DOI: 10.3969/j.issn.1000-6826.2024.08.1981

陶瓷材料的新篇章：高熵陶瓷

A New Chapter in Ceramic Materials: High-entropy Ceramics

供稿|徐娇[1]，拜淼[2]，邢秋玮[2] / XU Jiao[1], BAI Miao[2], XING Qiuwei[2]

内容导读

在人类社会的发展历程中，陶瓷材料不仅是文化传承的载体，也是科技进步的重要标志。高熵陶瓷的兴起标志着陶瓷材料的发展迈上了新的台阶。与传统陶瓷相比，高熵陶瓷具有特殊的结构与性能。近年来，随着固态烧结、水热合成、气相沉积等先进制备技术的应用，开发出了具有良好性能的氧化物及非氧化物高熵陶瓷块体、粉末及涂层。在未来，高熵陶瓷凭借其卓越性能，有望在结构零部件、隔热防护、耐腐蚀材料以及耐磨耗领域崭露头角。

陶瓷材料的起源最早可追溯至新石器时代，早在仰韶文化时期，古人就开始使用黏土制作简单的陶器，主要用于日常生活，如储存食物和水。我国的陶瓷艺术发展在隋唐时期达到鼎盛，唐三彩以其绚丽的色彩和生动的造型而备受瞩目，成为中国陶瓷史上的经典之作。随后的宋代五大名窑、明代景德镇生产的陶瓷更是代表着中国陶瓷工艺的巅峰水平。除彩瓷外，青瓷和白瓷（见图 1）的生产技术也十分精湛。近年来，随着机械化和工业化的生产方式逐渐取代了传统的手工制作，陶瓷的生产技术日新月异，应用领域也从日常用品及装饰性用品扩展到陶瓷结构材料、陶瓷功能材料，如陶瓷阀门、密封件、陶瓷涂层和陶瓷电子元件等。

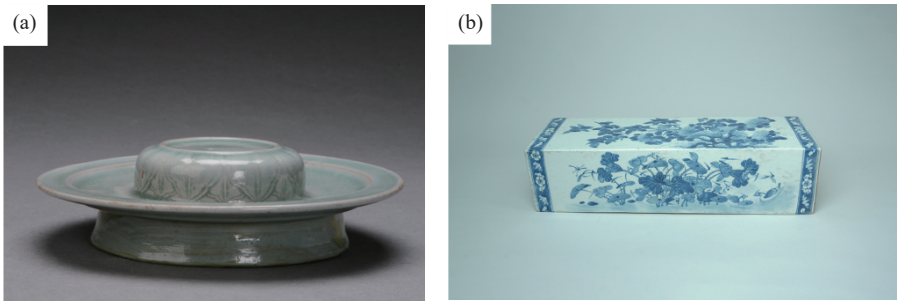

图 1　中国古代的陶瓷艺术品：(a) 汝窑天青釉盏托（河南省博物院藏品）；(b) 青花花鸟长方形枕（南越王博物院藏品）

21 世纪以来，高熵化的材料设计理念引发了传统材料成分革新的浪潮，高熵合金[1]、高熵金属玻璃[2]、高熵陶瓷[3]、高熵钢[4]、中熵合金等新材料层出不穷，展现出高熵领域研究的勃勃生机[5]。将高熵材料设计理念应用于陶瓷材料是对传统陶瓷成分结构的重大革新。高熵陶瓷是一种新型多元素固溶体

作者单位：1. 郑州工商学院，河南　郑州　451400；2. 郑州航空工业管理学院，河南　郑州　450046

材料，其制备方法包括微波烧结[6]、振荡烧结[7]、超快高温烧结[8]等特殊烧结工艺。与传统陶瓷相比，高熵陶瓷具有高硬度[9]、低热导率[10]、抗辐照[11]、耐磨[12–14]、耐腐蚀[15]等特点，在航空航天、核能设施、高温热障涂层、电子封装和先进传感器等多个高技术领域具有良好的应用前景和重要的使用价值[16–18]。

本文简要回顾了高熵陶瓷的提出与发展历程，介绍了高熵氧化物、碳化物、硼化物陶瓷的最新研究进展，总结了高熵陶瓷块体、粉末及涂层的制备方法，并讨论了高熵陶瓷的性能与潜在应用。

高熵陶瓷概述

熵是热力学中表征物质混乱程度的参量，其概念由克劳修斯于 1854 年提出。在材料科学中，高熵的概念最初应用于合金领域，高熵合金指由 5 种及以上元素以等原子比或近等原子比组成的具有简单结构的合金，这类合金往往能够展现出独特的性能，如高强韧性、耐磨性能、抗辐照性、耐腐蚀性等[19]。

自高熵合金在性能上取得一系列突破之后，研究者们一直致力于在陶瓷材料中通过提高混合熵获得与高熵合金相似的结构与性能。2015 年，Rost 等[20]首次制得熵稳定岩盐型块体氧化物陶瓷，意味着在陶瓷材料领域掀开了崭新的一页，此后萤石型[21]、钙钛矿型[22]等其他氧化物陶瓷以及非氧化物高熵陶瓷[23–25]相继被发现。

合金中的原子通过金属键结合在一起，而陶瓷材料不同，晶相中可以存在离子键、共价键等多种结合方式。因此，与高熵合金类似，高熵陶瓷是由多个主元元素（一般为 4 个以上）以相等或接近相等的原子比例共享一个或多个 Wyckoff 位点所形成的无机化合物的固溶体[16]。根据价态无序程度不同，阳离子在晶格对应位点上随机分布。与高熵合金相比，高熵陶瓷在具备“四大效应”的同时，具有更加复杂多样的结构类型。目前已报道的高熵陶瓷结构主要包括岩盐结构[6]、萤石结构[8]、钙钛矿结构[22]等，常见的高熵陶瓷结构如图 2 所示[18]。根据构成陶瓷组元类型的不同，高熵陶瓷可分为高熵氧化物陶瓷、高熵碳化物陶瓷、高熵硼化物陶瓷、高熵硅化物陶瓷、高熵氮化物陶瓷等。

