

(TiVNbMoW) C_x 高熵陶瓷的单相形成过程与碳空位调控

崔宁¹, 张玉新^{1,3}, 王鲁杰^{2,3,4}, 李彤阳^{2,3,4},
于源², 汤华国^{2,3}, 乔竹辉^{2,3,4}

(1. 青岛理工大学 机械与汽车工程学院, 青岛 266525; 2. 中国科学院 兰州化学物理研究所, 兰州 730000; 3. 烟台先进材料与绿色制造山东省实验室, 烟台 264006; 4. 烟台中科先进材料与绿色化工产业技术研究院, 烟台 264006)

摘要: 高熵过渡金属碳化物(HETMCs)因其卓越的物化特性, 逐渐成为先进结构材料领域的研究热点, 尤其是(TiVNbMoW)C 以其出色的力学性能与耐磨性而备受关注。然而, 关于(TiVNbMoW)C 的单相形成过程及碳空位浓度对其力学性能影响的研究尚存在不足。本研究创新性地选用 TiC、VC、NbC、Mo₂C、WC、单质 W 粉及石墨粉为原料, 采用放电等离子热压烧结技术, 成功制备出具有不同碳空位浓度的(TiVNbMoW) C_x , 并系统研究了碳空位对材料的相组成及演变、显微形貌及力学性能的影响, 结果如下。1) Ti-V-Nb-Mo-W-C 体系在 1500 °C 下 Mo、Ti、Nb 和 V 元素对应的碳化物已经开始相互固溶, 形成(MoTiNbV)C 相; 随着温度升高, W 元素参与固溶, 1700 °C 时材料实现致密化, 1800 °C 时形成(TiVNbMoW)C 高熵单相。2) C 与过渡金属质量比(C/TM)对试样的相结构和显微组织影响显著。当 C/TM 为 0.7 时, W 元素无法固溶, 试样由(MoTiNbV)C 和 W₂C 两相组成; 当 C/TM 为 0.8 时, 试样为单相(TiVNbMoW)C 且存在大量的碳空位; 当 C/TM 为 0.9 时, 碳空位达到饱和; 当 C/TM 为 1.0 时, 碳在试样内部富集, 并导致致密化程度下降。3) 合适的碳空位浓度有益于细化晶粒并提升材料的力学性能, C/TM 为 0.8 的试样展现出最高的硬度、弹性模量和断裂韧性, 综合力学性能最佳。本研究为深入理解(TiVNbMoW) C_x 高熵碳化物提供了重要基础, 未来可通过引入其他元素优化材料性能, 拓展其在高端制造等领域的应用。

关键词: 高熵过渡金属碳化物; 致密化; 碳空位浓度; 力学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)05-0511-10

Single-phase Formation Process and Carbon Vacancy Regulation of (TiVNbMoW) C_x High-entropy Ceramics

CUI Ning¹, ZHANG Yuxin^{1,3}, WANG Lujie^{2,3,4}, LI Tongyang^{2,3,4}, YU Yuan²,
TANG Huaguo^{2,3}, QIAO Zhuhui^{2,3,4}

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China; 2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 3. Shandong Laboratory of Advanced Materials and Green Manufacturing at Yantai, Yantai 264006, China; 4. Yantai Zhongke Research Institute of Advanced Materials and Green Chemical Engineering, Yantai 264006, China)

Abstract: High-entropy transition metal carbides (HETMCs) have emerged as promising candidate materials in

收稿日期: 2024-11-12; 收到修改稿日期: 2024-12-22; 网络出版日期: 2025-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(252102080, 52375217); 山东省实验室(SYS202204); 甘肃省青年科学基金(23JRRA598)
National Natural Science Foundation of China (252102080, 52375217); Shandong Provincial Laboratory (SYS202204);
Gansu Youth Science Foundation (23JRRA598)

作者简介: 崔宁(1987-), 男, 副教授. E-mail: cuining@qut.edu.cn

CUI Ning (1987-), male, associate professor. E-mail: cuining@qut.edu.cn

通信作者: 王鲁杰, 副研究员. E-mail: ljwang@licp.cas.cn; 乔竹辉, 研究员. E-mail: zhqiao@licp.cas.cn

WANG Lujie, associate professor. E-mail: ljwang@licp.cas.cn; QIAO Zhuhui, professor. E-mail: zhqiao@licp.cas.cn

advanced structural application due to their superior physical and chemical properties compared to traditional carbides. Among these materials, (TiVNbMoW)C has garnered attention due to its outstanding mechanical properties and wear resistance. However, previous studies on the single-phase formation process of (TiVNbMoW)C and the effect of carbon vacancy concentration on its mechanical properties remain inadequate. In this study, TiC, VC, NbC, Mo₂C, WC, elemental W powder, and graphite powder were innovatively selected as raw materials, and (TiVNbMoW)C_x with different carbon vacancy concentrations was successfully prepared by spark plasma hot pressing sintering technology. Effects of carbon vacancies on phase composition, phase evolution, microstructure, and mechanical property of the material were systematically studied. The results show that in the Ti-V-Nb-Mo-W-C system, the carbides corresponding to Mo, Ti, Nb and V elements began to dissolve into each other at 1500 °C, forming (MoTiNbV)C phase. With increase of temperature, W element gradually participates in solid solution, resulting in densification of the material at 1700 °C, and formation of (TiVNbMoW)C as a high entropy single phase occurs at 1800 °C. The mass ratio of carbon to transition metals (C/TM) has a great influence on phase structure and microstructure of the material. When the C/TM is 0.7, the W element cannot dissolve sufficiently to form a single-phase structure, resulting in a composition consisting of (MoTiNbV)C and W₂C phases. At a C/TM of 0.8, the sample exhibits a single-phase (TiVNbMoW)C structure characterized by a large number of carbon vacancies. At a C/TM of 0.9, carbon vacancies reach saturation. At a C/TM of 1.0, excessive carbon enrichment within the material results in a decreased degree of densification. An optimal concentration of carbon vacancies is beneficial for grain refinement and enhancement of the mechanical properties of materials. The sintered sample with a C/TM of 0.8 exhibits the highest hardness, elastic modulus and fracture toughness, demonstrating the most favorable integral mechanical properties. Therefore, this study provides an important basis for a comprehensive understanding of (TiVNbMoW)C_x high-entropy carbides. Future research may introduce additional elements to optimize material properties and broaden its application in high-end manufacturing and related fields.

