金属单质、石墨和少量 Al 为原材料, 采用放电等离子体烧结工艺在 1900 °C 和 30 MPa 压力下制备不同组元数的过渡金属碳化物陶瓷, 发现只有高熵(TiZrHfNbTa)C 陶瓷形成了 Al 原子层分相共生结构。该结构不是长程序的单相化合物(如 MAX 相), 而是一种无周期性的碳化物和金属单原子层交叉堆叠的复合物。通过纳米至原子尺度的球差校正透射电子显微镜和能谱表征, 揭示了少量 Al 单原子层无周期性地嵌入高熵碳化物面心立方结构的{111}面。结合第一性原理计算, 发现形成原子层分相共生结构的关键因素不是 Al 在不同碳化物晶格中的扩散差异, 而是高熵带来的热力学稳定性、晶格畸变和迟滞扩散效应等。本研究有助于推动结构陶瓷中原子尺度微结构的设计和调控, 从而获得硬度-强度-韧性综合力学性能优异的结构陶瓷。

关键词: 结构陶瓷; 高熵碳化物陶瓷; 金属原子层分相; 共生结构

中图分类号: TQ174; P575 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)01-0017-06

Establishment of Symbiotic Structure with Metal Atomic-layer Phase-separation in Carbide Ceramics

BAO Weichao¹, GUO Xiaojie¹, XIN Xiaoting^{1,3}, PENG Pai², WANG Xingang¹,
LIU Jixuan², ZHANG Guojun², XU Fangfang¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Institute of Functional Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Microstructural design is a promising strategy to enhance the toughness and plasticity of structural ceramics while maintaining their inherently excellent hardness, which can facilitate their applications in extreme environments. In this work, the possibility of establishing a symbiotic structure with metal atomic-layer phase-separation (MALPS) in carbide structural ceramics was investigated. The carbide ceramic samples were

收稿日期: 2024-06-11; 收到修改稿日期: 2024-07-15; 网络出版日期: 2024-07-26

基金项目: 国家自然科学基金(52032001, 52102081); 上海市无机非金属材料分析测试表征专业技术服务平台(19DZ2290700)
National Natural Science Foundation of China (52032001, 52102081); Shanghai Technical Platform for Testing and Characterization on Inorganic Materials (19DZ2290700)

作者简介: 鲍伟超(1988-), 男, 副研究员. E-mail: baoweichao@mail.sic.ac.cn

BAO Weichao (1988-), male, associate professor. E-mail: baoweichao@mail.sic.ac.cn

通信作者: 许钊钊, 研究员. E-mail: ffxu@mail.sic.ac.cn

XU Fangfang, professor. E-mail: ffxu@mail.sic.ac.cn

synthesized from raw materials comprising transition metals with different component numbers, graphite powders, and a small amount of aluminum by spark plasma sintering at 1900 °C and under a pressure of 30 MPa. It was found that Al-MALPS structure was observed exclusively in the high-entropy (TiZrHfNbTa)C ceramic, which was not a MAX phase with long-range-order but rather a composite featuring a non-periodic cross-stacking of single metal atomic layers within the carbide matrix. Characterization by spherical aberration correction transmission electron microscopy and energy dispersive spectroscopy from nanometer to atomic scales revealed that the single Al atomic layers were sparsely embedded onto the {111} planes of the carbide face-centered cubic structure. Combined with the first-principles calculations, the formation of MALPS structure was found to be driven by thermodynamic stability, lattice distortion, and sluggish-diffusion effect of high entropy, rather than the differential diffusion of Al in various carbide lattices. This work could promote the design and regulation of atomic-scale microstructures in structural ceramics, aiming for high performance with synergetic high hardness-strength-toughness.