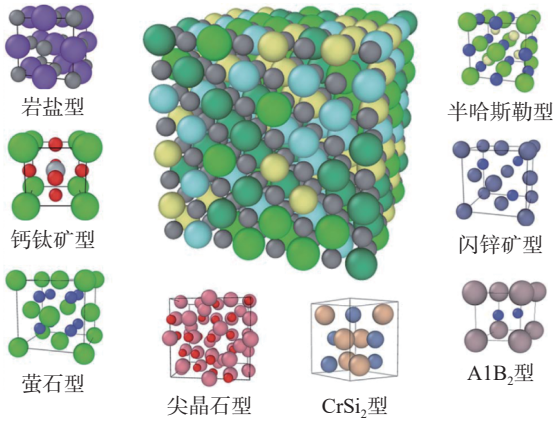

图 2　常见的高熵陶瓷结构[18]

高熵氧化物陶瓷

高熵氧化物陶瓷是最早发现的高熵陶瓷，目前开发出的种类繁多，根据晶体结构的不同，高熵氧化物陶瓷可以划分为岩盐型高熵氧化物陶瓷、钙钛矿型高熵氧化物陶瓷、萤石型高熵氧化物陶瓷、尖晶石型高熵氧化物陶瓷等。其中，岩盐型高熵氧化物陶瓷一般具有均匀的 NaCl 离子晶体结构，较为典型的岩盐型高熵陶瓷有 $(MgCoNiCuZn)O$[20]等，其组织结构见图 3。尖晶石型高熵氧化物呈面心立方结构。典型的尖晶石型有 $(CoCrFeMnNi)_3O_4$、$(CoCrFeMnNiZn)_3O_4$ 等[26]。

钙钛矿型高熵氧化物一般指具有 ABO_3 结构的高熵氧化物，其中 A 为由 12 个氧原子配位的阳离子亚晶格，通常为碱金属或稀土金属；B 为由 6 个氧原子配位的阳离子亚晶格，占据立方密堆积结构中的八面体中心位置，一般为过渡族金属元素。B 位阳离子因其多变价态特性，成为决定钙钛矿结构类型材料众多性质的关键因素[26–27]。

萤石型高熵氧化物一般指具有 CaF_2 结构的高熵氧化物，属于立方晶系，原子分布呈面心立方结构。Ye 等[8]通过超快高温烧结（UHS）技术制备出具有萤石结构的高熵氧化物陶瓷 $(Y_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2}Tm_{0.2}Yb_{0.2})_4Hf_3O_{12}$。Wen 等[21]利用溶胶凝胶法结合煅烧法制备出具有单相萤石结构的 $(Zr_{0.2}Ce_{0.2}Hf_{0.2}Y_{0.2}Al_{0.2})O_{2-\delta}$ 高熵氧化物陶瓷。

高熵非氧化物陶瓷

早在高熵陶瓷的概念提出之前，多元化的成分设计理念已经在非氧化物陶瓷中得到应用，如张勇

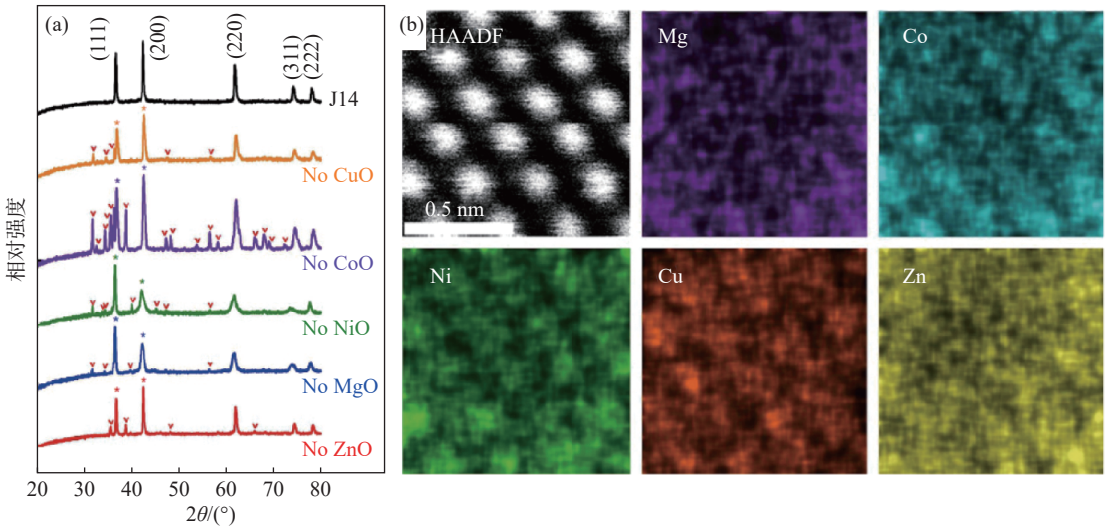

图 3　(MgCoNiCuZn)O 的组织结构[20]: (a) X 射线衍射谱（移除任一组元后均无法形成单相结构）; (b) 面扫描元素分布图（金属元素随机均匀分布）

教授[28–29] 在攻读博士期间（1994—1998 年），就合成了由碳化铀（UC）、碳化钛（TiC）、碳化钨（WC）、碳化硅（SiC）和氮化硅（Si_3N_4）等组成的五元高熵硬质合金（成分组成上相当于现在的高熵陶瓷）。而高熵氧化物陶瓷的发现进一步为高熵非氧化物陶瓷的设计与制备积累了经验，随着设计理念与制备方法的进步，具有优异性能的块体高熵碳化物、高熵硼化物、高熵氮化物、高熵硅化物、高熵硅酸盐[30] 等高熵非氧化物陶瓷相继出现。尤其是具有较高熔点的高熵硼化物陶瓷和高熵碳化物陶瓷，为超高温陶瓷的研发提供了新思路[9,31]。