Key words: high-entropy transition metal carbide; densification; carbon vacancy concentration; mechanical property

近年来, HETMCs 因其较单一碳化物具有更高的熔点^[1]、硬度^[2]、抗蠕变性^[3], 更低的热导率^[4], 更好的抗氧化性^[5]以及更优异的吸波性能^[6]而成为研究热点。

目前, 关于 HETMCs 的研究主要集中在粉体合成和烧结工艺方面^[7]。Wei 等^[8]分别以金属单质粉末及炭黑、单元过渡金属碳化物粉末以及经碳热还原的过渡金属氧化物粉末为原料, 制备出 (TiZrNbTaW)C 碳化物粉体, 通过放电等离子热压烧结, 发现不同原料粉末合成的高熵碳化物在致密度和显微结构上存在显著差异。其中, 以碳热还原金属氧化物粉末为原料制备的样品具有最高的致密度和最佳的力学性能。Yu 等^[9]在 2200 °C 下采用无压烧结工艺技术制备得到致密度为 97% 的 (HfNbTiTaZr)C 高熵碳化物。Istomin 等^[10]在 1750 °C 经热压烧结得到致密度为 99.4% 的 (HfNbTiTaZr)C 高熵陶瓷。烧结温度对高熵碳化物的微观结构和力学性能也有重大影响。Hai 等^[11]研究了不同烧结温度 (1600~2100 °C) 对 (TaTiVW)C 高熵陶瓷的相组成、

微观结构和性能的影响。结果显示单相形成温度及致密化温度最低为 1700 °C; 烧结温度从 1700 °C 提高到 2100 °C, 该高熵陶瓷的平均晶粒尺寸持续增大, 元素分布逐渐均匀, 试样的硬度呈先升高后下降的趋势, 断裂韧性随烧结温度升高而提升, 在 2100 °C 下烧结得到的样品表现出最佳的摩擦磨损性能。高熵陶瓷的“鸡尾酒”效应^[12]也推动了高熵碳化物体系的探索。Li 等^[13]采用金属单质粉末和炭黑制备了不同碳化学计量偏差的 (TiVNbMoW)C_x 高熵碳化物, 并全面研究了其抗氧化性能。此外, 该团队通过放电等离子热压烧结非化学计量比的单元碳化物原料, 制备得到 (TiVNbMoW)C_{0.875} 高熵碳化物, 发现其在常温及高温下具有优异的摩擦磨损性能^[14]。有研究表明^[15], 材料的硬度 (H) 与弹性模量 (E) 之比可以在一定程度上衡量其耐磨损能力。(TiVNbMoW)C 由于具有较高的 H/E 比值, 显示出良好的耐磨潜力。众所周知, 碳空位浓度会影响材料的硬度和模量等。Luo 等^[16]通过碳热还原法制备了 (TiZrNbTaMo)C_x 高熵陶瓷, 当 C 含量 (x , 摩尔分数)

从 0.70 增至 0.85 时, 碳空位浓度降低, 高熵陶瓷的硬度和韧性分别从 23.72 GPa 和 1.69 MPa·m^{1/2} 提高到 25.45 GPa 和 2.37 MPa·m^{1/2}。然而, Chen 等^[17]研究发现, (MoTaTiVW)C_x 高熵陶瓷的硬度和断裂韧性随着碳空位浓度的增加而提高。因此, 碳空位浓度对高熵碳化物力学性能的影响因组成元素不同而存在差异, 缺乏普适性, 探究碳空位浓度对 (TiVNbMoW)C_x 力学性能的影响是其性能研究的重要补充。

本研究以单元过渡金属碳化物(TiC、VC、Mo₂C、NbC、WC)、金属 W 粉和石墨粉为原料, 通过计算高熵碳化物的晶格尺寸差, 科学预测材料的单相形成能力。基于此, 探究温度对材料单相形成过程和元素分布的影响。同时采用放电等离子烧结技术在一定温度下制备具有不同碳空位浓度的 (TiVNbMoW)C_x, 并探究碳空位对试样相组成与演变、显微组织、元素分布与固溶、晶粒尺寸及力学性能的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

本实验以单元过渡金属碳化物 TiC、VC、NbC、Mo₂C、WC 作为主要原料, 通过引入单质金属 W 粉及石墨粉来控制高熵碳化物的 C 含量。表 1 和表 2 分别列出了实验所用原料的基本参数及不同高熵碳化物的原料组成(C/TM 代表 C 与过渡金属质量比)。根据表 2 称取不同的原料, 放入球磨罐中, 按照原料与磨球质量比 1 : 4 加入 WC 磨球, 使用无水乙醇作为溶剂, 在 300 r/min 转速下行星式球磨 16 h, 得到混合浆料。随后, 将浆料在 45 °C 鼓风干燥机中干燥 10 h, 并通过 150 μm(100 目)筛网得到混合粉末。称取一定质量的混合粉末, 在石墨模具中预压成形, 然后移至放电等离子热压烧结炉, 在氩气气氛保护下进行烧结, 升温速率为 100 °C/min, 烧结温度分别设定为 1500、1600、1700 和 1800 °C, 保温时间为 10 min, 施加压力为 45 MPa。为了便于描述和分析, 试样分别记为 1500-0.9、1600-0.9、1700-0.9、

表 1 原料粉末的基本参数

Table 1 Basic parameters of raw material powders				
Raw powder	Average particle size/μm	Purity/%	Crystal structure	Lattice constant/Å
TiC	1	99.9	fcc	4.33
VC	1	99.9	fcc	4.18
NbC	1	99.9	fcc	4.47
Mo ₂ C	1	99.9	hcp	<i>a</i> =3.01, <i>c</i> =4.74
WC	1	99.9	hcp	<i>a</i> =2.91, <i>c</i> =2.83
W	1	99.9	bcc	<i>a</i> =3.165
Graphite	0.05	99.9		

1800-0.9、1800-1.0、1800-0.8、1800-0.7(温度-C/TM)。

1.2 致密度、相组成和显微结构

将样品表面的石墨纸清理干净, 采用阿基米德排水法测算烧结体的密度(ρ_b), 计算公式见式(1)^[18]。

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \rho_0 \tag{1}$$

式中, m_1 、 m_2 、 m_3 分别为烧结体的干重、浮重、湿重, ρ_0 为去离子水的密度。采用带 Cu K α 辐射源的 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, 布鲁克有限公司, 德国)对球磨后的混合粉末和烧结试样进行相结构表征, 扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$, 扫描步长为 0.02° , 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。根据 XRD 结果计算晶格常数(a)和离子数(Z)。各单相试样的理论密度通过式(2)^[18]进行计算。

$$\rho_t = \frac{MZ}{a^3 N_A} \times 10^{24} \tag{2}$$

式中, ρ_t 为 (TiVNbMoW)C_x 高熵碳化物的理论密度; M 为 (TiVNbMoW)C_x 高熵碳化物的相对分子质量; N_A 为阿伏伽德罗常数。根据各组成相的理论密度和相对含量, 通过“混合法则”计算具有第二相或者多相烧结试样的理论密度。

