

添加 Si 对 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$ 基高熵陶瓷等温氧化行为的影响及其机理

刘吉轩, 卢凯峰, 秦渊, 王靖媛, 程伟强, 张国军

(东华大学 材料科学与工程学院, 先进纤维材料全国重点实验室, 上海 201620)

摘要: 过渡金属碳化物高熵陶瓷在高温氧化环境中的失效问题严重制约了其作为耐磨材料的应用, 添加第二相进行改性是一种有效的解决途径。本研究通过在 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$ (HEC)高熵陶瓷中添加不同质量分数(0、2.5%、5.0%、10.0%)的 Si, 经放电等离子烧结原位生成 SiC 及 MoSi_2 第二相, 系统研究了 Si 添加量对 HEC 陶瓷 1500 °C 等温氧化行为的影响规律和内在机理。结果表明, 未添加 Si 的 HEC 陶瓷氧化层疏松多孔, 并因 $\text{MoO}_3(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$ 的逸出而呈现氧化失重行为。添加 Si 后, 所有复相陶瓷均转为轻微的氧化增重行为。其中, 添加 5%Si 的 HEC 陶瓷表现出最优的抗氧化性能, 其氧化表面平整且较致密, 从最外侧到基体之间共形成了具有四层结构的氧化层。其中, 富 Ti 氧化物最外层和 $(\text{Zr,Hf})_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 次外层均较致密, 有效抑制了氧的内扩散和挥发性 $\text{MoO}_3(\text{g})$ 的形成。然而, 过量添加 Si(10%)会生成过多 SiO_2 液相, 导致氧化层内形成大量连通孔隙, 削弱保护效果。本研究为高熵碳化物陶瓷的抗氧化组分设计提供了实验依据。

关键词: 高熵碳化物; 碳化硅; 二硅化钼; 等温氧化; 抗氧化性能

中图分类号: TB35

文献标志码: A

文章编号:

Isothermal Oxidation Behavior and Mechanism of $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$ -Based High-entropy Ceramics Modified by Si Addition

LIU Jixuan, LU Kaifeng, QIN Yuan, WANG Jingyuan, CHENG Weiqiang, ZHANG Guojun

(State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The failure of transition metal carbide high-entropy ceramics in high-temperature oxidative environments severely limits their application as wear-resistant materials. Incorporating secondary phases to modify them represents an effective strategy to address this issue. In this study, different mass fractions (0, 2.5%, 5%, 10%) of Si were added to $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$ (HEC) high-entropy ceramics, and SiC and MoSi_2 secondary phases were generated *in-situ* via spark plasma sintering. The effects of Si content on the isothermal oxidation behavior of HEC ceramics at 1500 °C and its underlying mechanism were systematically investigated. The results indicate that the oxidation scale of Si-free

收稿日期: 2026-07-27; 收到修改稿日期: 2026-09-08; 网上出版日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(52371023, 52332003, 52032001)

National Natural Science Foundation of China (52371023, 52332003, 52032001)

作者简介: 刘吉轩(1982—), 男, 研究员. E-mail: jxliu@dhu.edu.cn

LIU Jixuan (1982—), male, professor. E-mail: jxliu@dhu.edu.cn

通信作者: 刘吉轩, 研究员. E-mail: jxliu@dhu.edu.cn; 张国军, 研究员. E-mail: gjzhang@dhu.edu.cn

LIU Jixuan, professor. E-mail: jxliu@dhu.edu.cn; ZHANG Guojun, professor. E-mail: gjzhang@dhu.edu.cn

HEC ceramic is loose and porous, exhibiting mass loss due to the release of MoO_3 (g) and CO (g). Upon Si addition, all composite ceramics exhibited a slight mass gain. Among them, the HEC ceramic with 5%Si addition exhibited the best oxidation resistance, characterized by a flat and relatively dense oxide scale surface, along with a four-layered oxide scale structure extending from the outermost layer to the substrate. Both the outermost Ti-rich oxide layer and the subouter $(\text{Zr,Hf})_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ layer are relatively dense, which effectively suppresses inward oxygen diffusion and the formation of volatile MoO_3 (g). However, excessive Si addition (10%) led to the formation of an excessive SiO_2 liquid phase, generating numerous interconnected pores within the oxide scale and thereby weakened the protective effect. These findings provide experimental evidence for the design of oxidation-resistant high-entropy carbide ceramics.

Keywords: high-entropy carbide; silicon carbide; molybdenum disilicide; isothermal oxidation; oxidation resistance

过渡金属碳化物(TMCs, 如 TiC、HfC、TaC 等)因具有高硬度、高熔点、良好的热化学稳定性以及优异的耐磨性能, 被广泛用作硬质合金、陶瓷刀具及耐磨涂层中的关键硬质相^[1-4]。随着现代制造业向高速、高精度和干式切削方向发展, 耐磨材料在服役过程中承受剧烈摩擦与热力耦合作用, 会使材料表面温度短时间内急剧攀升至 1000~1500 °C^[5-7]。TMCs 在高温下的氧化行为将直接决定硬质、耐磨材料的失效模式与服役寿命。因此, 设计并制备具有更高抗氧化性能的 TMCs 材料, 一直是该领域的重要研究方向之一^[8-10]。

近年来, 高熵材料概念的出现, 为进一步提升传统 TMCs 材料的抗氧化性能提供了新思路^[11-16]。将五种及以上过渡金属元素以等摩尔比或近等摩尔比固溶于 TMCs 晶格中, 可以获得构型熵 $>1.5R$ ($R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)的高熵碳化物。这类材料的多主元组成往往会赋予其四种特征效应, 即高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应以及鸡尾酒效应, 从而使材料既保持高硬度又展现出优于传统单主元 TMCs 的高温相稳定性和抗氧化性能^[17-20]。例如, Wang 等^[21]研究发现, $(\text{Hf-Ta-Zr-Nb})\text{C}$ 高熵碳化物粉末的氧化起始温度(785 °C)高于 ZrC、NbC、HfC、TaC 四种单元碳化物组分, 多主元间的协同效应显著提升了材料的抗氧化能力。闫子豪等^[22]研究发现, 随着多元碳化物固溶体陶瓷“主元”种类的增加, 材料的构型熵升高, 从而在热力学上提升了相稳定性。这显著降低了材料在 1200 °C 下的氧化层厚度和单位面积氧化增重, 使得五元 $(\text{Ti}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{Hf}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5})\text{C}$ 固溶体陶瓷的抗氧化性能远优于二元 $(\text{Ti}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{C}$ 和三元 $(\text{Ti}_{1/3}\text{Zr}_{1/3}\text{Hf}_{1/3})\text{C}$ 陶瓷。从组分设计角度来看, 高熵碳化物陶瓷的成分设计空间十分广阔, “主元”种类必然影响其抗氧化性能。有报道指出, 第 IV 族元素 Ti、Zr、Hf 是设计抗高温氧化高熵陶瓷的理想基体组分, 它们的氧化物具有较高的热力学稳定性和熔点, 在高温下能形成固态氧化物骨架, 为氧化层提供结构支撑并维持其完整性^[23]。此外, 近年来的高熵硼化物体系研究发现, $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}_2$ 陶瓷在高温氧化过程中, Ti、Zr、Hf 元素氧化形成高熔点氧化物, Ta^{5+} 取代 TMO_2 ($\text{TM}=\text{Ti, Zr, Hf}$)晶格中的 TM^{4+} , 通过电荷补偿机制消除了氧空位, 从而阻塞了氧的扩散通道; 而 Mo 元素则原位形成稳定的高熔点金属 Mo 纳米颗粒, 从而在 Ti、Zr、Hf、Ta、Mo 五种主元元素协同作用下, $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}_2$ 陶瓷展现出优异的抗氧化性能^[24]。然而, 目前针对上述 Ti-Zr-Hf-Ta-Mo 体系高熵陶瓷抗氧化性能的研究仅局限于硼化物。理论上, 该体系的高熵硼化物与高熵碳化物由于金属位点组成元素相同, 其氧化热力学及动力学特征应具有一定的相似性。因此该体系高熵碳化物陶瓷, 如 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$ 陶瓷, 也可能具有优异的抗氧化性能。然而, 目前相关研究报道仍较少, 对其氧化行为及抗氧化机理尚缺乏深入认识。