Key words: structural ceramic; high-entropy carbide ceramic; metal atomic-layer phase-separation; symbiotic structure

结构陶瓷如碳化物(MC)、硼化物、氮化物、氧化物和硅化物等,已成为航空航天和核能用超高温结构材料重要成员之一^[1-4]。然而,结构陶瓷普遍存在韧性较低和不易加工的缺点,改善其韧性和塑性有助于其在极端环境领域的广泛应用^[5]。通过在碳化物陶瓷晶格中插入金属原子层分相,来提高陶瓷的综合力学性能,从而综合提升硬度-强度-韧性,是一种全新的微结构设计理念和构筑策略。

已有研究表明,原子级调控对陶瓷性能的提升具有显著作用,例如,稀土元素在 Al_2O_3 晶界中的单层富集显著提升了陶瓷的抗蠕变性能^[6]。本课题组近期研究发现,高硼化物晶粒内部的双层高熵金属层与本体形成的互锁结构显著提高了材料的电导率和硬度^[7]。原子层分相共生结构将两种异质物相在纳米和原子尺度随机糅合,不同于 MAX 相等单相化合物的高密度周期性结构(MC 与金属单原子层的交叉堆叠),这种微尺度的陶瓷-金属的分相共生结构有望调控各自的功能基元特性,类似于高熵的鸡尾酒效应,赋予材料新的独特性能。

在碳化物陶瓷中,MAX 相作为一个重要成员,其结构特点在于金属原子层周期性嵌入二元碳化物面心立方晶格中,根据周期不同,可形成 211、312 和 413 等多种构型^[8-9]。对于 Al 作为主族元素的 MAX 相来说,大量周期性 Al 单原子层提高了材料的韧性,但显著降低了硬度。在 MAX 相的研究过程中,有学者发现原子层分布存在两种周期共存的现象^[10],表明 Al 层在碳化物晶体结构中具有调节分布的可能性。因此,本工作尝试首先在碳化物陶瓷中设计少量且无周期性分布的原子层分相共生结构,通过减少 Al 层含量来保持陶瓷的高硬度,同时

实现增韧增塑。

碳化物陶瓷如 ZrC、TaC 和 HfC 等,具有高熔点(>3500 °C)、低密度、适中的热膨胀系数和线膨胀系数、高热导率和良好的抗辐照损伤等特性^[11-13]。本工作利用多元固溶的熵-焓变化关系,首次在高熵碳化物陶瓷中获得原子层分相共生结构,利用球差校正透射电子显微镜进行纳米至原子尺度的深入表征,并且结合第一性原理计算,探讨原子层分相共生结构的形成机制,为后续调节优化该结构的制备提供指导。

1 实验方法

1.1 材料制备

选择 Ti($\geq 99.0\%$, $\sim 74\ \mu\text{m}$)、Zr($\geq 98.0\%$, $\sim 5\ \mu\text{m}$)、Hf($\geq 98.0\%$, $\sim 74\ \mu\text{m}$)、Nb($\geq 99.8\%$, $\sim 44\ \mu\text{m}$)、Ta($\geq 99.9\%$, $\sim 44\ \mu\text{m}$)、Al($\geq 99.0\%$, $\sim 100\ \mu\text{m}$)与石墨($\geq 99.9\%$, $\sim 40\ \text{nm}$)等单质粉体,按照摩尔比 M(M=Ti、Zr、Hf、Nb、Ta(等摩尔比)): Al : C=2 : 0.7 : 1 进行高熵碳化物陶瓷的组分配料。为了探讨构型熵对分相共生结构的影响,按照 M : Al : C=6 : 1 : 5 进行单元(M=Hf)、二元(M=Hf、Ti(等摩尔比))和三元(M=Hf、Ti、Ta(等摩尔比))碳化物陶瓷的组分配料。以丙酮为分散剂, Si_3N_4 球为研磨介质,按照 6 : 1 的球料质量比混合后以转速 400 r/min 球磨 8 h。球磨后浆料旋蒸干燥,再将混合物粉末放入石墨磨具中进行放电等离子体烧结(HP-D-25, FCT, 德国),在氩气气氛、1900 °C、30 MPa 条件下保温保压 15 min。

