

苛刻环境服役涂层相图、相变与材料研发实践

常可可, 娄明, 徐凯, 陈雷雷, 袁媛

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室
浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘要: 面向海洋、航空、核能等重大工程中涂层的表面损伤与防护研究, 精确的相图与相变信息是高效研发高性能可靠涂层材料的关键。但是, 涂层制备一般是非平衡的成相过程, 涂层在苛刻环境中服役处于动态相变过程, 因此, 基于热力学平衡的传统相图计算 CALPHAD (CALCulation of PHase Diagrams) 方法不再适用于涂层材料设计。概述了涂层相图、相变研究及其应用于涂层材料设计的研究进展, 重点评述了耦合 CALPHAD、第一性原理计算和高通量实验方法的关键作用; 从材料制备、动态服役和数据库指导材料开发 3 个方面出发, 以典型的纯元素、二元、三元和多元材料体系为实例, 介绍了亚稳相图模型、相变模拟与相图数据库在涂层材料研发中的应用; 最后, 提出了苛刻环境服役涂层相图、相变与材料设计目前面临的问题和挑战。

关键词: 相图; 涂层; 非平衡; 相变; 材料设计

中图分类号: TG113.14; V261.93⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)06-0401-16

Phase Diagram, Phase Transformation and Materials Development of Coatings Served in Harsh Environments

CHANG Keke, LOU Ming, XU Kai, CHEN Leilei, YUAN Yuan

(Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: For the research of surface damage and protection in marine, aeronautics, nuclear and other major projects, accurate phase diagram and phase transition information is the key to the efficient and reliable development of high-performance coating materials. However, coatings preparation is generally a non-equilibrium phase formation process, while their service in harsh environments results in dynamic phase transformation. Therefore, the traditional CALPHAD (CALCulation of PHase Diagrams) approach based on thermodynamic equilibrium is no longer suitable for the design of coating materials. In this work, the research progress of coating phase diagram, phase transition and its application in design of coating materials were summarized, with emphasis on the key roles of coupled CALPHAD, first-principles calculations and high-throughput experimental methods. From three aspects (materials preparation, dynamic service and database guided material development) and with typical unary, binary, ternary and multi-component material systems as examples, the applications of metastable phase formation modeling, phase transformation simulation and phase diagram databases in the research and development of coating materials were introduced. Finally, the challenges of phase diagram, phase transformation and materials design for coatings served in harsh environments were proposed.

Key words: phase diagram; coating; non-equilibrium; phase transformation; materials design

1 前言

随着我国海洋强国、航空航天、“一带一路”、发展核能、高端制造等重大战略的实施, 苛刻工况下热、力、介质等多因素强耦合带来的材料表界面损伤, 对表面功能防护涂层提出了极为严苛的要求^[1]。因此, 亟需研发耐磨、防腐、耐高温等多功能一体化或具备宽温

收稿日期: 2021-01-26 修回日期: 2021-04-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51971235); 浙江省自然科学基金项目(LQ20E010004)

第一作者: 常可可, 男, 1986年生, 研究员, 博士生导师,

Email: changkeke@nimte.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202101020

域、多环境、变工况等自适应能力的高性能涂层,而精准的材料设计是研发成功的前提。新材料设计的关键科学问题是如何高效地获得可靠材料的成分-工艺-结构-性能之间的关系,从而通过设计选取合适的材料成分和制备工艺调控材料结构,获得预期性能的涂层(如图 1)。

随着重大工程的稳步推进,关键零部件面临的环境愈加苛刻^[1],新型涂层材料的体系、成分和结构变得愈加复杂(如以高熵为代表的多元涂层材料^[2,3]),传统的“试错法”在研发过程中不仅耗时耗力,而且几乎不能取得成功^[4,5]。