对烧结试样表面进行磨抛处理, 使表面粗糙度小于 $0.1\ \mu\text{m}$, 采用配备能谱仪探测器(EDS, JEOL-7160f, 日本)的场发射扫描电子显微镜(SEM, JEOL-7160f, 日本)观察样品表面的显微形貌, 并对元素进行定量分析。

表 2 具有不同 C/TM 试样的原料组成

Table 2 Raw material composition of samples with different C/TM							
C/TM	Mass fraction/%						
	TiC	VC	NbC	Mo ₂ C	WC	W	Graphite
1.0	11.26	11.84	19.74	19.18	36.85	0	1.13
0.9	11.39	11.98	19.96	19.40	37.27	0	0
0.8	11.53	12.12	20.19	19.62	18.85	17.69	0
0.7	11.66	12.26	20.43	19.85	0	35.80	0

1.3 力学性能

采用纳米压痕仪(Nano Test 600, Micro Materials, 英国)测试样品的 H 和 E , 测试载荷为 100 mN, 保压时间为 10 s, 每个样品表面测试 5 个点。利用压痕法, 通过显微维氏硬度计测试样品的断裂韧性(K_{IC}), 测试载荷(P)为 5 kg, 保压时间为 10 s, 每个样品测试 5 个点。通过电镜测量裂纹的径向长度(C)。断裂韧性的理论计算公式见式(3)^[19]。

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{C^{3/2}} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 单相形成的理论分析

晶格尺寸差(δ)是衡量高熵碳化物陶瓷原子尺寸差异的有效方法, 通常也用于预测多组元材料单相固溶体的形成能力, 其计算公式见式(4)^[20]。

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N g_i \left[1 - \frac{r_i}{\left(\sum_{i=1}^N g_i r_i \right)} \right]^2} \quad (4)$$

式中, N 为组元数, 5; r_i 为过渡金属碳化物中金属原子 i 的最近扩散距离; g_i 为金属原子 i 的摩尔分数, 0.2。当金属元素为 V、Ti 或 Nb 时, $r_i = a_i / \sqrt{2}$, 其中 a_i 表示金属组元对应的单元碳化物的晶格常数。对于六方结构的 Mo_2C 和 WC , 则有 $r_i = a_i$ 。根据文献[21], 当晶格尺寸差小于 4% 时, 多组元材料体系能够形成稳定的单相固溶体。代入表 1 中的数据, 计算得到 $(TiVNbMoW)C_{0.9}$ 晶格尺寸差为 2.88%, 因此本研究所选的五种单元过渡金属碳化物的混合物料具备形成单相固溶体的潜力。

熵形成能(Entropy Forming Ability, EFA)是一种

预测五元难熔金属碳化物单相形成能力的重要指标^[22]。基于第一性原理, 通过随机计算得到的能量分布谱量化稳定高熵均质相的构型无序性, 以此预测形成均匀高熵单相的倾向。研究表明, 当 EFA 大于 45 时, 五元难熔碳化物可以形成均匀的单相(即高熵碳化物相)。文献[22]计算得出 $(TiVNbMoW)C_{0.9}$ 的 EFA 为 71, 因此理论上该元素体系能够相对容易地形成高熵碳化物。

2.2 高熵碳化物的制备

图 1 给出了 C/TM 为 0.9 的原料粉末经过混合和干燥后的二次电子(SE)-SEM 照片及其元素分布。从图中可以看出, 球磨后的碳化物颗粒细小, 各原料颗粒分散均匀, 未出现团聚现象。

图 2 给出了 C/TM 为 0.9 的混合粉末及其在不同温度下烧结试样的 XRD 图谱及局部放大图, 可以观察到混合粉末有五种明显的单元碳化物衍射峰(图 2(a)), 与原料成分一致。在 1500 °C 下烧结, 除 WC 外, 其它单元碳化物的衍射峰全部消失, 同时生成了新相 $(MoTiNbV)C$ 四元固溶体, 这表明 1500 °C 烧结时, TiC、VC、NbC、 Mo_2C 已开始相互固溶。随着烧结温度升高到 1600 °C, WC 的衍射峰强度减弱, 表明 W 元素在 1500~1600 °C 发生固溶。进一步观察发现, (111) 及 (200) 晶面衍射峰左移(图 2(b))。这是由于 W 元素原子半径最大, 其固溶导致晶格常数增大。根据布拉格方程, 衍射峰左移, 进一步说明 W 元素在 1600 °C 已固溶到 $(MoTiNbV)C$ 中。随着烧结温度继续升高至 1700~1800 °C, XRD 图谱中几乎无法观察到 WC 相的特征衍射峰, 表明 WC 基本实现固溶, 形成 $(TiVNbMoW)C$ 相面心立方结构, 各金属原子等摩尔且随机占据晶格位点, C 原子则位于间隙处。

图 3 为不同温度烧结试样的相对密度。显而易见, 试样的相对密度随着烧结温度的升高而增加。具体而言, 在 1500 和 1600 °C 下烧结试样的相对密

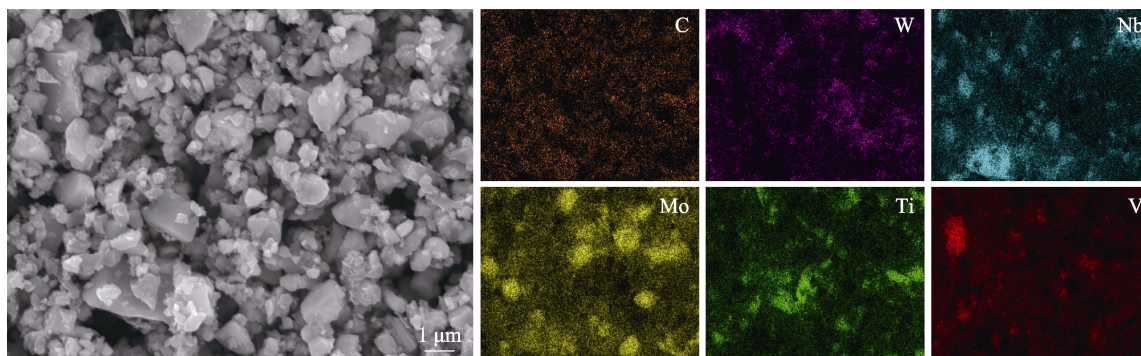


图 1 C/TM 为 0.9 的混合粉末的 SE-SEM 照片及其能谱分析
Fig. 1 SE-SEM image and EDS analyses of mixed powders with C/TM of 0.9