1.2 微观结构表征

对制备好的陶瓷块体进行切片、研磨、抛光, 制成厚度约 40 μm 的薄片。再利用 5 kV Ar 离子进行离子减薄(PIPS II 695, Gatan, 美国), 获得适用于透射电子显微镜(TEM)分析的样品。使用球差校正透射电子显微镜(ACTEM, Hitachi HF5000, 日本)表征样品的纳米和原子尺度结构, 使用能谱仪(EDS, Oxford X-Max, 英国)分析样品成分。

1.3 理论计算

采用 Vienna *ab initio* simulation package(VASP)进行缺陷形成能和原子迁移能垒的理论计算^[14], 交换相关能选用 Projector augmented wave(PAW)^[15-16]和 Generalized gradient approximation in Perdew, Burke, and Ernzerhof(GGA-PBE)近似^[17]。利用 VESTA 软件构建 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞, 总共 64 个原子。K 点设置为 $5 \times 5 \times 5$, 截断能设置为 600 eV, 计算弛豫精度设置为 $<10^{-6}$ eV/atom。采用 Climbing image nudged elastic band(CINEB)方法^[18], 基于相邻位置计算迁移能垒。

2 结果与讨论

2.1 纳米尺度的结构信息

多元陶瓷体系中, 不同金属原子的扩散速率、晶体结构、原子半径和电负性存在差异, 在烧结过程中很容易出现分相和偏析。本工作利用多元体系复杂性, 在高熵碳化物(TiZrHfNbTa)C 陶瓷中设计了原子层分相, 探讨了原子层分相共生结构的形成机制。图 1(a)是高熵陶瓷样品的元素面分布。Al 元素未均匀分布在每个晶粒中, 而是与 Zr、Hf 元素的分布呈现明显的负相关。通过图 1(b, c)的高分辨图像及其傅里叶变换衍射花样, 可以判断 Zr 和 Hf 富集区为面心立方(fcc)结构碳化物相, 而 Al 富集区为六方 MAX 相。这说明 Zr 和 Hf 较易固溶在高对称性的 fcc 结构中, 而较难固溶在六方 MAX 相中, 这与本课题组前期报道的高熵碳化物和 MAX 相复合材料的类似^[19]。显然, 在本工作的组分配比以及烧结条件下, 立方碳化物相和六方 MAX 相具有各自的热力学稳态元素, 即使 Al 掺入量较少, 仍优先形成长程序的 MAX 相。

对高熵碳化物相的精细结构进行表征分析时, 意外发现其并非是纯 fcc 碳化物相, 少量 Al 进入立方晶格中, 并以单原子层的形式镶嵌在立方结构的 $\{111\}$ 面上, 类似于 MAX 相的结构片段。如图 2(a)TEM 明场图像和图 2(b)高分辨图像所示, 有些碳化物晶粒内出现一定数量的面缺陷。对不同区

域(图 2(b))进行傅里叶变换(图 2(c~e)), 发现黄色标记框内具有完美的单晶 fcc 结构(图 2(c)); 绿色标记框区域呈现具有三倍超周期的 MAX 相结构(图 2(d)); 而金色标记框区域的衍射图像显示出典型的层错 fcc 结构特征(图 2(e)), 即衍射斑在垂直于 $\{111\}$ 密堆面方向上被拉长。