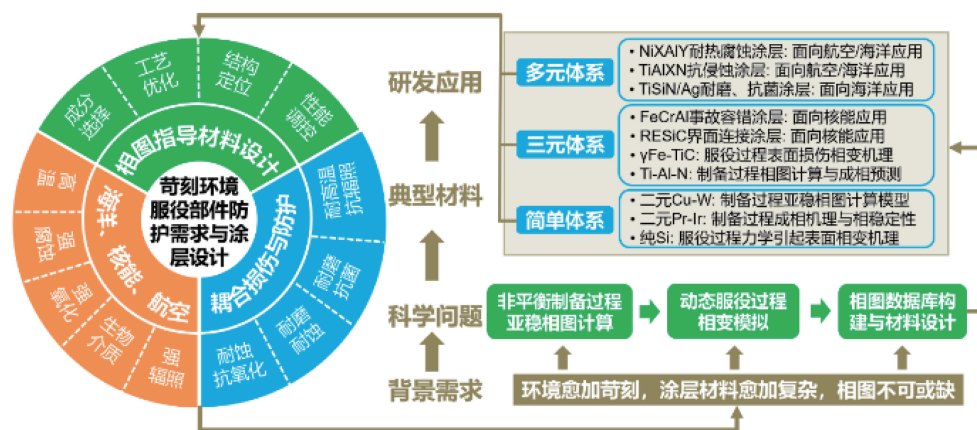


图 1 面向重大工程的苛刻环境、防护需求与相图指导材料设计研究框架

Fig. 1 Research framework of harsh environment, protection needs and phase diagram guided materials design for major projects

为从根本上变革传统的“试错法”材料研发模式,大幅提升包括涂层在内的新材料的研发效率,近年来,以中国、美国、欧盟为代表的国家和地区纷纷提出了以材料高通量计算、高通量实验和材料大数据为核心的材料创新平台建设规划(如材料基因组计划、材料基因工程、集成计算材料工程等)^[6,7]。其中,通过高通量实验方法进行材料制备和表征为高通量计算的运行和材料数据库的构建提供了重要基础^[8]。在涂层材料的高通量制备技术方面,已得到广泛应用的方法包括用于制备多元合金薄膜的物理气相沉积(PVD)多靶材共溅射方法(如图 2a 所示)^[9,10],用于制备非金属功能薄膜的等离子体辅助化学气相沉积(CVD)法^[11],用于制备具有梯度成分合金薄膜的基于激光熔覆的 3D 打印方法^[12]等。在材料检测方面,通过耦合 X 射线能谱(EDS)、X 射线荧光光谱(XRF)、微区 X 射线衍射(XRD)、近边 X 射线吸收精细结构(NEXAFS)、拉曼光谱线/面扫描等分析手段实现对材料成分、结构、化合价、成键类型等信息的高通量表征(如图 2b 所示),已有大量文献报道^[13-16]。上述高通量实验方法的应用一方面节约了人力、物力、时间成本,另一方面有效降低了不同批次样品间差异对实验结果可靠性的影响。通过将高通量制备方法和高通量表征手段相结合,可以在同一时间制备、检测大量的样品,获得大量实验信息,从而高效率地确定材料的成分-结构-性能关系。因此,高通量实验是有效提高材料研发效率的途径之一,被越来越多地应用于指导新型涂层材料设计。

近代以来,固体理论、晶体学理论及计算机技术等得到了突飞猛进的发展,为材料设计提供了坚实的理论基础和技术支持。长期研究实践表明,将现有材料知识及经验、理论计算方法协同应用于构建材料成分-结构-性能关系、设计材料,可以通过有限的试验来获取理想的材料,达到事半功倍的效果^[17]。相图(也称相平衡图)是目标体系相平衡关系的几何图示,通常以成分、温度、压力为变量绘制,被誉为“材料设计的指导书”“冶金工作者的地图”和“热力学数据的源泉”,是材料设计的基础^[18],其重要性已被广泛认可^[19]。相图计算 CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams)方法是目前唯一能够在满足实际应用精度要求下对多元体系相平衡和热力学性质进行计算和预测的方法^[20],从平衡相图出发指导新材料的定量设计,被广泛应用于块体材料的研发。建立在密度泛函理论(DFT)上的第一性原理研究^[21],在计算中仅需使用基本物理常数和系统原子的初始状态,即可得到实验较难获取的热力学信息,为相图计算提供合理数据。由此发展起来的耦合第一性原理计算的 CALPHAD 方法,成为相图热力学计算领域的一个重要研究方法。但是,在涂层制备过程中,系统一般远离平衡态(处于非平衡态),获得亚稳相,涂层的服役过程也是动态相变过程。因此,基于热力学平衡的传统 CALPHAD 方法不能完全替代实验,单纯的理论计算方法也不能直接用于涂层材料设计。近年来,耦合第一性原理、关键实验、相图计算及数据库^[22-25]的新材料设计研究方案(如图 3)在材料设计领域逐渐得到研究人员的重视。针对涂层新材