相较于传统碳化物陶瓷材料，高熵碳化物陶瓷材料具有良好的抗氧化性、较低的热导率以及良好的高温力学性能，是用于高温环境的理想材料[32]。Sun 等[33] 制备的 (HfMoNbTaTi)C 高熵陶瓷是经 2000 ℃左右烧结后仍具有良好力学性能的单相立方岩盐结构，在 25~300 ℃范围内磨损率低至 10^{-7} $mm^3/(N\cdot m)$。不同温度下烧结的 (HfMoNbTaTi)C 高熵陶瓷 X 射线衍射图谱如图 4 所示。此外，一些高熵碳化物陶瓷还具有良好的催化性能。Yang 等[34] 采用熔盐电还原法制备的 (VNbTaZrHf)C 高熵陶瓷粉末，具有良好的析氢催化性能。

高熵硼化物陶瓷的主要成分是过渡金属的硼化物，晶格中硼原子以单键、双键、网络和空间骨架形式形成结构单元。这种复杂的结构使得高

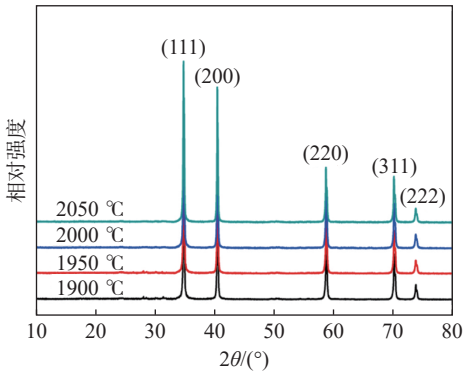

图 4　不同温度下烧结的 (HfMoNbTaTi)C 高熵陶瓷的 X 射线衍射图谱[33]

熵硼化物陶瓷具有优异的物理和化学性能。张泽熙等[35] 利用硼热/碳热还原法结合放电离子烧结制备 $(Hf_{0.25}Zr_{0.25}W_{0.25}Ti_{0.25})B_2$ 高熵硼化物复合材料，具有良好的力学性能，硬度可达 21.3 GPa，断裂韧性可达 3.0 $MPa\cdot m^{1/2}$。李雪婷等[23] 制备了 $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 高熵硼化物复合材料。Wen 等[9] 采用超快高温烧结技术（UHS）制备出 9 元高熵陶瓷 $(HfZrTaNbTiCrMoVW)B_2$ 等。

除碳化物及硼化物高熵陶瓷外，目前高熵陶瓷还包含氮氧化物[36]、碳硼化物[37]、硅铝化物[38] 高熵陶瓷等。Wang 等[36] 通过高能球磨结合热压烧结技术制备了具有较高致密度的细晶高熵氮化物复合材料 $(Ti_{19.28}V_{17.77}Cr_{17.11}Zr_{6.29}N_{39.56})_{92.32}(ZrO_2)_{7.68}$，断裂韧性可达 9.428 $MPa\cdot m^{1/2}$。Li 等[13] 采用放电离

子烧结制备了六方结构的 $(Ti_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})Si_2$ 高熵陶瓷，耐磨性能低至 6.4×10^{-7} $mm^3/(N\cdot m)$。Zhang 等[37] 通过混合烧结难熔碳化物 B_4C、HfC、Mo_2C、TaC、TiC 与 SiC，得到具有密排六方结构 $B_4(HfMo_2TaTi)C$ 高熵陶瓷相与 SiC 相结合的复合陶瓷材料，其中高熵相的压痕硬度可达 35 GPa。Wen 等[38] 制备了具有多阳离子和阴离子结构的高熵铝硅化物 $(Mo_{0.25}Nb_{0.25}Ta_{0.25}V_{0.25})(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$，该陶瓷具有金属铝硅化物的单晶六方结构及良好的成分均匀性。

高熵陶瓷的制备方法

目前已开发出多种高熵陶瓷的制备方法，可根据所需陶瓷组织结构及宏观形态的不同选取不同的制备工艺。块体高熵陶瓷一般可采用放电等离子烧结、微波烧结、振荡压力烧结等方法制备[39]，粉体高熵陶瓷的制备可采用溶胶–凝胶法、共沉淀法、水热法等[40]，高熵陶瓷薄膜可采用气相沉积法制备[41]。

烧结法

烧结法将压制成形的生坯放入加热设备中，通过热传导、热辐射等方式，将热量从外部加热体有效地传递到材料表面，进而深入到材料内部，促进颗粒间的结合与致密化。该方法具有耗材较少、设备简单等优点，是目前制备块体高熵陶瓷最常用、最成熟的技术。目前较为先进的高熵陶瓷烧结工艺有放电等离子烧结、闪烧、微波烧结、振荡压力烧结等，与传统烧结技术相比具有致密度高、能耗低等特点[39]。

放电等离子烧结通过直接向粉末颗粒间通入脉冲电流，利用脉冲电流产生的等离子体及烧结过程中施加的压力实现粉末的快速烧结致密。这种烧结方式能够施加非常高的加热温度，并大幅提升材料的致密度。放电离子烧结制备的 $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ta_{0.25})C$ 致密度可达 99.2%[42]，用该方法制备的高熵陶瓷 $(Ti_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})Si_2$[13] 致密度可达 96.4%、$B_4(HfMo_2TaTi)C$[37] 高熵陶瓷致密度可达 81%。