此外, 对于传统单主元 TMCs, 可通过添加 Si 使其与 TMCs 原位反应生成 SiC, 或直接引入 SiC^[25-27]、 MoSi_2 ^[28]等第二相来调控材料微观组织结构, 从而提升其力学性能和抗氧化性能。该第二相复合改性策略同样适用于高熵碳化物。研究表明, $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ -20%SiC(体积分数)复相陶瓷在 1500 °C 下的氧化增重遵循抛物线规律, 其抛物线速率常数 k_p ($56.69 \text{ mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$)仅为单相 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ 陶瓷 ($152.10 \text{ mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$)的 37.3%^[29-30]。添加 SiC 抑制了 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ 陶瓷中 Nb、Ta 等元素的扩散,

并促进 $\text{Hf}(\text{Zr})\text{SiO}_4$ 和 $\text{Hf}(\text{Zr})\text{TiO}_4$ 保护性氧化层的形成, 从而显著提升材料的抗氧化性能^[30-32]。

综合上述分析可知, 以 Ti、Zr、Hf、Ta、Mo 元素作为高熵碳化物陶瓷主元, 并引入 SiC、 MoSi_2 等第二相, 有望获得抗氧化性能优异的新型 TMCs 材料。鉴于此, 本研究以 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}(\text{HEC})$ 为研究对象, 通过添加不同质量分数(0、2.5%、5.0%、10.0%)的 Si, 在烧结过程中原位反应生成 SiC 以及 MoSi_2 第二相, 获得了一系列 HEC 基复相陶瓷。进而在 1500 °C 等温条件下, 考察了该材料的抗氧化性能, 并对样品氧化前后的物相组成、显微结构以及质量变化进行了表征与测试, 探讨了不同 Si 添加量对 HEC 陶瓷在 1500 °C 抗氧化性能的影响机理。研究结果有望为突破传统 TMCs 高温抗氧化性能不足的瓶颈提供一条可借鉴的组分设计策略。

1 实验方法

1.1 样品制备

以实验室合成的 HEC 粉体和商业 Si 粉(纯度>99%, 粒径<50 μm , 济南银丰硅业有限公司, 中国)为原料, 分别按照 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}-x\%\text{Si}(\text{HEC}-x\text{Si}, x=0、2.5、5.0、10.0)$ 的成分进行配料。将不同质量分数的 Si 粉分别添加到 HEC 粉体中, 并采用滚式球磨法混合 10h, 以乙醇和 Si_3N_4 球为混料介质, 料球质量比为 1:3。随后, 对所得浆料进行旋转蒸发与烘干, 得到干燥的混合粉体, 并使用孔径为 150 μm 的筛网进行过筛。将所得粉体装入直径为 10 mm 的石墨模具, 并置于放电等离子烧结炉(SPS, HP D25, FCT, 德国)中, 施加 40 MPa 的轴向压强, 在氩气气氛下以 100 °C/min 的升温速率分别加热至 2000 °C(HEC-0Si)和 1700 °C(HEC-2.5Si、HEC-5Si、HEC-10Si)并保温 10 min。待样品随炉自然降温、冷却后, 将其取出并切割成 4 mm×4 mm×3 mm 尺寸的方块, 然后研磨、抛光, 用于后续测试与分析。

1.2 氧化测试

采用真空/气氛管式加热炉(SK-G08163, 天津中环电炉股份有限公司, 中国)进行静态氧化实验(图 S1), 具体流程如下: 将样品尺寸为 4 mm×4 mm 的一面朝上放入氧化铝坩埚, 再置于管式炉中进行等温氧化测试, 氧化温度设定为 1500 °C, 等温氧化时间为 1 h。为避免样品在缓慢升温过程中发生预氧化, 升温前先使用真空泵将炉腔内部气压降到 0.1 MPa 以下, 然后通入高纯氩气直至炉腔内部气压达到 0.1 MPa, 如此重复三次, 以确保炉腔内完全充满高纯氩气。温度达到 1500 °C 之前, 样品始终处于流动高纯氩气保护状态。当温度到达 1500 °C 后, 关闭氩气, 在进气端以 10 L/min 的流量通入压缩空气, 同时在出气端使用真空泵抽气, 实现炉腔内气体的快速置换。该置换过程持续 3 min 后, 关闭真空泵, 打开排气阀门, 并将压缩空气流量调至 2 L/min, 样品在此状态下等温氧化 1 h。最后, 停止加热, 利用真空泵抽除炉管中的空气, 同时通入流动氩气, 待炉温降至室温后取出样品。

1.3 材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D2 PHASER, 德国)分析了试样在氧化前后的物相组成。利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, TESCAN MAIA 3, 捷克)观察了样品等温氧化测试前后的显微形貌, 并采用能量色散 X 射线光谱仪(EDS, SU8220, 日立, 日本)分析氧化后样品上表面和截面的元素分布情况。使用电子天平(FR224CN, 奥豪斯仪器有限公司)测量样品氧化前质量 m_0 和氧化后质量 m_t , 测量精确度为 0.0001 g; 使用千分尺测量了样品氧化前的长、宽、高, 并计算了其表面积 s_0 。基于以上数据计算获得了样品氧化后的增重率 $(m_t - m_0)/m_0$ 和单位面积增重 $(m_t - m_0)/s_0$ 。

2 结果与讨论

2.1 HEC- $x\text{Si}$ 陶瓷氧化前的相组成和显微形貌

图 1(a)为所制备 HEC- $x\text{Si}$ ($x=0, 2.5, 5, 10$) 陶瓷的 XRD 图谱。分析可知, 四种样品的基体相均为具有面心立方(FCC)结构的 HEC 相, HEC-2.5Si、HEC-5Si 与 HEC-10Si 样品中均存在 SiC 相; 而当 Si 添加量提升至 5%及以上时, 样品中出现了四方晶型的金属硅化物 MoSi_2 相。上述结果表明, 高温烧结过程中, 材料体系内的 HEC 与 Si 之间发生了反应(1, 2)。当 Si 添加量低于 5%时, HEC 与 Si 原位反应生成了 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}_{1-x}$ 和 SiC; 而当 Si 添加量达到 5%及以上时, 反应产物 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}_{1-x}$ 的碳空位浓度达到饱和, 引起 Mo 元素的析出并与 Si 反应生成 MoSi_2 ^[33]。

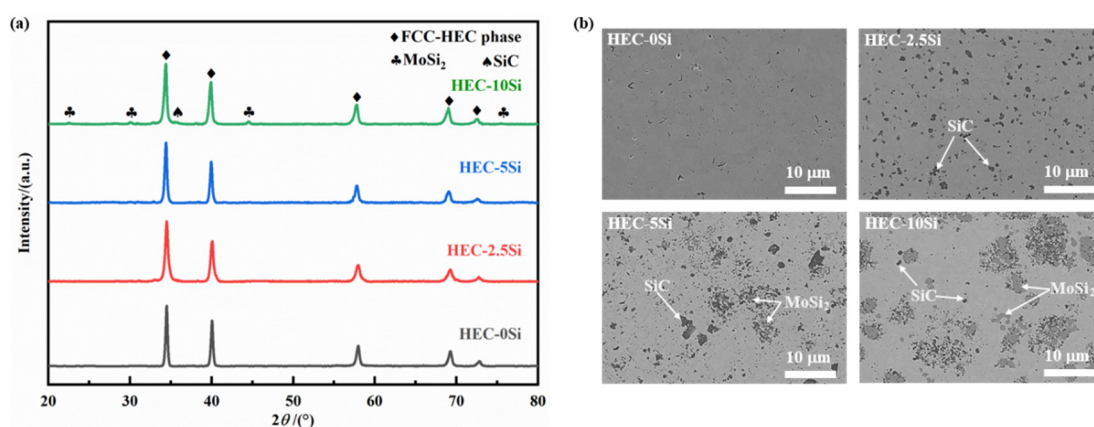
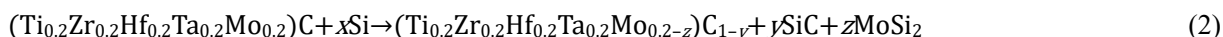
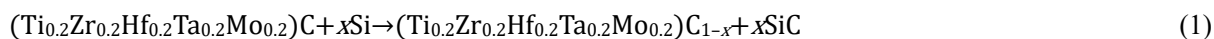