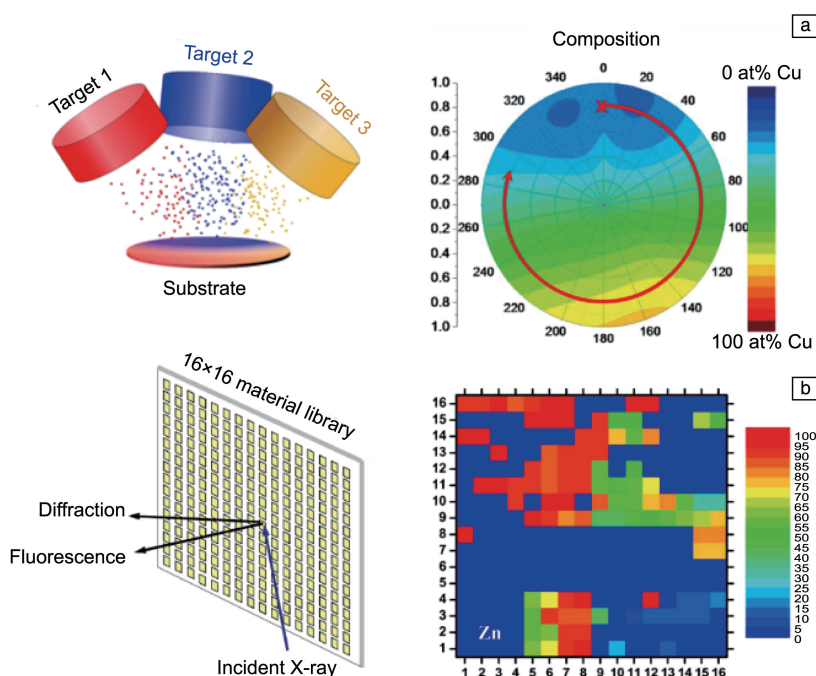


图2 高通量实验示意图: (a)采用多靶材共溅射的高通量材料制备方法实现梯度成分合金薄膜样品的可控制备^[10]; (b)采用耦合微区X射线衍射(XRD)和X射线荧光光谱(XRF)的高通量材料检测方法构筑高通量薄膜样品的成分分布图^[13]

Fig. 2 Schematic diagrams of high-throughput experiments: (a) a high-throughput multi-target combinatorial magnetron sputtering method to fabricate an alloy coating sample showing a gradient distribution of composition^[10], (b) a high-throughput materials characterization method consisting of micro-area X-ray diffraction (XRD) coupled with X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) to construct an element distribution map for a high-throughput coating sample^[13]

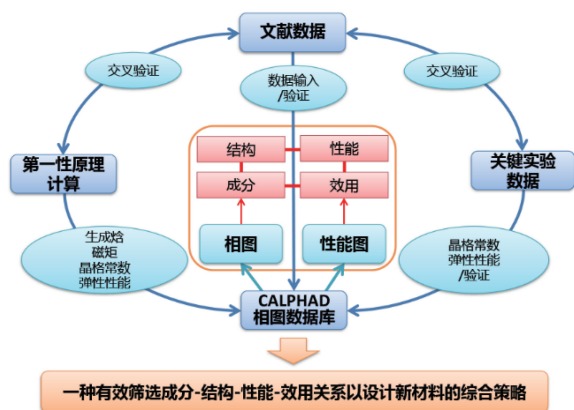


图3 耦合第一性原理、关键实验、相图计算及数据库的新材料设计研究方案^[22-25]

Fig. 3 Research strategy for designing new materials by coupling first-principles calculations, key experiments, CALPHAD and database^[22-25]

料设计,有3个关键科学难题:①在制备过程中,难以直接计算涂层材料非平衡态的亚稳相图;②在苛刻环境服役过程中,不能准确预测涂层与材料表面的动态相变;③针对新涂层研发,缺乏精确可靠的材料相图数据库。本文从这3个方面出发,就苛刻环境服役涂层相图、相

变与材料研发实践的近期进展进行了综述和展望。

2 非平衡制备过程中涂层亚稳相图计算

定量预测制备过程中的成相规律是新涂层研发的关键之一。在气相沉积制备涂层过程中,系统处于非平衡态且一般获得亚稳相,基于相平衡计算的传统CALPHAD方法不能直接用于亚稳相图的模拟,所以,需要在热力学的基础上,综合考虑动力学因素,在阐明亚稳相形成机理的基础上,开发新的计算模型,从而实现相图计算在涂层制备过程中的定量预测。

2.1 成相机理

在气相沉积制备涂层过程中,气态原子(或原子团)从超高温急速冷却在基体表面形成固相^[26]。由于制备温度通常远低于材料熔点,涂层的成相是由沉积原子在基体上的表面扩散控制的^[26],而对表面扩散行为的定量描述,是基于爱因斯坦^[27]提出的原子表面扩散距离公式:

$$X = \sqrt{2D_s t} \quad (1)$$

其中, X 表示扩散距离, D_s 表示表面扩散系数, t 表示扩散时间。Cantor和Cahn^[28]在这个方程的基础上,提出了气相沉积过程中,原子在成相时间 $\frac{a}{r_D}$ (a 为单个原子的