微波烧结是利用微波的特殊波段与材料的基本细微结构耦合而产生热量的材料烧结工艺新方法。因其具有升温速度快、能源利用率高、加热效率高以及安全卫生无污染等特点，已经成为高熵陶瓷研究中常用的烧结工艺。Lou 等[6] 采用该工艺合成了 (MgCoNiCuZn)O 岩盐型高熵陶瓷复合材料，其组织扫描电镜图片如图 5 所示，随着烧结温度的升高，组织晶粒增大，在微波场下发生了 Jahn-Teller 变形效应和热补偿效应的竞争机制。同时，岩盐结构 MgO 和 CoO 首先反应，其次是 NiO，而 ZnO 和 CuO 最后反应。

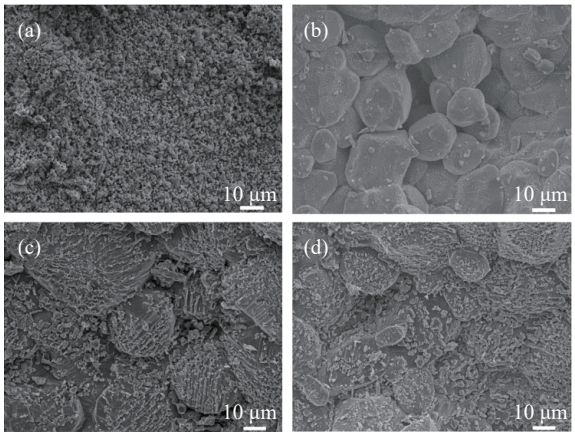

图 5　不同温度微波烧结 (MgCoNiCuZn)O 高熵陶瓷组织的扫描电镜图片[6]: (a) 750 ℃; (b) 800 ℃; (c) 850 ℃; (d) 900 ℃

振荡压力烧结采用循环振荡的动态压力替代静压力，动态压力在恒定压力的基础上叠加了幅值和频率可调的振荡压力，从而在烧结过程中可实现更加复杂和高效的物质传输与致密化过程。在烧结过程中，除温度参数外，振荡频率及振荡压力也会对样品的性能产生影响。Li 等[7] 采用该方法制备了相对密度达 96.6% 的 $(Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Hf_{0.2}Mo_{0.2})B_2$ 高熵陶瓷，硬度可达 24.0 GPa。

闪烧是将电流和热量同时施加到坯料上，在几秒钟到几分钟内使样品完成致密化的工艺。Zhao 等[43] 采用该方法制备了 $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})_2Zr_2O_7$ 高熵陶瓷，发现闪烧的致密化速率是传统烧结的 60 倍左右，而晶粒生长速率仅为传统烧结的 1.5~6.0 倍。Li 等[44] 发现采用闪烧法制备高熵陶瓷 $Ca_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O$ 仅需 1060 ℃ 即可获得均匀的单相结构，烧结所需温度远低于常规烧结所需温度。

气相沉积法

气相沉积法是一种重要的高熵陶瓷涂层制备技术，其原理为原料经气化后在衬底表面发生化学反应或物理迁移后沉积形成薄膜。化学气相沉积是将合金靶材气化后与沉积气氛中的非金属气体反应得

到高熵陶瓷涂层，物理气相沉积直接将气化的高熵陶瓷靶材沉积在衬底表面得到高熵陶瓷涂层。气相沉积法按照原料气化方式的不同又可分为磁控溅射法、反应溅射法、电弧沉积、离子沉积等，如可采用反应溅射法制备 $(AlSiTiCrNbVB_x)N$、$NbTiAlSiZrN_x$[25] 氮化物高熵陶瓷涂层以及 $(AlTiVCrNb)C$[45] 碳化物高熵陶瓷涂层，采用反应溅射工艺制备高熵陶瓷涂层示意图如图 6 所示。

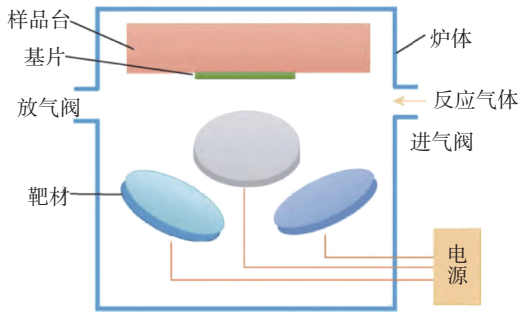

图 6　反应溅射制备高熵陶瓷涂层示意图[46]

其他合成方法

除前面介绍的常压烧结工艺外，块体高熵陶瓷的制备方法还包括热压烧结、高温自蔓延合成、反应放电等离子烧结、超快高温烧结、无压烧结等。

粉体高熵陶瓷的制备方法可通过机械合金化法制得，或者在溶液中利用化学合成方法制得，如溶胶–凝胶合成法、水热合成法、共沉淀法等[40]。例如 Chung 等[47] 通过水热法合成了 $(CrMnFeNiMg)_3O_4$ 高熵氧化物纳米粒子，并将其用于锂硫电池绝缘捕集阴极。

为了获得所需的成分，还可将上述不同工艺相互结合，例如可以联合共沉淀法与水热合成法制备高熵陶瓷 $(Mg,Co,Ni,Cu,Zn)O$[48]；使用硼热/碳热还原法结合放电离子烧结制备高熵硼化物 $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B_2$[23]、$(Hf_{0.25}Zr_{0.25}W_{0.25}Ti_{0.25})B_2$[35]；利用溶胶–凝胶法结合煅烧法制备高熵陶瓷 $(Zr_{0.2}Ce_{0.2}Hf_{0.2}Y_{0.2}Al_{0.2})O_{2-\delta}$[21]。表 1 汇总了不同形态高熵陶瓷的主要合成方法。

表 1　高熵陶瓷的主要合成方法

形态	主要合成方法
粉末	机械合金化、溶胶–凝胶合成法、水热合成法、共沉淀法等
涂层	反应溅射、电弧沉积、离子沉积等
块体	放电离子烧结、闪烧、微波烧结、振荡压力烧结等