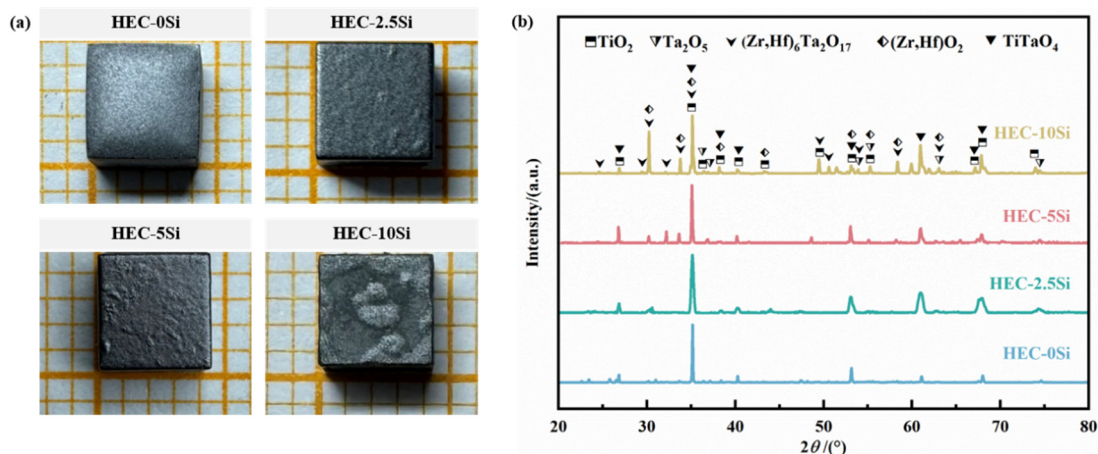
图 1 HEC- $x\text{Si}$ 陶瓷的(a)XRD 图谱及(b)抛光面的 SEM 照片

Fig. 1 (a) XRD patterns and (b) SEM images of the polished surfaces of HEC- $x\text{Si}$ ceramics

图 1(b)展示了 HEC- $x\text{Si}$ 陶瓷样品抛光面的微观形貌。在四组样品中未观察到明显的孔隙, 说明经 SPS 制备的样品致密度均接近 100%。因此, 在后续抗氧化性能测试中, 可忽略气孔对材料氧化行为的影响。此外, 结合相关的 EDS 分析结果(图 S2)可知, HEC-0Si 与 HEC-2.5Si 样品中, 浅灰色高熵基体相区域里, 五种过渡金属元素均匀分布, 未观察到明显的元素富集现象。随着 Si 添加量的增多, HEC-5Si 与 HEC-10Si 样品中 Mo 元素与 Si 元素在相同区域发生富集, 结合 XRD 分析结果可知, 该区域形成了深灰色的 MoSi_2 相。在所有含 Si 样品中, 均观察到黑色相, 对应于 Si 与 HEC 基体原位反应生成的 SiC 相^[15], 与 XRD 结果一致。结合样品抛光面的微观形貌与元素分布特征可知, 随着 Si 添加量增多, HEC- $x\text{Si}$ 陶瓷内部原位反应生成的 SiC 和 MoSi_2 的含量也逐渐增多。

2.2 HEC- $x\text{Si}$ 陶瓷氧化后的宏观特征

图 2(a)为 HEC- $x\text{Si}$ 陶瓷经 1500 °C 等温氧化 1 h 后的宏观形貌。各样品均发生了明显的氧化, 导致表面肿胀或局部起伏。HEC-0Si 样品表面中部出现明显的肿胀和隆起, 这可能归因于氧化层结构疏松, 且氧化产物的摩尔体积大于下方 HEC 基体相, 导致氧化过程中发生表面肿胀。添加 Si 后, 样品均能保持立方体形貌, 表面无明显肿胀。其中, HEC-2.5Si 与 HEC-5Si 表面形成了较为致密、相对平整的氧化层; 而 HEC-10Si 上表面出现不规则突起, 这可能与该样品的 Si 添加量较高, 在高温氧化过程中生成较多熔融态 SiO_2 有关。上述样品氧化后宏观特征的具体形成原因, 还需结合后续的物相及显微形貌分析予以进一步确认。

图 2 HEC- x Si 陶瓷氧化后的(a)上表面宏观形貌及(b)XRD 图谱Fig. 2 (a) Macromorphology of the top-surface and (b) XRD patterns of HEC- x Si ceramics after oxidation

HEC-0Si 样品发生了氧化失重, 质量变化率为 -0.96% , 单位面积质量变化达 -5.01 mg/cm^2 , 表明其氧化过程中有大量气体产物逸出。该现象导致样品在氧化初期难以形成致密的氧化层, 氧气会通过气体产物逸出后留下的气孔持续渗透至基体, 加剧材料氧化, 从而对材料的抗氧化性能产生不利影响。相比之下, 添加 Si 明显抑制了氧化失重, 所有含 Si 样品均表现出不同程度的氧化增重: HEC-2.5Si、HEC-5Si 和 HEC-10Si 的质量增重率分别为 0.65% 、 0.71% 和 0.78% , 对应单位面积增重为 3.37 、 3.54 和 3.65 mg/cm^2 。这表明引入 Si 显著改变了 HEC 陶瓷的氧化行为。

2.3 HEC- x Si 陶瓷氧化后的相组成

样品氧化前后的质量变化行为主要受所生成氧化产物的影响, 图 2(b)给出了 HEC- x Si 陶瓷经 1500°C 氧化 1 h 后的 XRD 图谱。HEC-0Si 陶瓷的氧化层主要由 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ 和 TiTaO_4 组成。值得强调的是, 尽管 XRD 测试结果表明在 HEC- x Si 陶瓷氧化层中存在 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 TiTaO_4 等物相, 但根据以往关于高熵碳化物和高熵硼化物的高温氧化研究结果可知, XRD 检测标定的这些氧化物实际上大多是以固溶体形式存在^[22, 24, 34, 35], 后续的 EDS 分析结果也进一步证明了这一点。与 HEC-0Si 陶瓷相比, HEC-2.5Si、HEC-5Si 及 HEC-10Si 陶瓷的氧化产物里新出现了 $(\text{Zr,Hf})_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 相, 说明添加 Si 明显改变了 TiO_2 、 $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ 和 Ta_2O_5 等氧化产物之间的固溶反应进程。另外, 所有样品的 XRD 检测结果中, 均未观察到明显的含 Mo 元素相, 这可能是样品表层的 Mo 元素在氧化过程中大部分转化为 $\text{MoO}_3(\text{g})$ 挥发、逸出以及潜在的 Mo 氧化物, 与其它过渡金属氧化物衍射峰重叠所致。