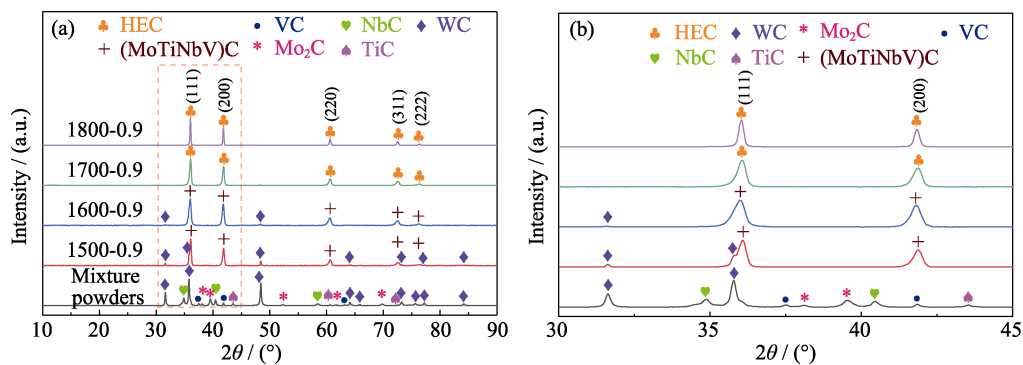


图 2 混合粉末和不同温度烧结试样的 XRD 图谱(a)及其局部放大图(b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and enlarged patterns (b) of mixed powders and samples sintered at different temperatures

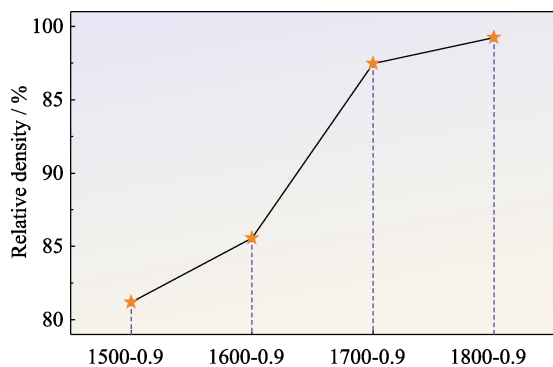


图 3 不同温度烧结试样的相对密度

Fig. 3 Relative densities of samples sintered at different temperatures

度分别为 81.18% 和 85.57%, 1700 和 1800 °C 下烧结试样的相对密度分别达到 97.45% 和 99.22%, 表明实现试样致密化的最低温度为 1700 °C。

图 4 给出了不同温度烧结试样的显微形貌及其元素分布。1500 °C 烧结试样表面可见大量的孔隙, 并且存在明显的两相, 结合 XRD 结果可知, 主相为 $(\text{MoTiNbV})\text{C}$, 第二相为 WC, 图 4(e) 中的 EDS 点扫描分析数据进一步证实了该结果。随着烧结温度从 1500 °C 上升到 1700 °C, 试样表面的孔隙显著减少, WC 几乎不可见, 表明 WC 随着烧结温度的升高持续固溶。在 1800 °C 烧结试样中已经很难观察到孔隙, WC 完全消失。通过对比面扫描能谱图发现, 随着烧结温度的升高, 试样的元素分布更趋于均匀。试样 1800-0.9 的 EDS 点扫描分析显示, 任意位置 Ti、V、Nb、Mo 和 W 元素的摩尔百分含量基本相近(图 4(e)), 表明 1800 °C 下烧结试样的组成元素在微米尺度下分布均匀。总体而言, 随着烧结温度升高, 材料的孔隙显著减少, 致密度有效提升, 这与图 3 的相对密度测试结果高度一致。此外, 在 1800 °C 烧结条件下, WC 完全固溶, 形成了 $(\text{TiVNbMoW})\text{C}$ 单相。综上所述, 在 1800 °C 下成功制备了高致密度的 $(\text{TiVNbMoW})\text{C}$ 高熵陶瓷。

2.3 C/TM 对高熵碳化物的相组成与显微组织的影响

基于上述结果, 本研究继续研究 1800 °C 烧结的不同 C/TM 的高熵碳化物陶瓷。图 5 为不同试样的背散射(BE)-SEM 照片及其元素分布。当试样 C/TM 为 1.0 时, 存在元素的富集现象, 元素面扫描分析显示富集元素为 C。结合试样的原料组成及背散射成像, 富集区域为石墨相。

随着 C/TM 从 1.0 降低到 0.9 和 0.8, 元素面扫描分析表明试样中 C 元素没有出现大面积富集, 各组成元素分布均匀, 表明材料具有成分均一的单相结构。当 C/TM 降低到 0.7 时, 试样呈现两相结构, 如图 5(d) 所示, 分别为白色区域的第二相及灰色区域的基体相。结合图 5(e) 中的 EDS 点扫描分析可知, 两个区域的 C 元素含量相近, 灰色区域中 Ti、V、Nb、Mo 含量差异较小, W 含量偏低, 说明该区域为高熵相; 而白色区域中 W 含量明显高于其它金属元素, 表明 W 元素富集在该区域。

为研究 C/TM 对相结构的影响, 图 6 为不同试样的 XRD 图谱。从图中可以看到, 试样 1800-0.7 具有 $(\text{MoTiNbV})\text{C}$ 和 W_2C 两相, 其余三个试样均形成了 $(\text{TiVNbMoW})\text{C}$ 高熵相, 这与图 5 的 SEM-EDS 结果一致。为进一步分析材料的相组成, 局部放大 XRD 图谱(图 6(b))显示, C/TM 为 1.0、0.9、0.8 的试样虽均为单相, 但其特征衍射峰对应的衍射角略有差异。具体而言, C/TM 自 1.0 下降到 0.9 时, (111) 和 (200) 晶面的衍射峰轻微右移; 而 C/TM 自 0.9 下降至 0.8 时, (111) 晶面衍射峰右移约 0.08° , (200) 晶面衍射峰右移约 0.10° 。这表明试样 C/TM 减小会导致碳空位形成, 进而影响晶格参数。当 C/TM 为 1.0 时, 晶格中的碳处于饱和状态, 多余的 C 产生富集, 如图 5(a) 所示。由于富集的 C 含量较低, XRD 中未观察到相关的衍射峰。当 C/TM 降低到 0.9 时, C 含量减少, 没有形成富集的 C(图 5(b)), 晶格中的 C