高熵陶瓷的性能及应用

结构高熵陶瓷

高熵陶瓷是由多种元素组成的单相固溶体，固溶体中不同元素原子半径和性质的差异会导致晶格畸变，从而增加材料的内应力，获得比单组元陶瓷更高的强度及硬度。此外有些高熵陶瓷中可能包含纳米颗粒，这些纳米颗粒能够有效地阻碍位错运动，从而进一步提高材料的强度。例如 $(Hf_{0.25}Zr_{0.25}W_{0.25}Ti_{0.25})B_2$ 高熵硼化物陶瓷在加入 WB_2 后得到了优异的力学性能，硬度可达 21.3 GPa，断裂韧性可达 3.00 $MPa\cdot m^{1/2}$[35]。

对于在高温环境服役的陶瓷材料而言，需要具有良好的高温力学性能与抗蠕变性能。高熵陶瓷的多元固溶体结构具有与高熵合金类似的高熵效应与迟滞扩散效应，有助于材料保持高温下的稳定性和强度。例如，$(HfZrTaNbTiCrMoVW)B_2$ 高熵硼化物陶瓷在为 2000 ℃ 时抗压强度为 690 MPa，并具有一定的延展性[9]。1900 ℃ 烧结制备的 $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ta_{0.25})C$ 高熵陶瓷室温显微硬度为 33.2 GPa，500 ℃ 时硬度仍能够保持在 22.2 GPa[42]，其相关力学性能如图 7 所示。

耐火高熵陶瓷

耐火材料指能够在高温环境下保持其物理和化学性质稳定，具有优异的高温性能、耐磨性、耐腐蚀性和耐化学侵蚀性的材料。陶瓷材料高温导热机制的核心在于声子导热过程，在高温工作条件下，材料利用其内部的微裂纹、空隙以及陶瓷表层自身存在的缺陷作为“声子散射中心”，有效地散射声子传播，进而显著减缓热量的传导速率，达到降低整体热导率的效果。而高熵陶瓷中的晶格畸变效应对声子散射作用具有放大效应，从而使导热率大大降低。例如，$(Ca,Sr,Ba)ZrO_3$ 高熵陶瓷在 373~1073 K（100~800 ℃）温度范围内的热导率远低于其成分对应的 3 种锆酸盐（如图 8 所示）[49]。

耐磨高熵陶瓷

高熵陶瓷由于多组元的固溶强化效应，往往具有较高的硬度。硬度是材料抵抗局部压力而产生变形的能力，也是衡量材料耐磨性的重要指标之

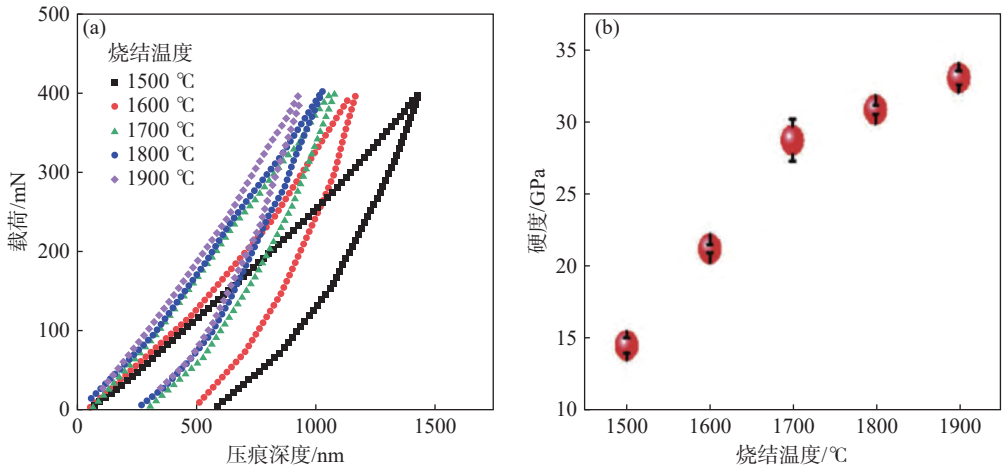

图 7　不同温度烧结的 $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ta_{0.25})C$ 高熵陶瓷的相关力学性能[42]: (a) 加载–卸载曲线; (b) 硬度随烧结温度变化趋势

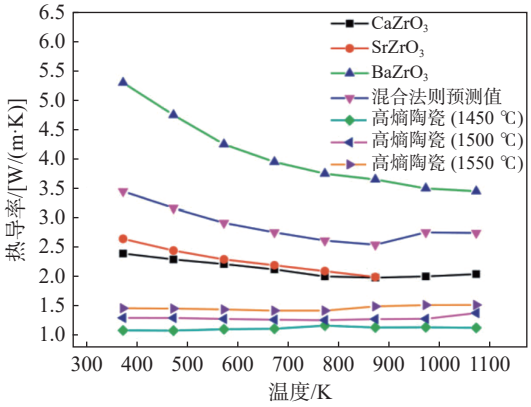

图 8　在 1450~1550 ℃ 范围内烧结的 $(Ca,Sr,Ba)ZrO_3$ 高熵陶瓷的热导率与其成分对应的 3 种锆酸盐在不同温度下热导率变化曲线对比[49]