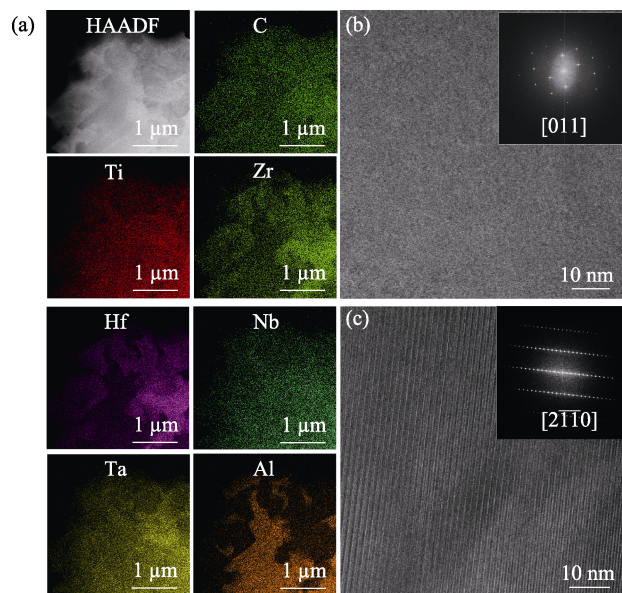


图 1 (TiZrHfNbTa)C 高熵陶瓷样品的微观结构表征
Fig. 1 Microstructure characterization of (TiZrHfNbTa)C high-entropy ceramic sample
(a) High angle annular dark field (HAADF) image and EDS elemental mappings; High-resolution electron microscope (HREM) images of (b) face-centered cubic carbide phase and (c) hexagonal MAX phase with Fourier transformed patterns at the top right corners

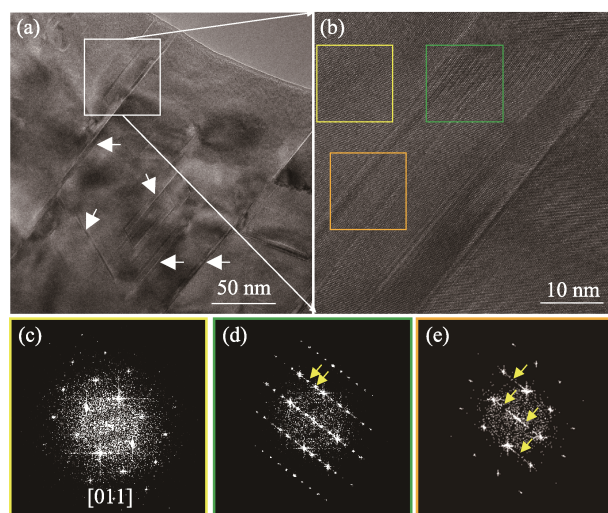


图 2 (TiZrHfNbTa)C 高熵陶瓷样品中碳化物晶粒的精细结构表征

Fig. 2 Fine structure characterization of carbide grains in (TiZrHfNbTa)C high-entropy ceramic sample
(a) TEM bright field image; (b) HREM image; (c-e) Fourier transformed patterns of corresponding areas marked by yellow, green and gold squares in (b). Colorful images are available on website

2.2 原子尺度的结构信息

通过 ACTEM 对图 2(b)中金色标记框区域的面缺陷结构进行分析。由 EDS 元素面分析(图 3(a))和线分析(图 3(b))可以清晰地看到面缺陷处的 Al 富集。高角环形暗场(HAADF)图像(图 3(b))表明, Al 以类 MAX 相结构中的单原子层形式镶嵌在高熵碳化物立方晶格的{111}面。由于 Al 原子质量轻于其他金属元素,其在 HAADF 图像中衬度较暗。在六方 MAX 相中, Al 周期性地嵌入立方碳化物结构的某个{111}面,表现为六方长程序结构,且 Al 原子层两侧碳化物结构呈孪晶对称,类似于图 3(b)中的构型。研究发现,稀疏 Al 原子层镶嵌结构可以分布在碳化物立方相结构中的任何一个{111}密堆面上,形成如图 4(a, b)所示的交织微结构。

图 4(c)展示了晶界和原子层分相共生结构的关系。晶界由红色箭头标记,可以看出晶界比较窄,而暗色衬度表明存在 Al 富集现象,这说明界面扩散和晶粒内扩散具有相关性。晶界附近, Al 在晶粒内扩散并不均匀。图 4(b, c)中绿色箭头标记区域显示 Al

在晶粒内扩散可以从一个晶面转移到邻近的平行晶面;金色箭头标记区域显示 Al 在晶粒内扩散的程度较低;黄色箭头标记区域显示 Al 原子层衬度的变化,表明 Al 在原子层中分布不均匀。