2.4 HEC- x Si 陶瓷氧化后的表面微观特征

图 3 为 HEC- x Si 陶瓷氧化后表面的 SEM 显微形貌。由图 3(a)可见, HEC-0Si 样品表面微观形貌上比较粗糙, 分布有大量气孔, 这些气孔可为氧气向样品内部的持续渗透提供快速通道。添加 Si 后, HEC- x Si 陶瓷氧化后表面的平整度和致密性显著提高, 仅残留少量微小孔隙(图 3(b~d))。但是, 当 Si 添加量增加到 10% 时, HEC-10Si 陶瓷氧化后的表面出现了明显的微裂纹(图 3(d)插图)。这些微裂纹不仅会成为氧气向内扩散的额外通道, 而且会削弱氧化层的结构完整性, 导致氧化层局部脱落, 从而降低其对基体的保护作用^[29, 36-38]。

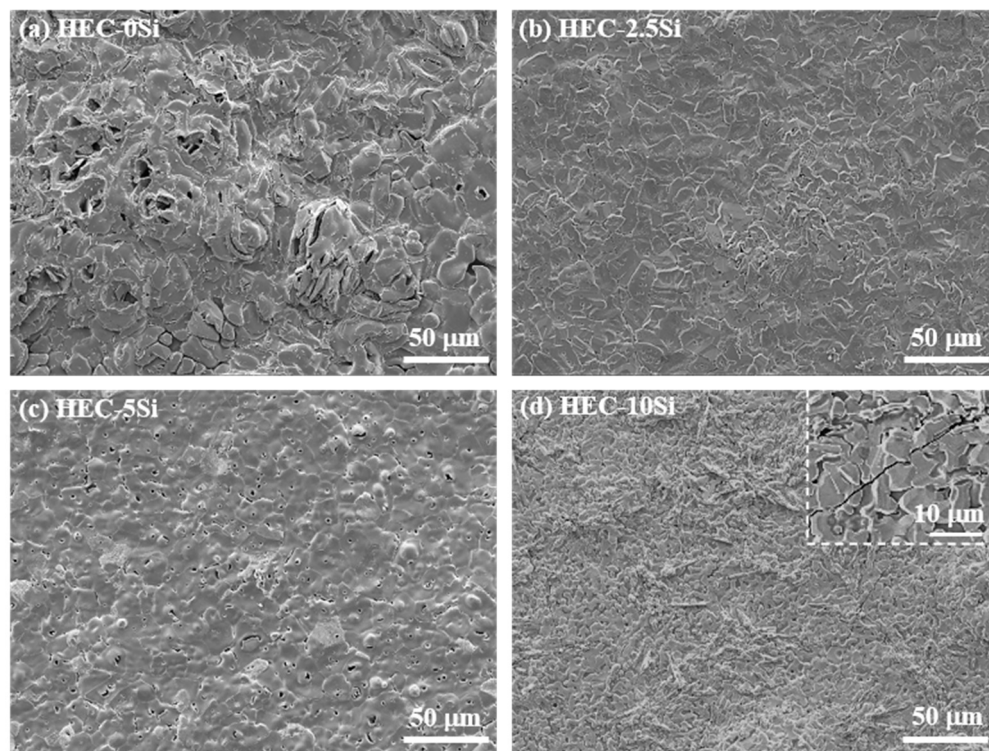


图 3 HEC-xSi 陶瓷氧化后表面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the surface of HEC-xSi ceramics after oxidation

(a) HEC-0Si; (b) HEC-2.5Si; (c) HEC-5Si; (d) HEC-10Si

2.5 HEC-xSi 陶瓷氧化后的截面微观特征

图 4 展示了 HEC-xSi 陶瓷经 1500 °C 等温氧化 1 h 后的截面显微形貌及元素分布情况。由图 4(a) 可见, HEC-0Si 陶瓷的氧化层厚度约 680 μm 。该氧化层内部含有大量细小的孔隙, 各元素在整个氧化层内均匀分布, 未见明显的分层现象, 但在其氧化层与基体的界面处可观察到较长的微裂纹(图 4(a)插图)。添加 Si 后, HEC-2.5Si、HEC-5Si 及 HEC-10Si 陶瓷的氧化层与基体之间结合均较为紧密, 未观察到明显的界面缝隙或开裂现象; 氧化层厚度分别为 159、121 和 132 μm , 较 HEC-0Si 显著减薄, 且 HEC-5Si 陶瓷的氧化层厚度最薄。

不同于 HEC-0Si 陶瓷的单层氧化层结构, 含 Si 样品的氧化层均呈现出明显的分层结构, 各组成元素在不同层间具有差异化的分布特征。为便于描述, 将各层从外到内依次编号为第 I、II、III、IV 层。

对于 HEC-2.5Si 陶瓷(图 4(b)), 其氧化层可区分为四层结构。第 I 层(最外层)较为致密, Ti 元素显著富集; 第 II 层含有较多孔径约为 10~30 μm 的孔隙, Ti 元素的面扫信号较弱, 而 Zr、Hf 元素的信号显著增强; 第 III 层的成分与第 II 层基本相同, 但孔隙数量明显少于第 II 层; 第 IV 层(最内侧)中气孔孔径更加细小, Si 元素的面扫信号非常弱, 而 Mo 元素的信号显著增强。

对于 HEC-5Si 陶瓷(图 4(c)), 其氧化层的分层特征与 HEC-2.5Si 陶瓷基本相同, 但各层之间元素信号的衬度差别更为显著。第 I 层中 Ti 元素的面扫信号强度较 HEC-2.5Si 更高, 第 III 层中 Ta、O、Si 元素的面扫信号也明显增强。特别的是, HEC-5Si 陶瓷第 I 层(富 Ti 层)的厚度较 HEC-2.5Si 显著增加, 且第 II 层变得相对更致密。

对于 HEC-10Si 陶瓷(图 4(d)), 其氧化层也呈现四层结构, 但每层的微观结构与 HEC-2.5Si 和 HEC-5Si 陶瓷明显不同。其第 I 层为局部致密但不连续的富 Ti 层; 第 II 层内 Ti 元素的面扫信号较弱, Zr、Hf、Ta 元

素信号明显增强, Si 和 O 元素的信号最强, 从形貌上看, 该层为疏松的多孔层, 内部存在许多孔径较大且互相连通的孔隙; 第 III 层中大尺寸孔隙数量明显减少, Si 元素的信号减弱。第 IV 层中未观察到明显的孔隙, Mo 元素信号明显增强。

为进一步阐明 HEC- $x\text{Si}$ 陶瓷氧化层各分层组织的相组成, 在更高放大倍数下观察了四种样品的氧化层截面微观形貌, 并对各相进行 EDS 成分分析, 结果如图 5 和表 S1 所示。与 HEC-0Si 陶瓷相比, HEC-2.5Si、HEC-5Si 和 HEC-10Si 陶瓷的氧化层中均新生成了 SiO_2 相、针状 $(\text{Zr,Hf})_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 相和颗粒状 Mo 氧化物(MoO_x) 相。由此可见, 添加 Si 明显改变了 HEC 陶瓷氧化层的相组成, 进而影响了氧化层的结构演化。尤其是 HEC-5Si 陶瓷的氧化层具有双层致密结构, 其第 I 层($(\text{Ti,Ta})\text{O}_2$ 层)和第 II 层($(\text{Zr,Hf})_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 层)均仅含有少量封闭孔隙, 整体比较致密。