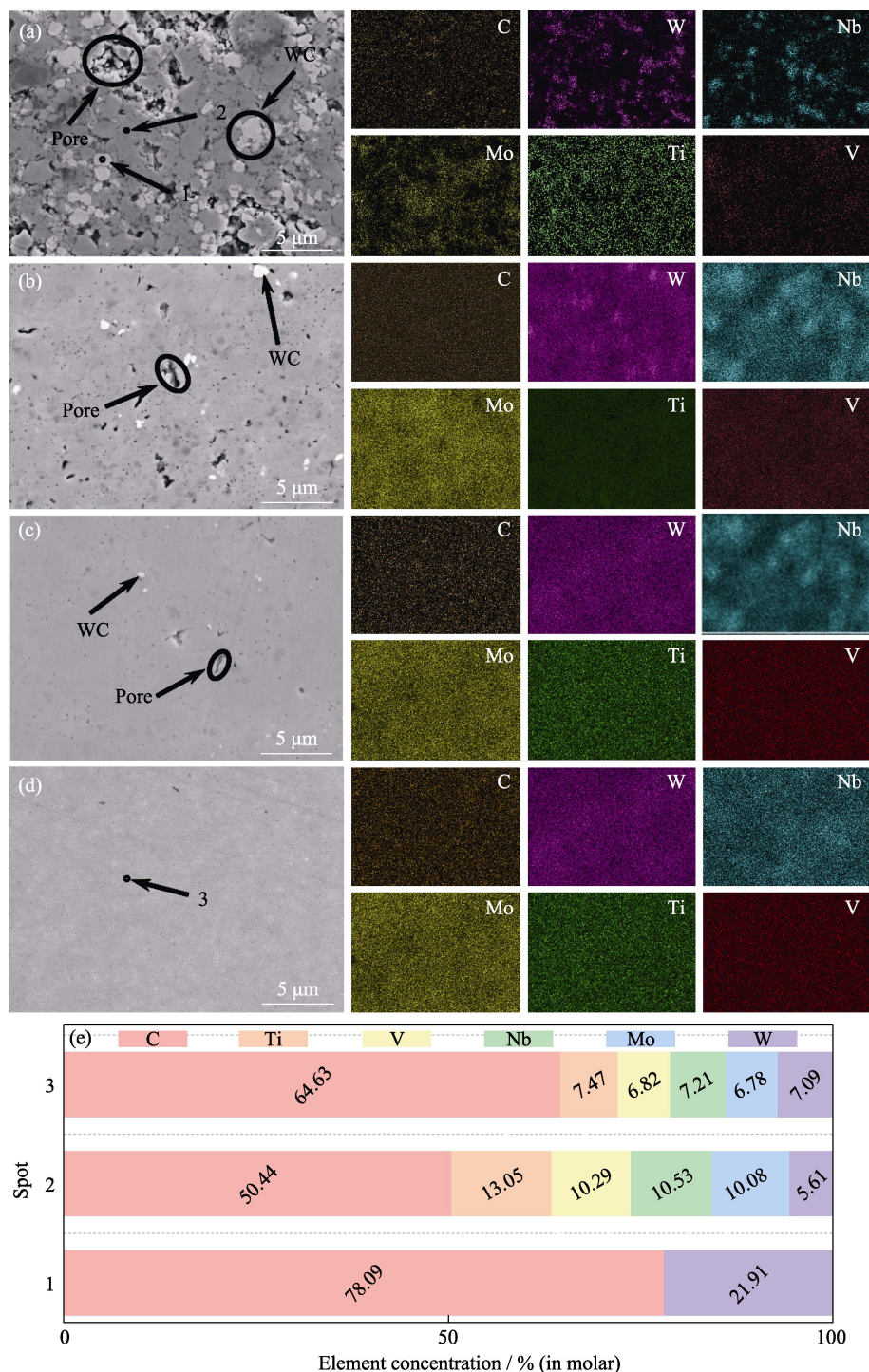


图 4 不同温度烧结 C/TM 为 0.9 试样的 SE-SEM 照片及其能谱分析

Fig. 4 SE-SEM images and EDS analyses of samples with C/TM of 0.9 sintered at different temperatures

(a) 1500 °C; (b) 1600 °C; (c) 1700 °C; (d) 1800 °C; (e) EDS analyses of spots in Fig. (a-d). Colorful figures are available on website

未发生明显变化, 因此衍射峰变化不大。当 C/TM 继续降低到 0.8 时, 晶格中的 C 开始减少, 形成碳空位, 晶格常数减小, 衍射峰右移。当 C/TM 继续降低到 0.7 时, 由于缺少足够的 C 元素, W 元素的固溶环境受到破坏^[23], 无法完全固溶于高熵相。同时, 在缺碳的高熵碳化物体系中, 化学亲和力差异使得 W

元素更倾向于形成 W_2C ^[24], 这与图 5(d, e) 中的 EDS 分析一致。

图 7 展示了 1800 °C 下烧结不同试样的相对密度。从中可以看到, 试样 1800-1.0 的相对密度为 92.76%, 其余试样的相对密度均大于 99%, 表明富集的 C 影响晶格扩散, 进而影响材料的致密化过