2.3 原子层分相共生结构形成原因探讨

Al 原子层分相共生结构在碳化物体系中可能存在两种形成机制:一是 Al 原子在碳化物结构中迁移扩散;二是 MAX 相结构的熵焓调节。对于第一种机制,主要考虑 Al 在碳化物结构中的存在形式及其迁移能垒。图 5 显示了通过第一性原理计算得到的不同单元碳化物的形成能及其结构中 Al 间隙的形成能和迁移能垒。从单元碳化物的形成能来看, HfC 最低,其次是 ZrC,说明它们的碳化物相最稳定,因此 Zr 和 Hf 元素倾向于固溶在 fcc 碳化物中,这与本研究的发现一致(图 1)。TaC 中 Al 间隙的形成能和迁移能垒最高, ZrC 中最低,这与研究发现的 Ta 元素在 fcc 碳化物相和 MAX 相中均匀分布以及富 Zr 元素的物相中 Al 含量最少相矛盾。因此,第二种机制的熵焓调节可能在原子层分相共生结构的

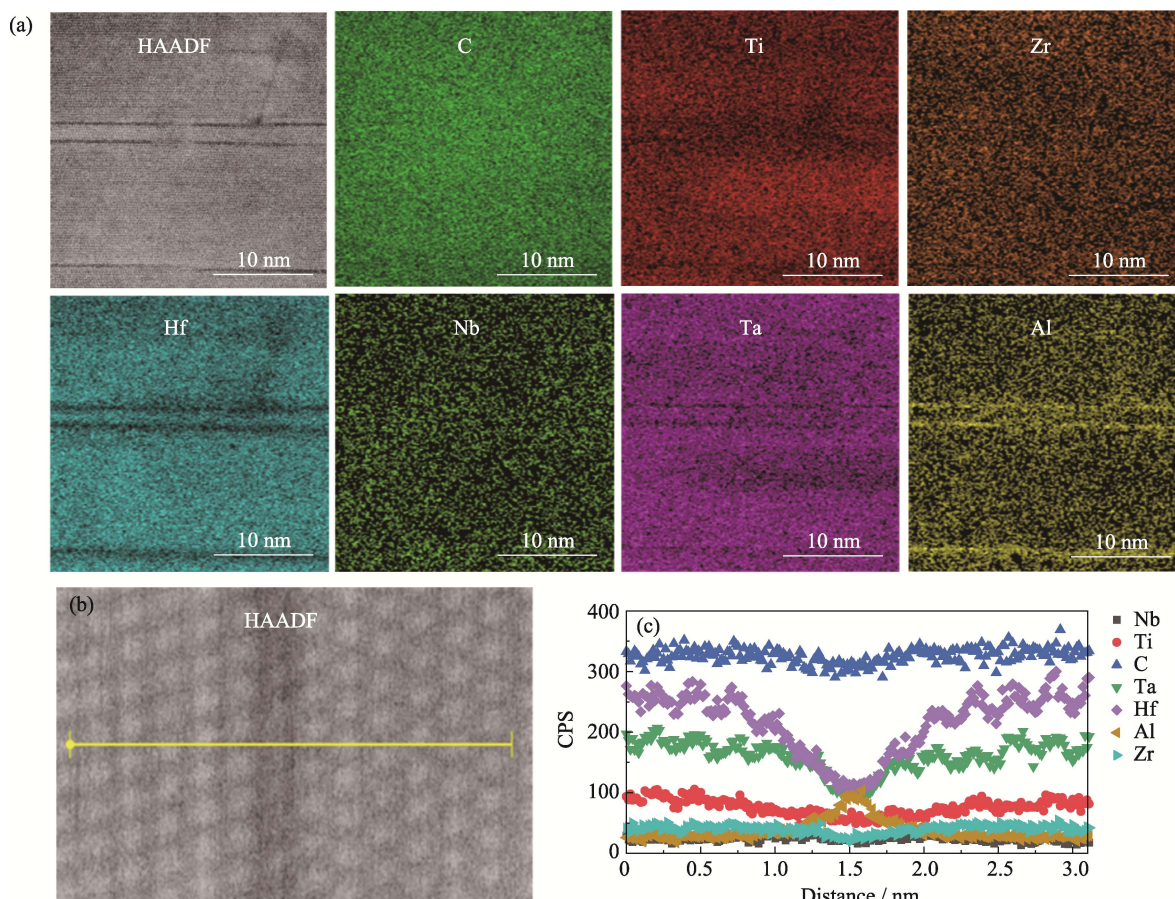


图 3 (TiZrHfNbTa)C 高熵陶瓷样品中碳化物晶粒的 ACTEM 表征

Fig. 3 ACTEM characterization of carbide grains in (TiZrHfNbTa)C high-entropy ceramic sample
(a) HAADF image and EDS elemental mappings; (b) HAADF atomic image; (c) EDS line scan of the yellow line in (b). Colorful images are available on website

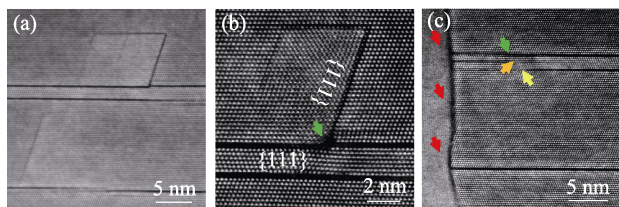


图 4 (TiZrHfNbTa)C 高熵陶瓷样品中碳化物晶粒的 HAADF 图像

Fig. 4 HAADF images of carbide grains in (TiZrHfNbTa)C high-entropy ceramic sample