一。高硬度意味着材料在受到磨损时能够更有效地抵抗磨损颗粒的切削和犁削作用。高熵陶瓷良好的热稳定性使其在高温下能够表现出更为优异的耐磨性，例如 $(Ti_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})Si_2$ 高熵硅化物陶瓷在 600 ℃ 下磨损率仅有 1.88×10^{-6} $mm^3/(N\cdot m)$[13]。$(TiZrNbMoTa)B_2$ 高熵陶瓷在高温下的磨损机制由磨粒磨损转变为氧化磨损和磨粒磨损，耐磨性能较低温耐磨性能提高了 36 倍[12]。在 (AlTiVCrNb)C 高熵陶瓷涂层中，由于碳化物的形成和固溶强化作用，涂层呈现良好的摩擦学性能[45]。单相高熵陶瓷 (HfMoNbTaTi)C 在 25~300 ℃，磨损率由 3.11×10^{-7} 增加至 6.86×10^{-7} $mm^3/(N\cdot m)$[33]。高熵十二硼化物 $(Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Tm_{0.2}Lu_{0.2})B_{12}$ 的室温磨损率低至 5.84×10^{-6} $mm^3/(N\cdot m)$，尽管对负载较为敏感（如图 9 所示）但体积磨损率远低于构成其成分的二元十二硼化物[14]。

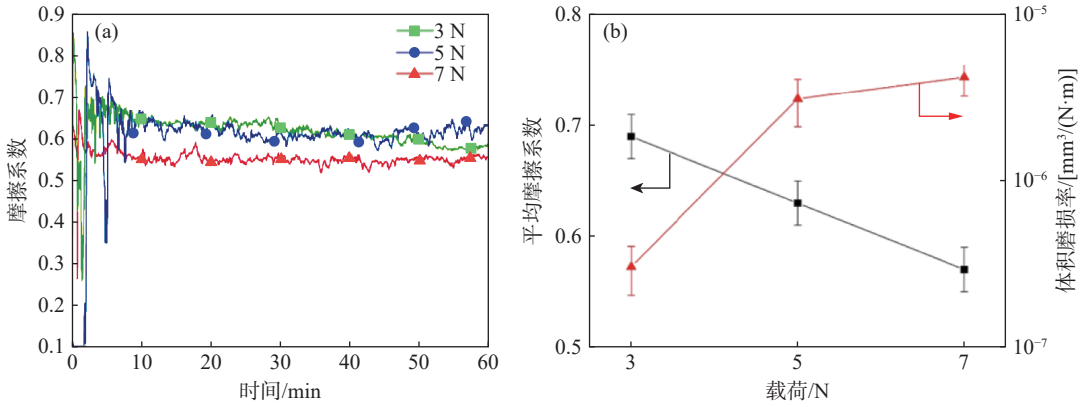

图 9　$(Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Tm_{0.2}Lu_{0.2})B_{12}$ 高熵陶瓷在不同载荷下的耐磨性能[14]: (a) 不同载荷下测得的摩擦系数曲线; (b) 体积磨损率与平均摩擦系数随载荷的变化规律

研究展望

近年来随着对高熵陶瓷研究的不断深入，不仅成分设计理论得到逐步完善，还在多种不同应用领域开发出具有优异性能的高熵陶瓷。设计理论上，Divilov 等[50] 在传统的熵稳定理论基础上引入了无序焓熵描述符（DEED）来衡量熵增益和焓成本之间平衡，用以对多组分陶瓷的功能合成性进行分类。性能上，高熵陶瓷作为具有前景的隔热材料得到了研究者的广泛关注，如 Zhao 等[10] 设计了 $(La_{0.3}Gd_{0.3}Ca_{0.4})_2(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})_2O_7$ 高熵陶瓷涂层，该涂层具有低导热性和优异的力学性能，在热障涂层领域具有良好的应用前景。Gao 等[51] 通过固相反应合成了高熵钛酸盐 $(La_{0.3}K_{0.1}Ca_{0.2}Sr_{0.2}Ba_{0.2})TiO_{3+\delta}$ 热防护涂层材料，该涂层材料具有较高的热膨胀系数，在 1200 ℃ 下热导率低至 1.46 W/(m·K)，热膨胀系数可达 12.2×10^{-6}/K。除作为热障涂层外，Zhang 等[11] 发现 $(ZrTiNbTa)C_4$ 高熵陶瓷在高温 He 离子辐照环境下，晶格膨胀率可低至 0.617%。Li 等[52] 通过扩散诱导相变及高温烧结技术开发了可用于分离油水混合物 (MgCoNiCuZn)O 高熵陶瓷滤膜，具有良好的稳定性，其工作原理见图 10。Wang 等[15] 发现高熵氧化物 $Yb_2(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Sn_{0.2}Ce_{0.2})_2O_7$ 的耐熔盐腐蚀性明显优于单组分氧化物陶瓷：在 1300 ℃ 经过 24 h 熔盐腐蚀后的渗透深度仅为 $Yb_2Zr_2O_7$ 的 25%。

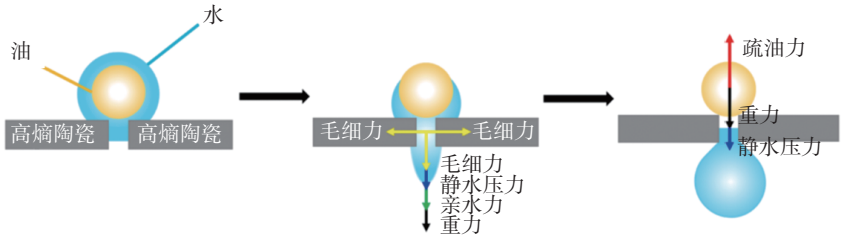

图 10　通过 (MgCoNiCuZn)O 高熵陶瓷（HEC）膜进行油/水乳液分离过程示意图[52]