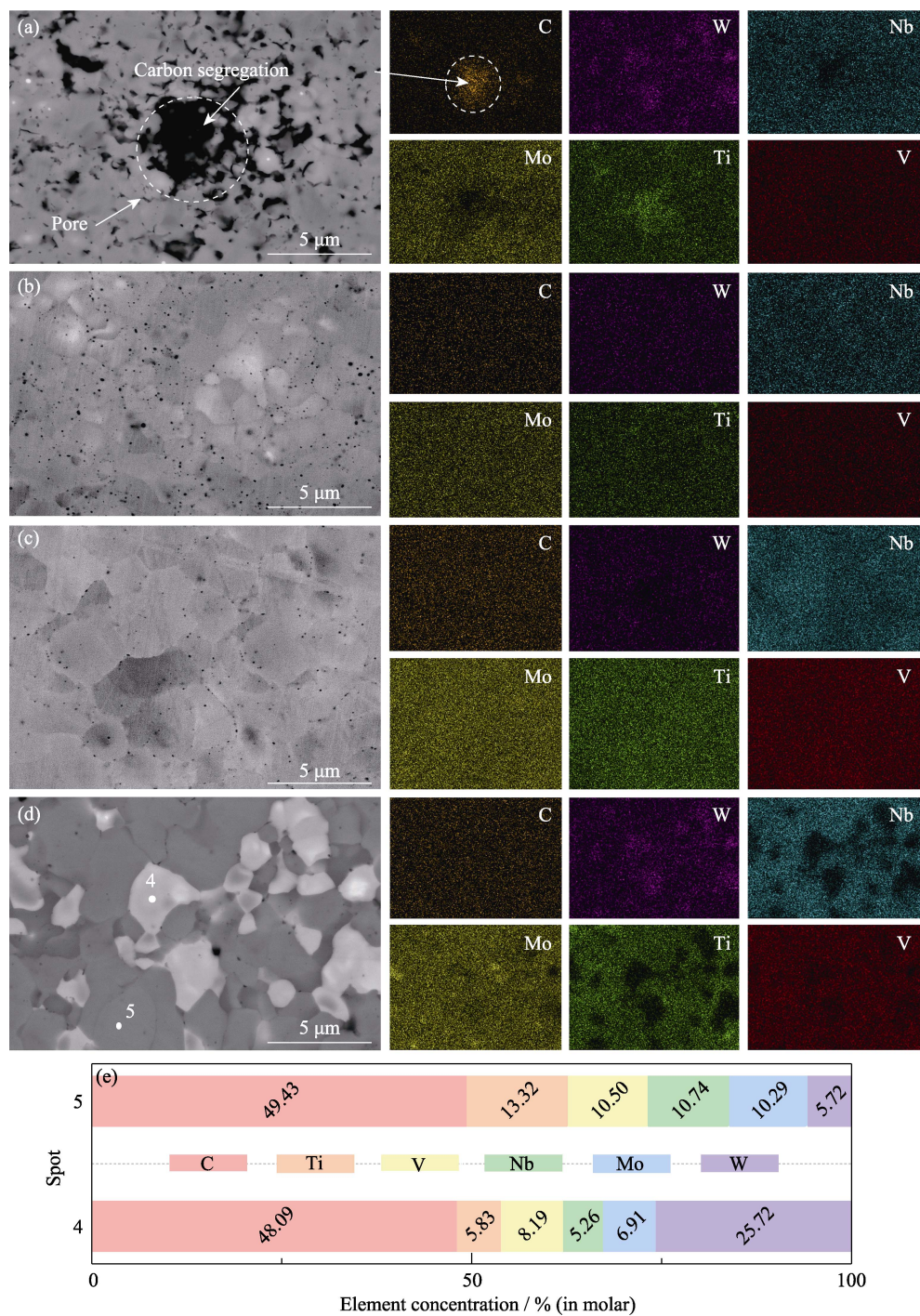


图 5 1800 °C 下烧结不同 C/TM 试样的 BE-SEM 照片及其能谱分析
Fig. 5 BE-SEM images and EDS analyses of different C/TM samples sintered at 1800 °C
(a) C/TM=1.0; (b) C/TM=0.9; (c) C/TM=0.8; (d) C/TM=0.7; (e) EDS analyses of spots in Fig. (d). Colorful figures are available on website

程。图 8 展示了 1800 °C 下烧结不同试样的电子背散射衍射(EBSD)图及其晶粒尺寸分布。各试样晶粒尺寸存在差异,其中 C/TM 为 0.7 的试样晶粒尺寸最小, C/TM 为 0.9 的试样晶粒尺寸最大。为进一步比较和分析,采用高斯拟合的方法确定试样的晶粒尺寸,结果显示试样 1800-1.0、1800-0.9、1800-0.8 和 1800-0.7 的平均晶粒尺寸分别为 1.54、2.19、1.84 和 1.36 μm。众所周知,陶瓷材料的晶粒尺寸受气

孔、微观形貌和第二相等多种因素的影响。试样 1800-1.0 的 C/TM 最大, C 元素富集导致晶界扩散受限,晶粒生长缓慢;同时,试样 1800-1.0 由于致密度低,存在大量气孔,晶粒通过晶界迁移生长受阻。随着 C/TM 降低至 0.9,富集的 C 消失,扩散阻力降低,同时烧结试样的气孔率降低,进一步加速了晶粒生长,因此其晶粒平均尺寸最大。当 C/TM 降低至 0.8 时,晶粒尺寸略有减小,这主要源于形成了

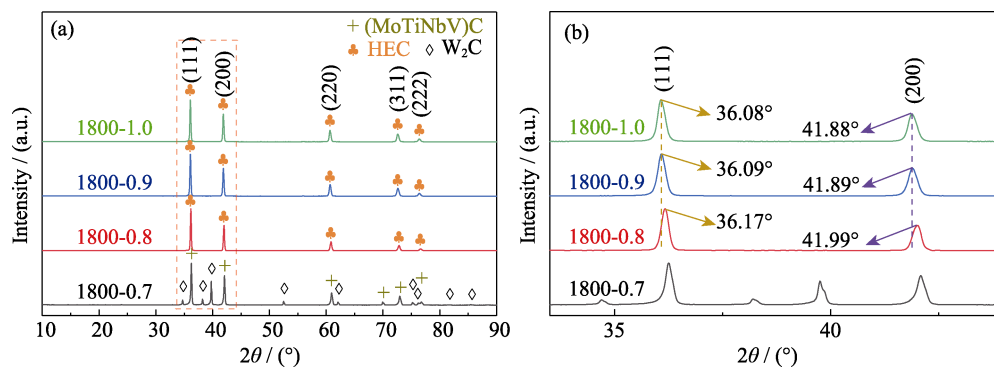


图 6 1800 °C 下烧结不同 C/TM 试样的 XRD 图谱(a)及其局部放大图(b)

Fig. 6 XRD patterns (a) and enlarged patterns (b) of different C/TM samples sintered at 1800 °C

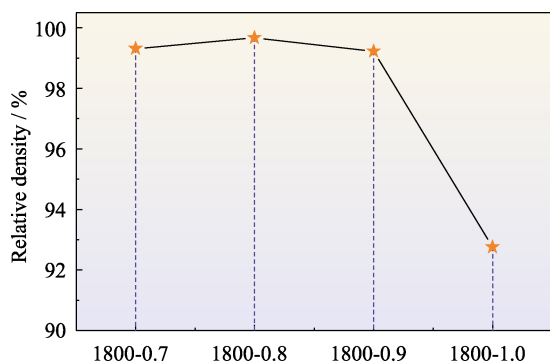


图 7 1800 °C 下烧结不同 C/TM 试样的相对密度

Fig. 7 Relative densities of different C/TM samples sintered at 1800 °C

大量碳空位。研究表明,大量碳空位可引发晶格畸变,形成迟滞扩散效应,抑制原子扩散,从而阻碍晶粒生长^[25]。当 C/TM 降低至 0.7 时,晶粒尺寸明显减小,这是由于试样中生成大量的第二相 W_2C ,阻碍了晶粒生长,从而实现了晶粒细化。

2.4 力学性能

表 3 展示了 1800 °C 下烧结不同 C/TM 试样的硬度、弹性模量和断裂韧性。从表中可以看到, C/TM 为 1.0 时,硬度和弹性模量最低; C/TM 从 1.0 降低至 0.9 时,硬度和弹性模量明显提高,这主要归因于试样致密度的提升。当 C/TM 从 0.9 降低至 0.8 时,硬度和弹性模量进一步升高。已有研究表明,碳空位的产生可改变晶格属性^[26];另有研究指出,高熵陶瓷的碳化学计量比有偏差,这有利于提高硬度、杨氏模量和抗弯强度等力学性能^[27]。因此,试样硬度和弹性模量的进一步提高,既是生成的碳空位导致晶格属性发生变化,也是由于晶粒细化带来的强化作用。当 C/TM 降低到 0.7 时,相组成发生了变化,其性能不具备可比性。图 9 给出了不同 C/TM 试样裂纹扩展的 SE-SEM 观察结果。断裂韧性测试表明, C/TM 为 0.9 的试样的断裂韧性最低,只有 $2.87 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,这是由于试样为均匀无缺陷的单相,裂纹扩展阻碍较