跳跃间距, r_D 表示沉积速率) 内的表面扩散距离方程:

$$X = \sqrt{2\nu \frac{a}{r_D} \cdot a \cdot \exp\left(-\frac{Q_s}{2kT}\right)} \quad (2)$$

其中, ν 表示表面原子的振动频率, Q_s 是扩散激活能, k 为玻尔兹曼常数, T 是温度。通过这个模型可以定性描述涂层材料体系亚稳成相规律, Cantor 和 Cahn^[28] 以 Al-Cu、Al-Ni 和 Al-Fe 3 个二元金属体系(平衡稳定相图中, Cu, Ni 和 Fe 在 fcc-Al 相中的固溶度可以忽略, fcc: face-centered cubic, 面心立方)为例, 利用式(2)计算了金属原子在 fcc-Al 中的扩散距离, 发现低温时表面扩散不充分, 容易出现亚稳相, 这与实验结果一致。

进一步分析式(2), 可以发现, Q_s 处于指数函数中, 是影响扩散距离的最关键参数。Saksena 等^[29] 以此为判据, 研究了 Pt-Ir 二元金属涂层的成相规律(以相似体系 Pt-Au 二元金属涂层作为参考)。Pt-Ir 和 Pt-Au 体系的平衡稳态相图十分相似(如图 4a 和 4b), 中间存在 fcc-(Pt, Ir) 或 fcc-(Pt, Au) 和 fcc-(Ir, Pt) 或 fcc-(Au, Pt) 两相共存区(加粗有下划线表示主要元素), 且 fcc 单相分解成两

相的热力学驱动力较为接近(如图 4c)。然而, Pt-Ir 体系中的表面扩散激活能为 Pt-Au 体系的近 6 倍(如图 4d), 根据式(2), 可得出 Pt-Ir 表面扩散距离远远小于 Pt-Au, 因此, 可以定性判断: Pt-Ir 体系中 fcc 单相更易稳定存在, 而 Pt-Au 体系中的 fcc 相易于分解为两相, 这个成相机理与相稳定性的预测被气相沉积镀膜实验的结果(如图 5)^[29] 证实。

2.2 计算模型

为了实现亚稳相图的定量描述, Chang 等^[30] 研究了 Cu-W 二元体系(平衡稳态相图见图 6a, Cu 和 W 相互之间的固溶度可以忽略)的气相沉积亚稳相形成规律, 实验发现 Cu 和 W 相互之间有一定的亚稳固溶度。Chang 等^[30] 在式(2)的基础上提出了临界表面扩散距离公式:

$$X_c = \sqrt{2\nu \frac{a}{r_{Dn}} \cdot a \cdot \exp\left(-\frac{Q_s}{2kT_c}\right)} \quad (3)$$

$$X_c = X_c\left(\frac{1}{2}\right) \cdot \sqrt{\frac{z_{\max} - z}{z - z_{\min}}} \quad (4)$$