结束语

通过先进烧结技术与化学合成工艺相结合，目前已经能够在均匀致密的多元陶瓷样品中形成不同类型的高熵陶瓷相。高熵陶瓷不仅具有独特的组织结构特征与力学性能，在耐高温、耐磨、耐腐蚀等多个领域均具有一定的应用潜力。这些研究成果不仅大大扩展了传统高熵材料的成分选择范围与组织结构体系，也使得高熵材料的应用前景更为广阔。高熵陶瓷的研究虽然取得了一系列成果，但其性能潜力仍然没有得到完全发掘。目前高熵陶瓷的研究仍存在许多亟待解决的问题，如机理解释上总体仍然沿用高熵合金的熵理论进行分析，在相稳定性及形变强化机理上需要适应性的理论及方法指导研究。制备大部分块体高熵陶瓷所需温度仍较高，在国家节能减排的战略背景下，高熵陶瓷的制备工艺仍需优化。随着先进制备工艺、数据驱动技术在高熵陶瓷领域的应用，期待高熵陶瓷未来能够在陶瓷材料领域书写崭新的篇章。

参考文献

[1] 闫薛卉，郝范禄，邱昊辰，等. 高熵合金的超塑性行为及其变形机制. 金属世界，2024(5)：1

[2] Cao Y H, Yang M, Du Q, et al. Continuous polyamorphic transition in high-entropy metallic glass. *Nat Commun*, 2024, 15(1): Art No. 6702

[3] Oses C, Toher C, Curtarolo S. High-entropy ceramics. *Nat Rev Mater*, 2020, 5(4): 295

[4] Jain H, Shadangi Y, Chakravarty D, et al. Low-density $Fe_{40}Mn_{19}Ni_{15}Al_{15}Si_{10}C_1$ high entropy steel processed by mechanical alloying and spark plasma sintering: Phase evolution, microstructure and mechanical properties. *Mater Sci Eng A*, 2023, 869: Art No. 144776

[5] 李冬月，吴承双，张勇，等. 高熵领域新维度：高熵合金纤维. 金属世界，2024(2)：1

[6] Lou Y Z, Guan L, Wang Y K, et al. Synthesis of (MgCoNiCuZn)O high-entropy oxide composites by microwave heating. *J Mater Sci Mater Electron*, 2023, 34(2): Art No. 132

[7] Li M L, Zhao X T, Shao G, et al. Oscillatory pressure sintering of high entropy $(Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Hf_{0.2}Mo_{0.2})B_2$ ceramic. *Ceram Int*, 2021, 47(6): 8707

[8] Ye F X, Meng F W, Luo T Y, et al. Ultrafast high-temperature

sintering of $(Y_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2}Tm_{0.2}Yb_{0.2})_4Hf_3O_{12}$ high-entropy ceramics with defective fluorite structure. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(11): 4686

[9] Wen Z H, Tang Z Y, Liu Y W, et al. Ultrastrong and high thermal insulating porous high-entropy ceramics up to 2000 ℃. *Adv Mater*, 2024, 36(14): Art No. 2311870

[10] Zhao Z F, Ruan Z Y, Li R, et al. High entropy pyrochlore $(La_{0.3}Gd_{0.3}Ca_{0.4})_2(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})_2O_7$ ceramic with amorphous-like thermal conductivity for environmental/thermal barrier coating applications. *J Mater Sci Technol*, 2025, 205: 315

[11] Zhang J T, Xu S, Wen C M, et al. A study on He ion irradiation damage in $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ta_{0.25})C$ high-entropy carbide ceramics from room temperature to 700 °C. *J Eur Ceram Soc*, 2025, 45(1): Art No. 116855

[12] Gao X J, Xin B B, Zhang A J, et al. Preparation and tribological properties of $(TiZrNbMoTa)B_2$ high entropy ceramics. *Tribol*, 2025, 45(2): 1

[13] Li J C, Chen S A, Fan H Z, et al. High-entropy $(Ti_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})Si_2$ with excellent high-temperature wear resistance. *J Am Ceram Soc*, 2024, 107(4): 2750

[14] Zhang J H, Zheng X W, Liu J X, et al. Tribological and wear-resistant behaviors of single-phase $(Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Tm_{0.2}Lu_{0.2})B_{12}$ high-entropy ceramic. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(6): 3664

[15] Wang P P, Li M Z, He J J, et al. Unraveling the corrosion mechanism of high entropy $Yb_2(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Sn_{0.2}Ce_{0.2})_2O_7$ under CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2 (CMAS) attack. *J Eur Ceram Soc*, 2025, 45(1): Art No. 116844

[16] Xiang H M, Xing Y, Dai F Z, et al. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward. *J Adv Ceram*, 2021, 10(3): 385

[17] Akrami S, Edalati P, Fuji M, et al. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications. *Mater Sci Eng R Rep*, 2021, 146: Art No. 100644

[18] Zhang R Z, Reece M J. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties. *J Mater Chem A*, 2019, 7(39): 22148

[19] Wu Y Q, Liaw P K, Li R X, et al. Relationship between the unique microstructures and behaviors of high-entropy alloys. *Int J Miner Metall Mater*, 2024, 31(6): 1350

[20] Rost C M, Sachet E, Borman T, et al. Entropy-stabilized oxides. *Nature Commun*, 2015, 6(1): 8485

[21] Wen Y B, Liu Y F. Processing and microstructure of a fluorite high-entropy oxide $(Zr_{0.2}Ce_{0.2}Hf_{0.2}Y_{0.2}Al_{0.2})O_{2-\delta}$. *Ceram Int*, 2022, 48(2): 2546

[22] Cao J R, Wu S B, He J H, et al. Research progress of high-entropy perovskite oxides in energy and environmental applications: A review. *Particuology*, 2024, 95: 62

[23] 李雪婷，魏志帆，祖宇飞，等. $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 高熵陶瓷的相结构及电化学性能. 陶瓷学报，2023，44(4)：688

[24] 何忠书，丁方政，玄伟东，等. 高熵碳化物材料研究进展. 材料导报，2024，38(S1)：95

[25] Xing Q W, Xia S Q, Yan X H, et al. Mechanical properties and thermal stability of $(NbTiAlSiZr)N_x$ high-entropy ceramic films at high temperatures. *J Mater Res*, 2018, 33(19): 3347