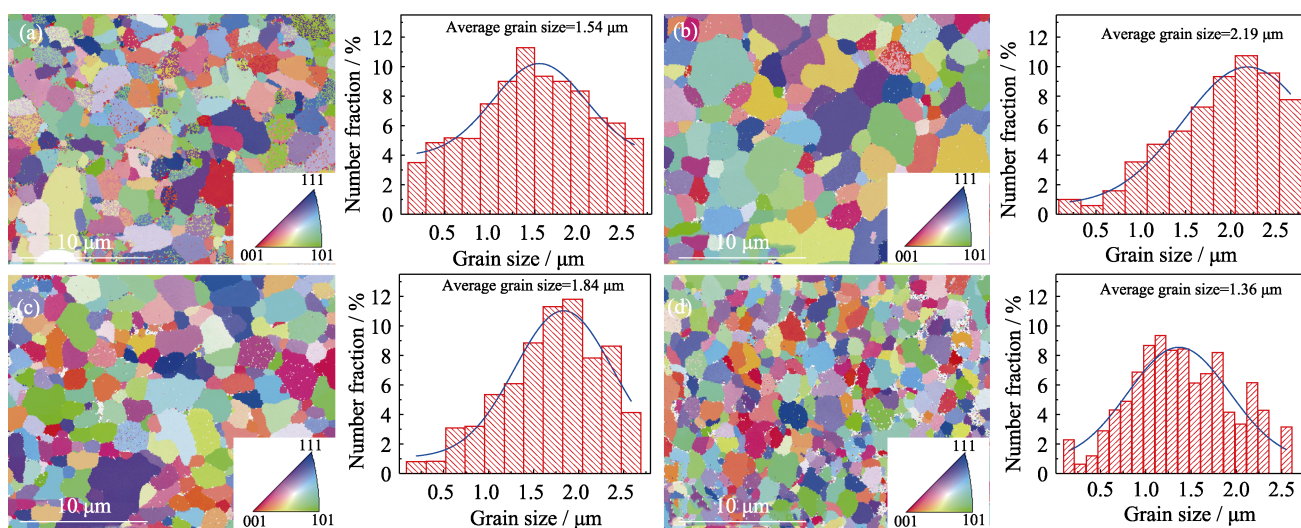


图 8 1800 °C 下烧结不同 C/TM 试样的 EBSD 图及其对应的晶粒分布

Fig. 8 EBSD mappings and corresponding grain size distributions of different C/TM samples sintered at 1800 °C

(a) C/TM=1.0; (b) C/TM=0.9; (c) C/TM=0.8; (d) C/TM=0.7

表 3 1800 ℃下烧结不同 C/TM 试样的硬度、弹性模量和断裂韧性

Table 3 Hardness, elastic modulus and fracture toughness of different C/TM samples sintered at 1800 ℃

Sample	Hardness/GPa	Elastic modulus/GPa	Fracture toughness/(MPa·m ^{1/2})
1800-1.0	20.60±1.42	421.34±7.88	3.32±0.09
1800-0.9	26.98±1.51	452.86±9.33	2.87±0.10
1800-0.8	30.64±0.93	502.37±8.85	3.94±0.09
1800-0.7	28.01±1.10	490.53±5.79	3.00±0.10

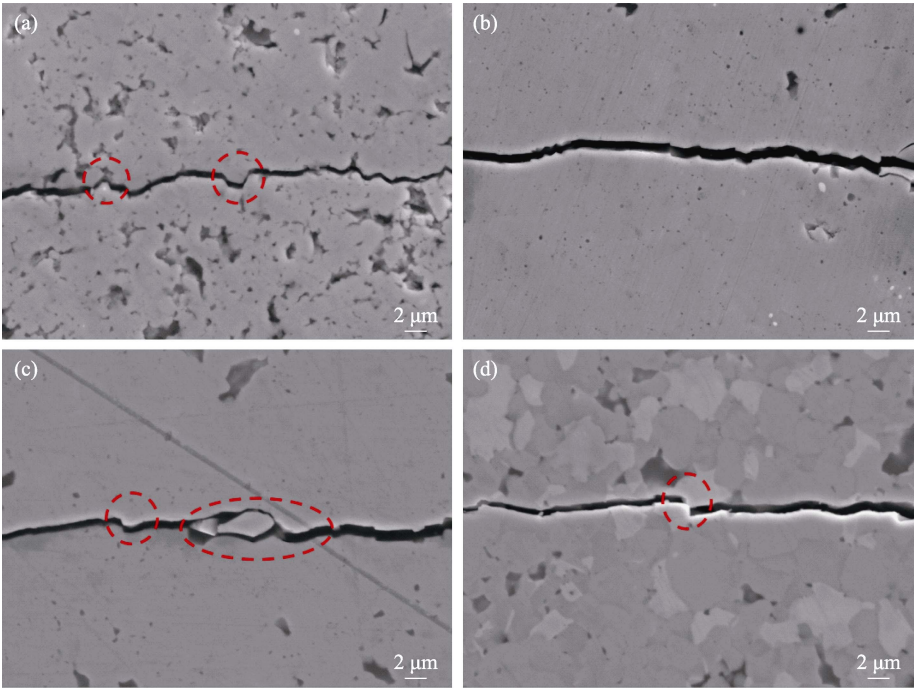


图 9 1800 ℃下烧结不同 C/TM 试样的裂纹扩展 SE-SEM 照片

Fig. 9 SE-SEM images of crack propagation of different C/TM samples sintered at 1800 ℃

(a) C/TM=1.0; (b) C/TM=0.9; (c) C/TM=0.8; (d) C/TM=0.7

小(图 9(b))。相较之下, C/TM 为 1.0 和 0.7 的试样由于存在气孔或第二相, 有效偏转或阻碍了裂纹的扩展(图 9(a, d)), 因此其断裂韧性较高。值得一提的是, 尽管 C/TM 为 0.8 的试样表现出单相致密结构, 其扩展路径也没有发生明显曲折(图 9(c)), 但其断裂韧性达到 3.94 MPa·m^{1/2}, 明显高于其它三个试样。这可能是由碳空位引起晶格或晶界属性发生变化所致, 相关机制将在后期研究中继续探讨。