(a) Low-magnification HAADF image; (b) HAADF atomic image; (c) HAADF atomic image of a grain boundary area. The grain boundary is marked by red arrows and planar defects are marked by arrows of other colors. Colorful images are available on website

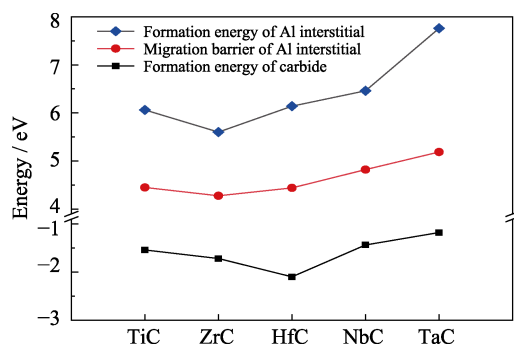


图 5 不同单元碳化物陶瓷的形成能及其结构中 Al 间隙的形成能和迁移能垒

Fig. 5 Formation energies of different single carbides, and formation energies and migration barriers of Al interstitials in these carbides

形成中起主要作用。当然, Al 原子在结构内的扩散形式除了间隙位迁移外,还有可能与其它金属元素发生少量的位置互换,形成反位缺陷,或通过空位迁移。这些扩散形式会受到位错、晶格畸变和成分振荡等因素的影响,其深层原因有待进一步研究。

熵焓调节机制可以通过改变构型熵进行判断。根据上述元素分布特征及 Al 间隙在碳化物中形成能和迁移能垒的计算结果,采用相同的制备方法,在 HfC、(TiHf)C 和 (TiHfTa)C 陶瓷的合成中加入少量 Al 元素,尝试构筑原子层分相共生结构。对这三个碳化物样品的多个晶粒区域进行 TEM 表征,发现未形成原子层分相共生结构(图 6)。由于 Al 的添加量比较少,这些样品未形成 MAX 相。所添加的 Al 元素部分吸收杂质氧形成氧化铝,部分形成含铝合金相。由此可见,原子层分相共生结构的生成条件较为苛刻,需要较大的构型熵来稳定类 MAX 相的原子层分相共生结构。根据 MAX 相的形成机制^[20],随着温度升高,先形成含铝合金相,再形成碳化物相,最后两者反应形成 MAX 相。从热力学角度看,高熵可以稳定结构,抵消 Al 进入碳化物晶格引起的焓上升,因此相比单元、二元和三元组分,五元组分的构型熵极高,能够稳定原子层分相共生结构。从动力学角度看,高熵带来的元素振荡和结构畸变会减缓 Al 的扩散(即迟滞扩散效应),同时,Al 添加量较少会导致 Al 原子层稀疏且无规律地插入碳化物