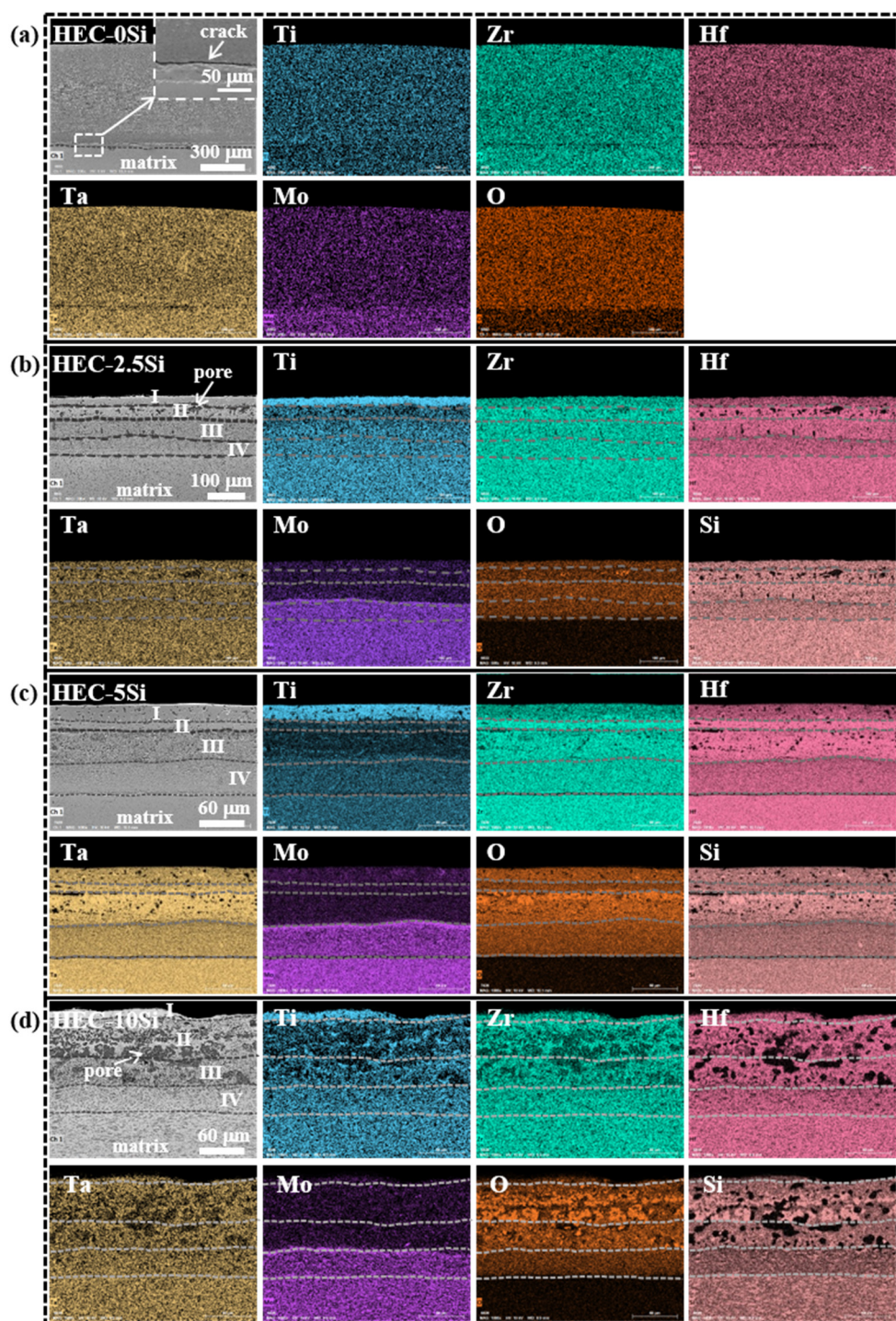


图 4 HEC-*x*Si 陶瓷氧化后纵向抛光截面的 SEM 照片及 EDS 元素分布图
Fig. 4 SEM images and EDS elemental mappings of the cross-sections of HEC-*x*Si ceramics after oxidation
(a) HEC-0Si; (b) HEC-2.5Si; (c) HEC-5Si; (d) HEC-10Si

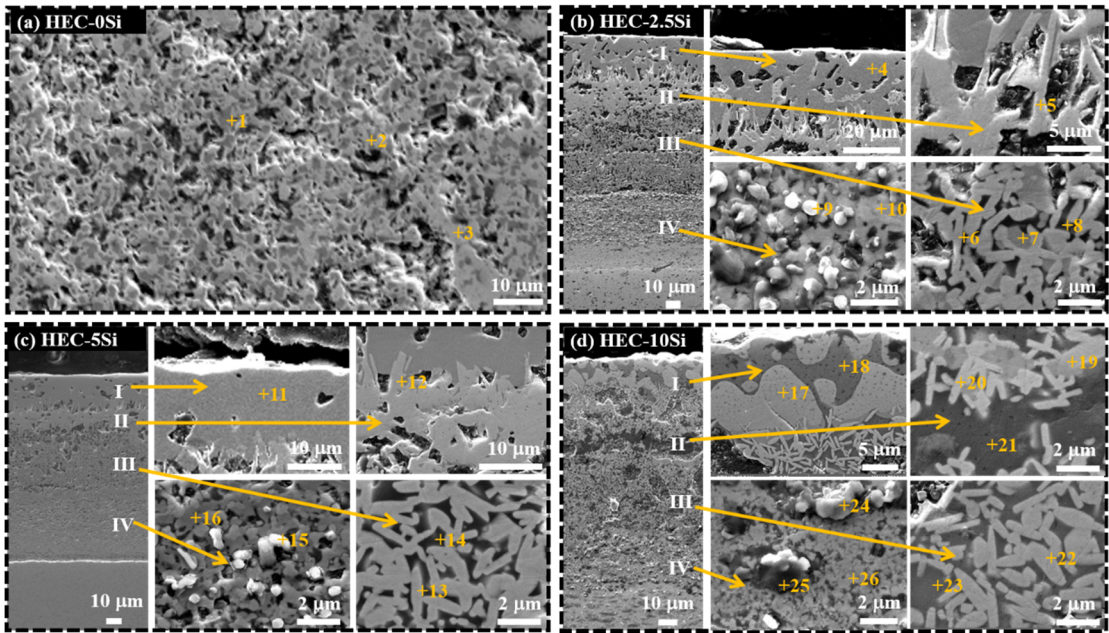


图 5 HEC-*x*Si 陶瓷氧化后纵向抛光截面的高倍 SEM 形貌
Fig. 5 High-magnification SEM images of the cross-sections of the oxidized HEC-*x*Si ceramics
(a) HEC-0Si; (b) HEC-2.5Si; (c) HEC-5Si; (d) HEC-10Si

2.6 HEC-*x*Si 陶瓷氧化行为特征的对比分析

基于上述实验结果, 表 1 总结了 HEC-*x*Si 陶瓷经 1500 °C 等温氧化 1 h 后的宏观与微观特征。HEC-0Si 陶瓷会发生氧化失重(−0.96%), 这与其氧化层疏松多孔、气体产物大量逸出以及部分 Mo 元素以 MoO₃(g)形式挥发流失直接相关。添加 Si 后, 所有样品均转为氧化增重, 增重率随 Si 添加量的增加而略有上升 (0.65%~0.78%), 表明引入 Si 有效减缓了氧化进程或抑制了挥发性产物的生成与逸出, 使氧化反应的质量增益效应占据主导地位。

在氧化层结构方面, 适量添加 Si 能够促进 HEC 陶瓷形成致密、分层且与基体结合良好的氧化层结构。HEC-5Si 陶瓷氧化层的四层细分结构中, 第 I 层与第 II 层均比其它添加 Si 样品的对应层更加致密, 可以更有效地阻碍氧气向内部扩散, 从而表现出最优的综合抗氧化性能。四种样品中, HEC-5Si 陶瓷氧化层厚度最薄, 表面平整、致密, 氧化层与基体之间结合紧密、无裂纹或剥离迹象, 单位面积氧化增重适中。当 Si 添加量进一步增加至 10% 时, HEC-10Si 陶瓷氧化层内部出现大量连通孔隙及表面微裂纹, 氧化层厚度也较 HEC-5Si 有所增加, 表明过量添加 Si 反而削弱了氧化层的保护效果。综上, 在本实验条件下, 添加 5%Si 在抑制 HEC 陶瓷质量变化、减薄氧化层和保持结构完整性之间达到了最佳平衡。