3 结论

本研究基于对晶格尺寸差的精确计算和 EFA 的分析, 科学预测了(TiVNbMoW)_C 的单相形成能力。以单元过渡金属碳化物为原料, 采用放电等离子热压烧结技术, 在 1800 ℃成功制备了高致密度的(TiVNbMoW)_C。在此基础上, 利用单质金属 W 粉和石墨粉调节 C/TM, 制备了不同碳空位浓度的(TiVNbMoW)_{C_x}, 并系统

研究了碳空位差异对试样相组成、显微形貌、晶粒尺度和性能的影响, 研究结论如下。

- 1) Ti-V-Nb-Mo-W-C 体系晶格尺寸差为 2.88%, EFA 为 71, 这有利于形成高熵碳化物。1500 ℃碳化物相互固溶形成(MoTiNbV)_C 相; 随着烧结温度升高, W 元素参与固溶; 1700 ℃材料实现致密化, 最终在 1800 ℃形成(TiVNbMoW)_C 高熵单相。
- 2) C/TM 对试样的相结构和显微组织影响显著。C/TM 为 0.7 时, W 元素难以固溶, 试样呈现(MoTiNbV)_C 与 W₂C 两相; C/TM 为 0.8 时, 试样为单相(TiVNbMoW)_C 且存在大量碳空位; C/TM 为 0.9 时, 碳空位达到饱和; 而 C/TM 达到 1.0 时, 碳在材料内部富集, 导致致密化程度下降。
- 3) 适当的碳空位浓度有利于提升试样的力学性能。试样 1800-0.8 的硬度、弹性模量和断裂韧性分别为 30.64 GPa、502.37 GPa 和 3.94 MPa·m^{1/2}, 明显优于其它样品。

参考文献:

- [1] LIU S Y, ZHANG S, LIU S, *et al.* Phase stability, mechanical properties and melting points of high-entropy quaternary metal carbides from first-principles. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(13): 6267.
- [2] CHEN H, WU Z, LIU M, *et al.* Synthesis, microstructure and mechanical properties of high-entropy (VNbTaMoW) C_5 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(15): 7498.
- [3] CHENG Z, LU W, CHEN L, *et al.* Compressive creep properties and mechanisms of (Ti-Zr-Nb-Ta-Mo)C high entropy ceramics at high temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(13): 5280.
- [4] CHEN H, XIANG H, DAI F Z, *et al.* Low thermal conductivity and high porosity ZrC and HfC ceramics prepared by *in-situ* reduction reaction/partial sintering method for ultrahigh temperature applications. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, **35**(12): 2778.
- [5] ZHOU J, ZHANG J, ZHANG F, *et al.* High-entropy carbide: a novel class of multicomponent ceramics. *Ceramics International*, 2018, **44**(17): 22014.
- [6] ZHOU Y, ZHAO B, CHEN H, *et al.* Electromagnetic wave absorbing properties of TMCs (TM=Ti, Zr, Hf, Nb and Ta) and high entropy (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, **74**: 105.
- [7] 陈克丕, 李泽民, 马金旭, 等. 高熵陶瓷材料研究进展与展望. *陶瓷学报*, 2020, **41**(2): 157.
- [8] WEI X F, LIU J X, LI F, *et al.* High entropy carbide ceramics from different starting materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(10): 2989.
- [9] YU D, YIN J, ZHANG B, *et al.* Pressureless sintering and properties of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics: the effect of pyrolytic carbon. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(6): 3823.
- [10] ISTOMIN P, ISTOMINA E, NADUTKIN A, *et al.* Preparation of (Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C high-entropy carbide ceramics through carbosilicothermal reduction of oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(14): 6934.
- [11] HAI W, WU Z, ZHANG S, *et al.* Microstructure, mechanical and tribological properties of high-entropy (TaTiVW) C_4 ceramics. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, **112**: 106114.
- [12] 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.
- [13] LI J, FAN H, ZHANG Q, *et al.* Carbon vacancies enhanced oxidation resistance of high-entropy carbides (Ti_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})C_x. *Ceramics International*, 2024, **50**(6): 9926.
- [14] LI J, ZHOU Y, SU Y, *et al.* Synthesis and mechanical and elevated temperature tribological properties of a novel high-entropy (TiVNbMoW) $C_{4.375}$ with carbon stoichiometry deviation. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12**(2): 242.
- [15] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the significance of the *H/E* ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*, 2000, **246**(1/2): 1.
- [16] LUO S C, GUO W M, FANG Z L, *et al.* Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of high-entropy (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2})C_x ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(2): 336.
- [17] CHEN J, ZHU Y, CHAI J, *et al.* Microstructure, mechanical, and thermal properties of (MoTaTiVW)C_x high entropy ceramics with different carbon stoichiometries. *Ceramics International*, 2024, **50**(16): 28168.
- [18] MAO H R, DONG E T, JIN S B, *et al.* Ultrafast high-temperature synthesis and densification of high-entropy carbides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(10): 40535.
- [19] ANSTIS G R, CHANTIKUL P, LAWN B R, *et al.* A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, 1981, **64**(9): 533.
- [20] WANG K, CHEN L, XU C, *et al.* Microstructure and mechanical properties of (TiZrNbTaMo)C high-entropy ceramic. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, **39**: 99.
- [21] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: a critical review. *Materials Research Letters*, 2014, **2**(3): 107.
- [22] SARKER P, HARRINGTON T, TOHER C, *et al.* High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors. *Nature Communications*, 2018, **9**: 4980.
- [23] LI T X, MIAO J W, GUO E Y, *et al.* Tungsten-containing high-entropy alloys: a focused review of manufacturing routes, phase selection, mechanical properties, and irradiation resistance properties. *Tungsten*, 2021, **3**(2): 181.
- [24] LI R, LUO R Y, LIN N, *et al.* A novel strategy for fabricating (Ti,Ta,Nb,Zr,W)(C,N) high-entropy ceramic reinforced with *in situ* synthesized W₂C particles. *Ceramics International*, 2022, **48**(21): 32540.
- [25] SONG J, CHEN G, XIANG H, *et al.* Regulating the formation ability and mechanical properties of high-entropy transition metal carbides by carbon stoichiometry. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **121**: 181.
- [26] LI L, LAN H, TANG S, *et al.* First-principles study of hydrogen trapping and diffusion mechanisms in vanadium carbide with connecting carbon vacancies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **91**: 611.
- [27] LI J, ZHANG Q, CHEN S, *et al.* Carbon-deficient high-entropy (Zr_{0.17}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})C_{0.89}: a potential high temperature and vacuum wear-resistant material. *Materials & Design*, 2023, **226**: 111680.