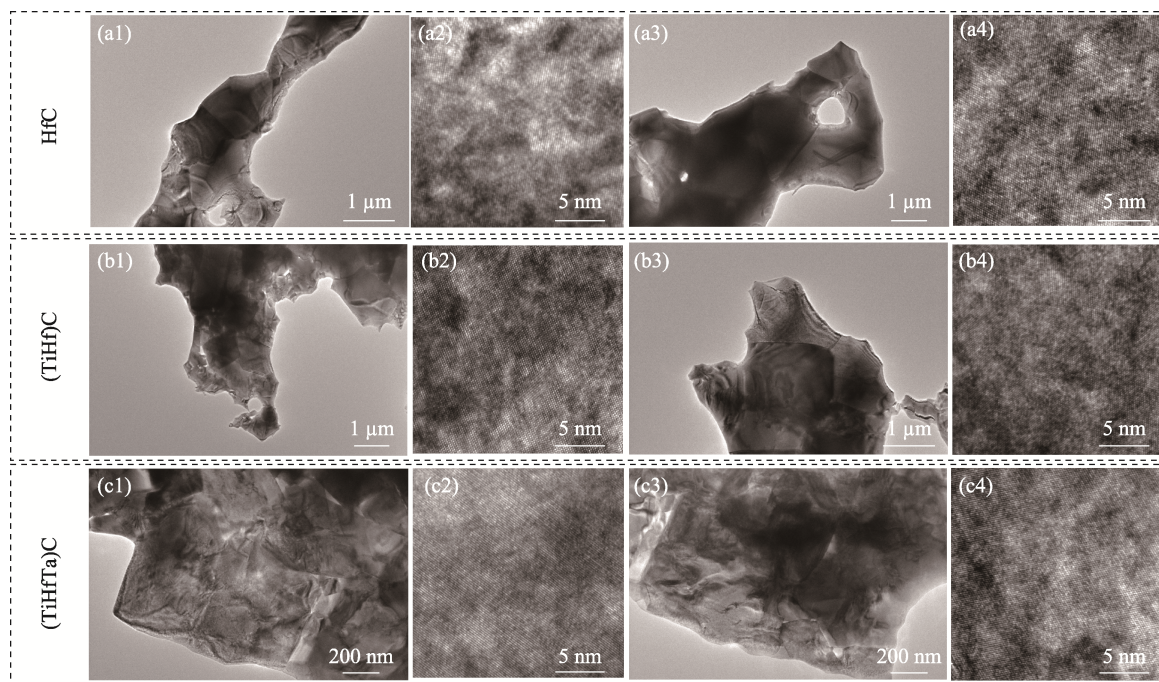


图 6 HfC, (TiHf)C 和 (TiHfTa)C 陶瓷样品的 TEM 表征

Fig. 6 TEM characterization of HfC, (TiHf)C and (TiHfTa)C ceramic samples
(a1, a3, b1, b3, c1, c3) Bright field images; (a2, a4, b2, b4, c2, c4) HREM images

晶格中。需进一步通过组分调控和综合考虑熵-焓变化关系来探明 Al 原子层分相共生结构的形成规律,进而实现原子层分相共生结构的可控制。

3 结论

本工作在高熵(TiZrHfNbTa)C 陶瓷中成功构筑了原子层分相共生结构,并利用 ACTEM 进行了纳米和原子尺度的结构解析。该结构主要是由 Al 元素嵌入立方碳化物的{111}面,形成稀疏且无周期性的单原子层;受到组分调控的影响,Hf 和 Ta 富集区域避免了形成长程序的 MAX 相,转而形成了 Al 原子层分相共生结构。结合第一性原理计算并对比单元、二元和三元碳化物陶瓷的微观结构,发现高熵带来的热力学稳定性、晶格畸变和迟滞扩散效应是原子层分相共生结构形成的重要因素。