表 1 HEC-*x*Si 陶瓷经 1500 °C 等温氧化 1 h 后的宏观与微观特征

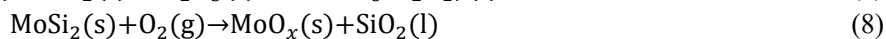
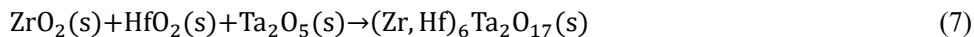
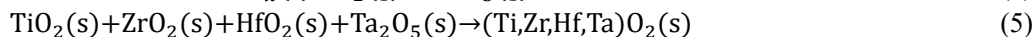
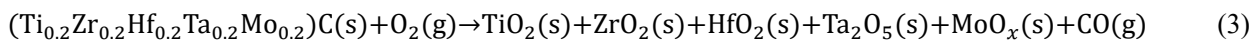
Table 1 Macro and micro characteristics of HEC-*x*Si ceramics after isothermal oxidation at 1500 °C for 1 h

Sample	Surface swelling	Mass gain percentage	Oxide layer thickness/ μm	Top surface of the oxidized layer	Cross-section of the oxidized layers		Oxidized layer/matrix interface
					Layer number	Microstructure	
HEC-	Yes	−0.96%	680	Rough surface	Single	Porous,	Long crack

0Si				with numerous pores		connected pores	along interface
HEC-2.5Si	No	0.65%	159	Relatively dense and flat	I	Relatively dense	Well-bonded to matrix, no cracks
					II	Highly porous	
					III	Moderately porous	
					IV	Slightly porous	
HEC-5Si	No	0.71%	121	Relatively dense and flat	I	Relatively dense, a few isolated pores	Well-bonded to matrix, no cracks
					II	Relatively dense, a few isolated pores	
					III	Moderately porous	
					IV	Less porous	
HEC-10Si	No	0.78%	132	Relatively dense and flat, obvious microcracks	I	Relatively dense, discontinuous coverage	Well-bonded to matrix, no cracks
					II	Porous with interconnected large pores	
					III	Porous with interconnected large pores	
					IV	Less porous	

2.7 HEC-xSi 陶瓷的抗氧化机制

综上所述, 添加 Si 能够显著影响 HEC 陶瓷的氧化反应和氧化层结构, 从而调控其抗氧化性能。HEC 基体相及烧结过程中原位生成的 SiC 和 MoSi_2 第二相在后续氧化过程中可能涉及以下反应:



对 HEC-0Si 陶瓷而言, 其氧化产物以反应(3, 5, 6)生成的固态氧化物相和 $\text{CO}(\text{g})$ 为主。由于缺少液相来促进固相颗粒的烧结致密化, 氧化层表面和内部残留大量细小孔隙(图 3(a)和图 5(a)), 为氧气向基体的持续扩散提供了通道。这使反应生成的 $\text{MoO}_x(\text{s})$ 进一步氧化为挥发性 $\text{MoO}_3(\text{g})$ (反应(4)), 并与 $\text{CO}(\text{g})$ 共同逸出, 导致样品整体失重。

添加 Si 后, 烧结过程中原位生成的 SiC 和 MoSi_2 第二相通过以下三种机制显著改善了 HEC 陶瓷的抗氧化性能。机制一, SiC 和 MoSi_2 通过反应(8, 9)氧化生成熔融 $\text{SiO}_2(\text{l})$, 填充氧化层孔隙, 使含 Si 样品表面孔隙率显著降低(图 3(b~d))。机制二, 熔融 $\text{SiO}_2(\text{l})$ 作为传质介质, 促进了 ZrO_2 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 等氧化物之间的固溶反应, 形成了具有成分梯度的多层氧化结构(图 4(b~d)), 其中最外层为致密的富 Ti 氧化物层, 次外层为针状 $(\text{Zr,Hf})_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 相(图 5(b~d))。机制三, 上述致密多层结构有效阻隔了外部氧气向内渗透, 显著降低了内层氧分压, 使反应(3)生成的 $\text{MoO}_x(\text{s})$ 得以稳定留存于氧化层内部, 避免了其进一步通过反应(4)氧化为挥发性 $\text{MoO}_3(\text{g})$ 。尽管在内层低氧分压环境下, MoSi_2 和 SiC 会通过反应(10, 11)发生主动氧化, 释放 $\text{SiO}(\text{g})$, 造成质量损失, 但过渡金属元素的氧化增重以及对 $\text{MoO}_3(\text{g})$ 挥发的抑制共同占据主导, 使得含 Si 样品整体表现为氧化增重。

然而, Si 添加量并非越多越好。在 HEC-10Si 陶瓷中, 过量的 SiC 和 MoSi_2 在氧化时生成大量 $\text{SiO}_2(\text{l})$, 其包裹的 $\text{CO}(\text{g})$ 等气相产物聚集于氧化层第 II 层, 形成大量连通孔隙, 降低了氧化层强度, 导致氧化层在热应力作用下容易产生微裂纹(图 3(d))。这些结构缺陷共同构成了氧气向内扩散的快速通道, 使得 HEC-10Si 的氧化层厚度较 HEC-5Si 不降反增(表 1)。

3 结论

本工作系统研究了不同 Si 添加量对 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$ (HEC)高熵陶瓷在 1500 °C 等温氧化行为的影响规律与内在机理, 主要结论如下。

(1) 通过 SPS 工艺成功制备了致密的 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$ -x%Si(HEC-xSi, x=0、2.5、5、10,)陶瓷。Si 在烧结过程中与 HEC 基体原位反应生成了 SiC 相; 当 Si 添加量达到 5.0% 及以上时, 还生成了 MoSi_2 相。

(2) 在 1500 °C 等温氧化 1 h 后, 未添加 Si 的 HEC 陶瓷表面发生明显肿胀, 氧化层疏松多孔, 厚度约为 680 μm 。同时, 由于 $\text{MoO}_3(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$ 的挥发, 样品出现失重, 质量变化率达 -0.96%。添加 Si 有效抑制了表面肿胀, 并使所有含 Si 样品均转为轻微增重(0.65%~0.78%), 氧化层厚度显著减薄至 121~159 μm 。其中, HEC-5Si 陶瓷的综合抗氧化性能最优, 其氧化层最薄(~121 μm)且表面平整、致密。

(3) SiC 和 MoSi_2 第二相在氧化过程中形成了 SiO_2 液相, 促进了氧化层从单层疏松结构转变为多层结构, 相对较致密的富 Ti 氧化物最外层和 $(\text{Zr,Hf})_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 次外层有效阻碍了氧气的内扩散并抑制了靠近基体侧内层中挥发性 $\text{MoO}_3(\text{g})$ 的生成。然而, 过量添加 Si(10.0%)会导致 SiO_2 液相过多, 使气体聚集并形成连通孔隙, 反而削弱了氧化层的保护效果。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20260322> 查看。

参考文献:

- [1] HWU H H, CHEN J G. Surface chemistry of transition metal carbides. *Chemical Reviews*, 2005, **105**(1): 185.
- [2] NEDEVA D. Preparation, properties, and application of titanium carbide coatings. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 2025, **80**(10): 993.
- [3] HARRINGTON T J, GILD J, SARKER P, *et al.* Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides. *Acta Materialia*, 2019, **166**: 271.
- [4] GUO J, FENG Y L, TANG C, *et al.* Insight into point defects and complex defects in β - Mo_2C and carbide evolution from first principles. *Materials*, 2022, **15**(13): 4719.
- [5] 聂旭东, 徐金勇, 张子聪, 等. 高熵陶瓷在摩擦学领域的研究进展. *现代技术陶瓷*, 2025, **46**(1): 1.