[26] 张扬，邹芹，李艳国，等. 高熵氧化物的研究进展与展望. 金刚石与磨料磨具工程，2022，42(1)：30

[27] 郭鑫，解勤兴. 高熵氧化物陶瓷的研究进展与展望. 佛山陶瓷，2024，34(3)：25

[28] 张勇，周士朝，张蔚冉. 高熵合金. 北京：中国铁道出版社，2024

[29] 杨新英，杨关. 李冠兴传. 北京：科学出版社，2024

[30] Luo Y X, Sun L C, Wang J M, et al. Phase formation capability and compositional design of β-phase multiple rare-earth principal component disilicates. *Nat Commun*, 2023, 14(1): Art No. 1275

[31] 蔡飞燕，倪德伟，董绍明. 高熵碳化物超高温陶瓷的研究进展. 无机材料学报，2024，39(6)：591

[32] 解陈一，刘荣军，王衍飞，等. 高熵碳化物陶瓷材料研究进展. 材料工程，2024. https://doi.org/10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000788

[33] Sun Q C, Tan H, Zhu S Y, et al. Single-phase (Hf–Mo–Nb–Ta–Ti)C high-entropy ceramic: A potential high temperature anti-wear material. *Tribol Int*, 2021, 157: Art No. 106883

[34] Yang Y, Chen G, Li H, et al. Preparation of nanoscale (VNbTaZrHf)C high-entropy carbides *via* molten salt electro-deoxidation and its catalytic performance of hydrogen evolution reaction. *Rare Met Mater Eng*, 2024, 53(6): 1566

[35] 张泽熙，张岩，郭伟明，等. $(Hf_{0.25}Zr_{0.25}W_{0.25}Ti_{0.25})B_2$ 高熵陶瓷的组织结构与力学性能. 宇航材料工艺，2023，53(6)：59

[36] Wang X Y, Zhan Z J, Cao H Y, et al. Preparation of high-entropy nitride composites with fine grain size and high relative density. *Ceram Int*, 2024, 50(9): 14948

[37] Zhang H Z, Hedman D, Feng P, et al. A high-entropy $B_4(HfMo_2TaTi)C$ and SiC ceramic composite. *Dalton Trans*, 2019, 48(16): 5161

[38] Wen T Q, Liu H H, Ye B L, et al. High-entropy alumino-silicides: a novel class of high-entropy ceramics. *Sci China Mater*, 2020, 63(2): 300

[39] 何金懋，赵国梁，刘天伟，等. 先进烧结技术制备高熵陶瓷的研究进展. 陶瓷学报，2024，45(1)：32

[40] Anandkumar M, Trofimov E. Synthesis, properties, and applications of high-entropy oxide ceramics: current progress and future perspectives. *J Alloys Compd*, 2023, 960: Art No. 170690

[41] 郑伟萍，王静静，刘平，等. 高熵陶瓷薄膜和涂层的研究进展. 稀有金属材料与工程，2023，52(12)：4284

[42] 陈晶晶，黄章益，齐建起，等. $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ta_{0.25})C$ 高熵陶瓷的制备、力学性能及氧化行为研究. 硅酸盐学报，2022，41(6)：2117

[43] Zhao G L, Cai S K, Zhang Y, et al. Reactive flash sintering of high-entropy oxide $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})_2Zr_2O_7$: microstructural evolution and aqueous durability. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(6): 2593

[44] Li W G, Chen L Y, Liu D G, et al. Ultra-low temperature reactive flash sintering synthesis of high-enthalpy and high-entropy $Ca_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O$ oxide ceramics. *Mater Lett*, 2021, 304: Art No. 130679

[45] 张英豪，侯雪滨，蔡海潮，等. 磁控溅射制备高熵碳化物(AlTiVCrNb)C 涂层摩擦学性能. 润滑与密封，2024，49(3)：82

[46] 邢秋玮，王万年，李国举，等. 耐磨高熵合金制备工艺研究进展. 精密成形工程，2022，14(12)：85

[47] Chung S H, Wu Y H, Tseng Y H, et al. High entropy oxide $(CrMnFeNiMg)_3O_4$ with large compositional space shows long-term stability as Cathode in lithium-sulfur batteries. *ChemSusChem*, 2023, 16(8): e202300135

[48] Biesuz M, Spiridigliozzi L, Dell'Agli G, et al. Synthesis and sintering of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O entropy-stabilized oxides obtained by wet chemical methods. *J Mater Sci*, 2018, 53(11): 8074

[49] Qiu S H, Li M L, Shao G, et al. (Ca, Sr, Ba)ZrO_3: A promising entropy-stabilized ceramic for titanium alloys smelting. *J Mater Sci Technol*, 2021, 65(6): 82

[50] Divilov S, Eckert H, Hicks D, et al. Disordered enthalpy-entropy descriptor for high-entropy ceramics discovery. *Nature*, 2024, 625(7993): 66

[51] Gao C, Zhu J P, Ye S B, et al. Novel high-entropy perovskite titanate: a potential thermal protective material with improved thermophysical properties. *J Eur Ceram Soc*, 2025, 45(2): Art No. 116878

[52] Li C Y, He X J, Wang S K, et al. Efficient separation of oil-in-water emulsion using (MgCoNiCuZn)O high-entropy ceramic membrane. *Sep Purif Technol*, 2025, 354: Art No. 128856

基金项目：2024 年郑州航空工业管理学院教育教学改革研究与实践资助项目（ZHJY24—(109)）。

作者简介：徐娇（1987—），女，河南省镇平县人。2014 年毕业于兰州理工大学材料加工工程专业，主要研究方向：材料制备及加工方法。通信地址：河南省郑州市郑东新区前程大道 169 号；E-mail：709965580@qq.com。