本工作探索了在碳化物陶瓷中构筑原子层分相共生结构的可行性,发现可依据热力学和动力学机制来调控陶瓷结构中主族元素原子层镶嵌结构的密度和分布。通过构筑这种特殊结构,有望发挥和调控碳化物-金属原子层各自的功能基元特性,最终获得硬度-强度-韧性综合力学性能优异的陶瓷材料。然而,还需要进一步研究如何可控制原子层分相共生结构,并明确其对力学性能的影响和作用机制。本工作在结构陶瓷中设计构筑原子级微结构的策略,为提升陶瓷综合性能开辟了新路径。

参考文献:

- [1] DONG S, WANG J, NI D. Structural ceramics—the cornerstone of human civilization. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(6)**: 569.
- [2] QIN Y, LIU J X, LIANG Y, *et al.* Equiatomic 9-cation high-entropy carbide ceramics of the IVB, VB, and VIB groups and thermodynamic analysis of the sintering process. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11(7)**: 1082.
- [3] YANG Q, WANG X, BAO W, *et al.* Influence of equiatomic Zr/(Ti, Nb) substitution on microstructure and ultra-high strength of (Ti, Zr, Nb)C medium-entropy ceramics at 1900 °C. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11(9)**: 1457.
- [4] XIN X T, BAO W C, WANG X G, *et al.* Reduced He ion irradiation damage in ZrC-based high-entropy ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12(5)**: 916.
- [5] WYATT B C, NEMANI S K, HILMAS G E, *et al.* Ultra-high temperature ceramics for extreme environments. *Nature Reviews Materials*, 2024, **9**: 773.
- [6] BUBAN J P, MATSUNAGA K, CHEN J, *et al.* Grain boundary strengthening in alumina by rare earth impurities. *Science*, 2006, **311(5758)**: 212.
- [7] CUI J, ZHENG X, BAO W, *et al.* Coexistence of superhardness and metal-like electrical conductivity in high-entropy dodecaboride composite with atomic-scale interlocks. *Nano Letters*, 2023, **23(20)**: 9319.
- [8] DING H, LI M, LI Y, *et al.* Progress in structural tailoring and properties of ternary layered ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38(8)**: 845.
- [9] ZHANG Z, DUAN X, QIU B, *et al.* Preparation and anisotropic properties of textured structural ceramics: a review. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, **8(3)**: 289.
- [10] LIN Z, ZHUO M, ZHOU Y, *et al.* Microstructures and theoretical bulk modulus of layered ternary tantalum aluminum carbides. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89(12)**: 3765.
- [11] CAI F Y, NI D W, DONG S M. Research progress of high-entropy carbide ultra-high temperature ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(6)**: 591.
- [12] NI D W, CHENG Y, ZHANG J P, *et al.* Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11(1)**: 1.
- [13] LIU T, LEI L, ZHANG J, *et al.* Unveiling the transporting mechanism of (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Hf_{0.2}Ta_{0.2})C at room temperature. *Crystals*, 2023, **13(4)**: 708.
- [14] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, **54(16)**: 11169.
- [15] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1994, **50(24)**: 17953.
- [16] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1999, **59(3)**: 1758.
- [17] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77(18)**: 3865.
- [18] HENKELMAN G, UBERUAGA B P, JÓNSSON H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *Journal of Chemical Physics*, 2000, **113(22)**: 9901.
- [19] BAO W C, WANG X, DING H J, *et al.* High-entropy M₂AlC-MC (M=Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) composite: synthesis and microstructures. *Scripta Materialia*, 2020, **183**: 33.
- [20] WANG X H, ZHOU Y C. Layered machinable and electrically conductive Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ ceramics: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, **26(5)**: 385.