- [6] LI T, LIN P Y, SONG J J, *et al.* Providing ceramics high-temperature self-lubrication by inducing vacancies concentration variation *via* thermal and frictional synergies. *Tribology International*, 2024, **196**: 109753.
- [7] TAO L L, WANG J M, FANG W, *et al.* Improved high temperature stability and enhanced high-speed dry cutting performance of AlCrBN coatings by alloying with B. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2025, **131**: 107206.
- [8] SILVESTRONI L, STRICKER K, SCITI D, *et al.* Understanding the oxidation behavior of a ZrB₂-MoSi₂ composite at ultra-high temperatures. *Acta Materialia*, 2018, **151**: 216.
- [9] HU Y, NI D W, CHEN B W, *et al.* C_f/(CrZrHfNbTa)C-SiC high-entropy ceramic matrix composites for potential multi-functional applications. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, **182**: 132.
- [10] LI X X, FU Q G, WEN Z H, *et al.* Research progress on ultra-high temperature ceramic structural materials for extreme environments. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40(10)**: 1045.
- [11] YE H J, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 2004, **6(5)**: 299.
- [12] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, *et al.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, **375**: 213.
- [13] 王天赐, 赵方楠, 范彬彬, 等. 高熵非氧化物陶瓷材料的研究与进展. *陶瓷学报*, 2025, **46(5)**: 873.
- [14] LI M F, PENG P, LIU J X, *et al.* Medium-entropy(Zr_{1/3}Hf_{1/3}W_{1/3})C ceramic toughened by *in-situ*-formed silicon carbide *via* low-temperature reactive spark plasma sintering. *Journal of Donghua University: English Edition*, 2026, **43(2)**: 51.
- [15] LIN G W, LIU J X, QIN Y, *et al.* Low-temperature reactive sintering of carbon vacant high-entropy carbide ceramics with *in-situ* formed silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105(4)**: 2392.
- [16] LU K, LIU J X, WEI X F, *et al.* Microstructures and mechanical properties of high-entropy (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C ceramics with the addition of SiC secondary phase. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(5)**: 1839.
- [17] 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.
- [18] YE B L, WEN T Q, CHU Y H. High-temperature oxidation behavior of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics in air. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103(1)**: 500.
- [19] YE B L, WEN T Q, LIU D, *et al.* Oxidation behavior of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics at 1073–1473 K in air. *Corrosion Science*, 2019, **153**: 327.
- [20] HU Z F, WANG H J, SU D. *In situ* formation of high-entropy carbide phase in porous SiBCN ceramic for enhanced high-temperature stability. *Journal of Advanced Ceramics*, 2025, **14(2)**: 9221019.
- [21] WANG Y C, REECE M J. Oxidation resistance of (Hf-Ta-Zr-Nb)C high entropy carbide powders compared with the component monocarbides and binary carbide powders. *Scripta Materialia*, 2021, **193**: 86.
- [22] 闫子豪, 刘吉轩, 彭湃, 等. 等摩尔比多元过渡金属碳化物固溶体陶瓷的抗氧化性能. *现代技术陶瓷*, 2024, **45(6)**: 541.
- [23] BACKMAN L, OPILA E J. Thermodynamic assessment of the group IV, V and VI oxides for the design of oxidation resistant multi-principal component materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(5)**: 1796.
- [24] LIU G A, FANG C, LI M L, *et al.* Breaking conventional understanding: superior oxidation resistance of a novel Ta and Mo containing high-entropy transition metal diboride. *Journal of Materials Science & Technology*, 2026, **252**: 313.
- [25] HU L, LU Z, HE R J, *et al.* Oxidation behavior of B₄C-(ZrB₂-SiC) ceramics at 1600 °C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, **78**: 282.
- [26] LIU Y X, CHENG Y, HAO J C, *et al.* Zonal synergistic protection behavior of C_f-HfC-HfB₂-SiC composites under 2600–2700 °C long-duration plasma ablation. *Journal of Advanced Ceramics*, 2026, **15(7)**: 9221331.
- [27] CHANG M Y, LI K Z, ZHANG J P, *et al.* Oxide-layer evolution and ablation behavior of C/C-HfC-SiC composites under localized thermo-mechanical coupling. *Journal of Inorganic Materials*, DOI: 10.15541/jim20260110.
- [28] TONG Z W, HE R J, CHENG T B, *et al.* High temperature oxidation behavior of ZrB₂-SiC added MoSi₂ ceramics. *Ceramics International*, 2018, **44(17)**: 21076.
- [29] WANG H X, WANG S Y, CAO Y J, *et al.* Oxidation behaviors of (Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25})C and (Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25})C-SiC at 1300–1500 °C. *Journal*

of Materials Science & Technology, 2021, **60**: 147.

[30] WANG H X, CAO Y J, LIU W, *et al.* Oxidation behavior of $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{C}$ -xSiC ceramics at high temperature. *Ceramics International*, 2020, **46**(8): 11160.

[31] ZHAO T T, DAI J X, SU C, *et al.* Microstructure and ablation resistance of C/C composites modified by Hf-Si-based coating-matrix integrated structure fabricated by reactive melt infiltration. *Journal of Inorganic Materials*, 2026, **41**(5): 583.

[32] CHEN Y X, SHI D L, JI X, *et al.* Oxidation-driven glass evolution enabling self-sealing protection in HfB_2 -based boride-silicide coatings at high temperatures. *Journal of Advanced Ceramics*, 2026, **15**(7): 9221326.

[33] QIN Y, LIU J X, PENG P, *et al.* Phase stability of W-containing high-entropy carbide with silicon addition at high temperatures. *Ceramics International*, 2024, **50**(18): 32007.

[34] Wang H X, Han X, Liu W, *et al.* Oxidation behavior of high-entropy carbide $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{C}$ at 1400–1600 °C. *Ceramics International*, 2021, **47**(8): 10848.

[35] LI J C, FAN H Z, ZHANG Q Q, *et al.* Carbon vacancies enhanced oxidation resistance of high-entropy carbides $(\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}_x$. *Ceramics International*, 2024, **50**(6): 9926.

[36] LU L, DU P C, JIANG T X, *et al.* Comparison of oxidation resistance of high-entropy $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{C}/\text{SiC}$ composites prepared by different methods at 1300–1600 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, **45**(2): 116885.

[37] WANG Y C, YU D, YIN J, *et al.* Ablation behavior of $(\text{Hf-Ta-Zr-Nb-Ti})\text{C}$ high-entropy carbide and $(\text{Hf-Ta-Zr-Nb-Ti})\text{C}$ -xSiC composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105**(10): 6395.

[38] ĎÁKOVÁ L, HRUBOVČÁKOVÁ M, TATARKO P, *et al.* Enhanced ablation/oxidation resistance of high-entropy carbides: the role of SiC whiskers. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2025, **22**(6): e70059.

补充材料

添加 Si 对 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$ 基高熵陶瓷等温氧化行为的影响及其机理

刘吉轩, 卢凯峰, 秦渊, 王靖媛, 程伟强, 张国军

(东华大学 材料科学与工程学院, 先进纤维材料全国重点实验室, 上海 201620)

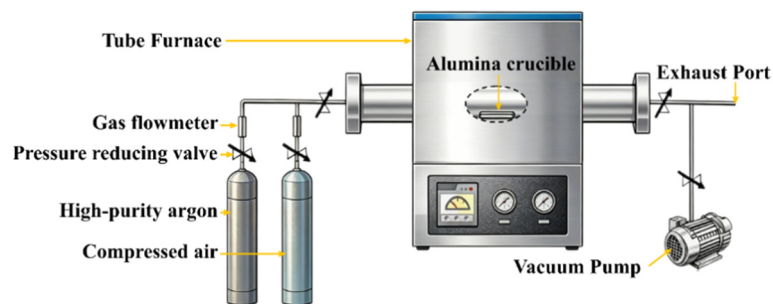


图 S1 静态氧化实验装置示意图

Fig. S1 Schematic of static oxidation setup

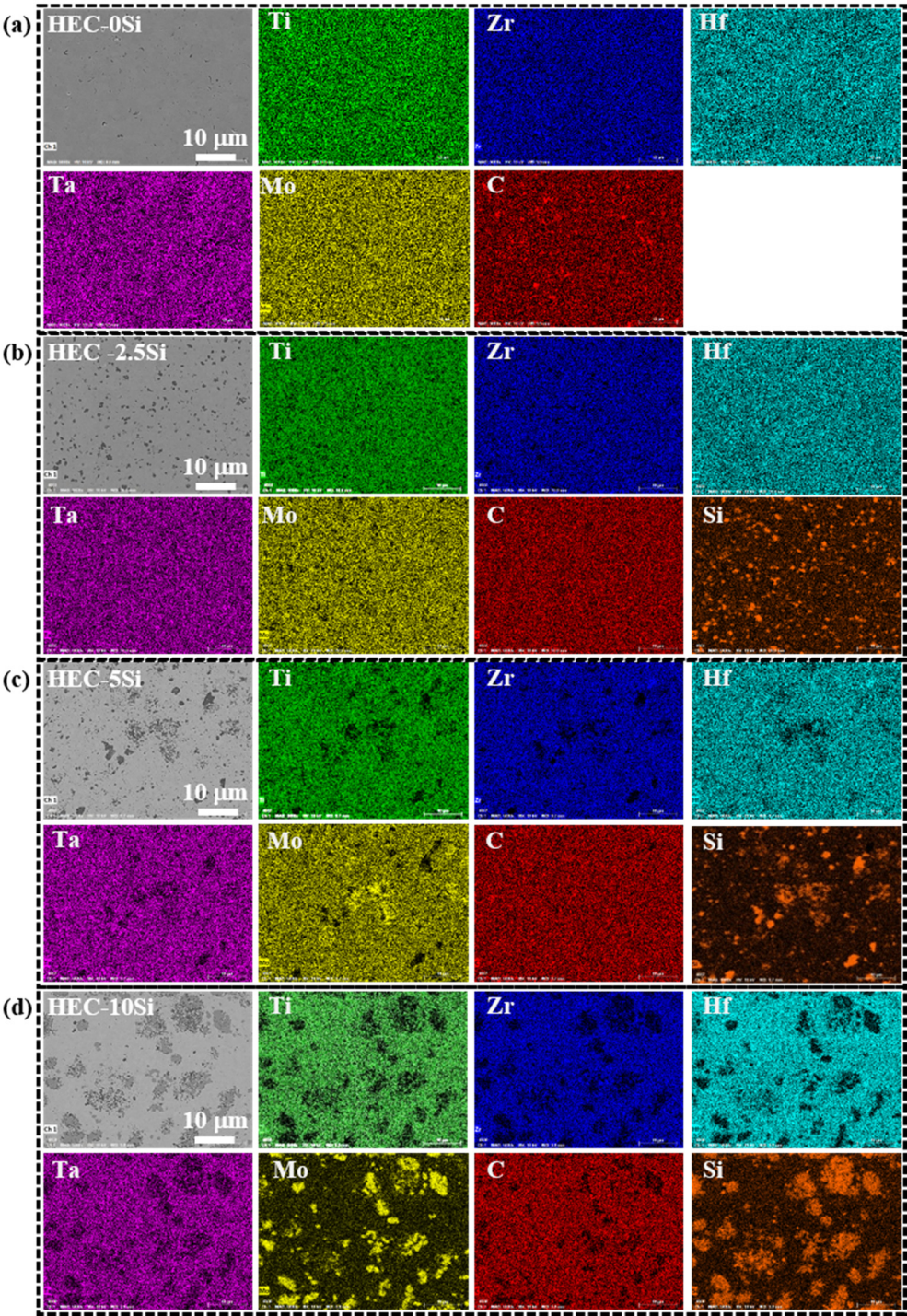


图 S2 HEC-*x*Si 陶瓷抛光面的 EDS 元素分布图

Fig. S2 EDS mapping images of the polished surfaces of HEC-*x*Si ceramics

(a) HEC-0Si; (b) HEC-2.5Si; (c) HEC-5Si; (d) HEC-10Si

表 S1 HEC-*x*Si 陶瓷氧化层截面中各相的定量 EDS 成分分析结果及对应的相组成

Table S1 Quantitative EDS analysis results and corresponding chemical formula of each phase observed in the cross-sections of the oxidized HEC-*x*Si ceramics

Sample	Layer number	Element content/% (in atom)	Possible phase
--------	--------------	-----------------------------	----------------

		Position	Ti	Zr	Hf	Ta	Mo	Si	O	
HEC-0Si	Single	1	14.96	7.87	6.03	7.09	0	/	64.05	(Ti,Zr,Hf,Ta)O ₂
		2	8.70	2.77	1.73	19.12	0.12	/	67.56	(Ta,Ti) ₂ O ₅
		3	3.54	12.38	9.59	9.02	0	/	65.47	(Zr,Hf,Ta)O ₂
	I	4	28.73	3.59	3.16	9.41	0.28	0	54.84	(Ti,Ta)O ₂
		5	4.17	16.53	12.46	11.74	0.13	0	54.98	Ta-rich (Zr,Hf) ₆ Ta ₂ O ₁₇
		6	2.51	17.37	12.81	9.54	0.19	0	57.57	(Zr,Hf) ₆ Ta ₂ O ₁₇
HEC-2.5Si	III	7	23.10	4.33	4.71	9.95	1.06	0	56.86	(Ti,Ta)O ₂
		8	0.57	0.34	0.94	0.81	0	35.63	61.71	SiO ₂
		9	0.51	1.95	0.70	0.85	17.84	0.19	77.96	MoO _x
	IV	10	0.65	10.75	23.02	4.06	2.25	0	59.28	(Zr,Hf,Ta)O ₂
		11	23.70	2.78	2.74	7.08	0.43	0	63.27	(Ti,Ta)O ₂
		12	3.11	12.19	9.85	10.22	0.02	0	64.61	Ta-rich (Zr,Hf) ₆ Ta ₂ O ₁₇
HEC-5Si	III	13	2.71	12.93	10.52	9.02	0.11	0	64.71	(Zr,Hf) ₆ Ta ₂ O ₁₇
		14	0.64	0.46	1.10	1.05	0	35.06	61.70	SiO ₂
		15	0.13	0.66	0.25	0.31	15.52	0.35	82.78	MoO _x
	IV	16	3.00	14.68	10.73	9.44	1.37	0	60.79	(Zr,Hf,Ta)O ₂
		17	20.73	9.21	7.02	8.00	0.06	0	54.99	(Ti,Zr,Hf,Ta)O ₂
		18	1.71	0	0.60	3.17	0.13	43.05	51.34	SiO ₂
	I	19	26.54	1.42	2.54	9.60	0.41	0	59.49	(Ti,Ta)O ₂
		20	3.69	14.45	11.89	11.41	0.09	0	58.47	Ta-rich (Zr,Hf) ₆ Ta ₂ O ₁₇
		21	0.62	0	0.15	0.08	0.23	42.81	56.11	SiO ₂
HEC-10Si	III	22	2.20	15.72	12.95	10.51	0.16	0	58.45	(Zr,Hf) ₆ Ta ₂ O ₁₇
		23	0.61	0	0.60	0.48	0.03	42.75	55.53	SiO ₂
		24	1.72	2.89	1.46	1.81	18.37	3.52	70.23	MoO _x
	IV	25	0.41	0.77	0.57	0.21	8.75	61.01	28.28	MoSi ₂ @SiO ₂
		26	7.19	12.89	10.03	9.21	4.14	0	56.55	(Zr,Hf,Ta)O ₂