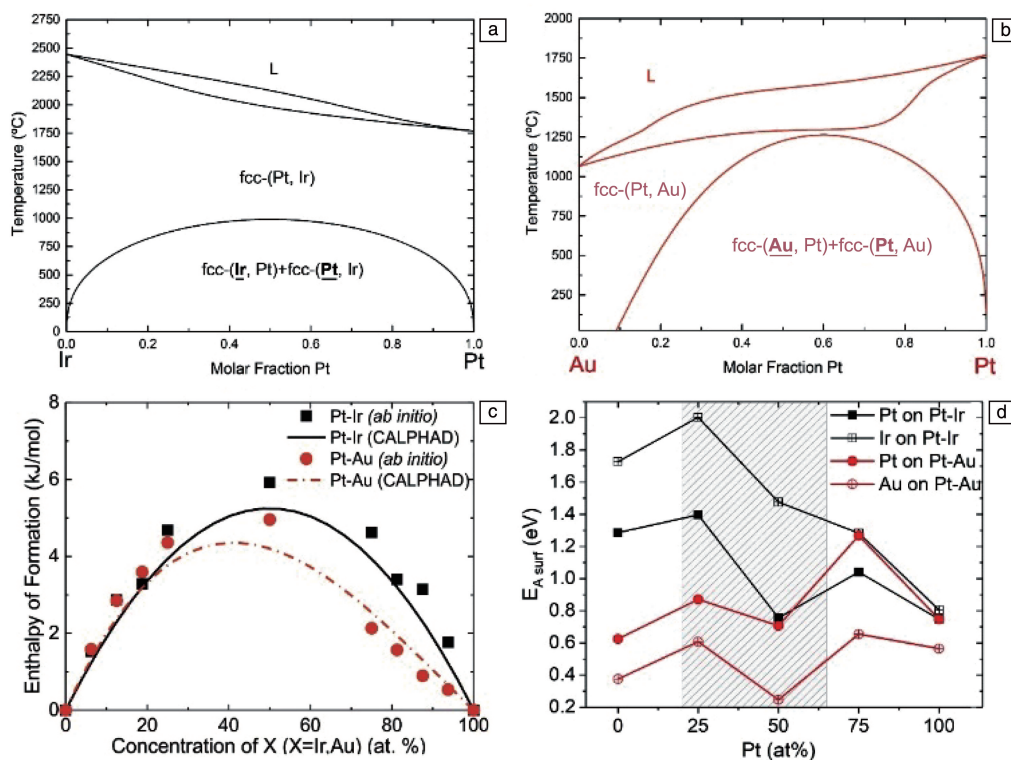
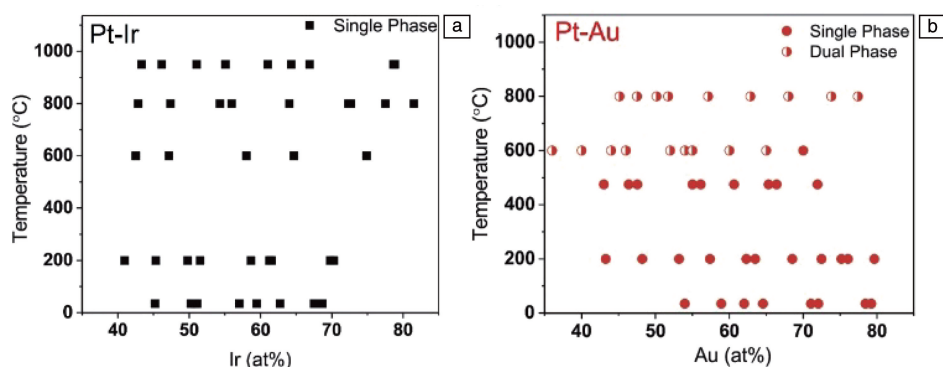


图 4 Pt-Ir 和 Pt-Au 体系的第一性原理计算和相图计算 CALPHAD 结果^[29]: (a) Pt-Ir 相图, (b) Pt-Au 相图, (c) fcc-(Pt, Ir) 和 fcc-(Pt, Au) 相的生成焓, (d) Pt-Ir (111) 和 Pt-Au (111) 表面扩散激活能(元素字体加粗有下划线, 代表该相的主要元素)

Fig. 4 First-principles and CALPHAD calculated results on the Pt-Ir and Pt-Au systems^[29]: (a) Pt-Ir phase diagram, (b) Pt-Au phase diagram, (c) formation enthalpies of the fcc-(Pt, Ir) and fcc-(Pt, Au) phases, (d) surface diffusion activation energy for an atom on Pt-Ir (111) and Pt-Au (111) surfaces (the element with a bold font and underline denotes the dominant element in the phase)

图5 Pt₅₀Ir₅₀(a)和Pt₅₀Au₅₀(b)涂层在不同制备温度下的相形成数据^[29]Fig. 5 Phase formation data of the Pt₅₀Ir₅₀(a) and Pt₅₀Au₅₀(b) thin films at different deposition temperatures^[29]

其中, X_c 代表临界表面扩散距离, T_c 为某一固定沉积速率(r_{Dn})下出现第二相的临界温度, z 是亚稳固溶度, $X_{c(\frac{1}{2})}$ 是半临界扩散距离(对应 z 为最大固溶度 z_{max} 和最小固溶度 z_{min} 的均值)。当制备温度小于临界温度时, 表面扩散距离小于临界值, 会形成非平衡态的单相; 当制备温度高于临界温度时, 扩散距离超过临界值, 会生成

第二相。基于式(3), 可以获得不同沉积速率实验条件下的临界温度变化规律(如图6b)。以此为依据, Chang等^[30]提出了一种获得表面扩散激活能的方法, 相应的结果得到了实验结果和第一性原理计算结果的验证(如图6c和6d)。在此基础上, 结合式(3)和式(4), Chang等^[31]提出了一种计算非平衡亚稳相图的方法: 耦合相图计算

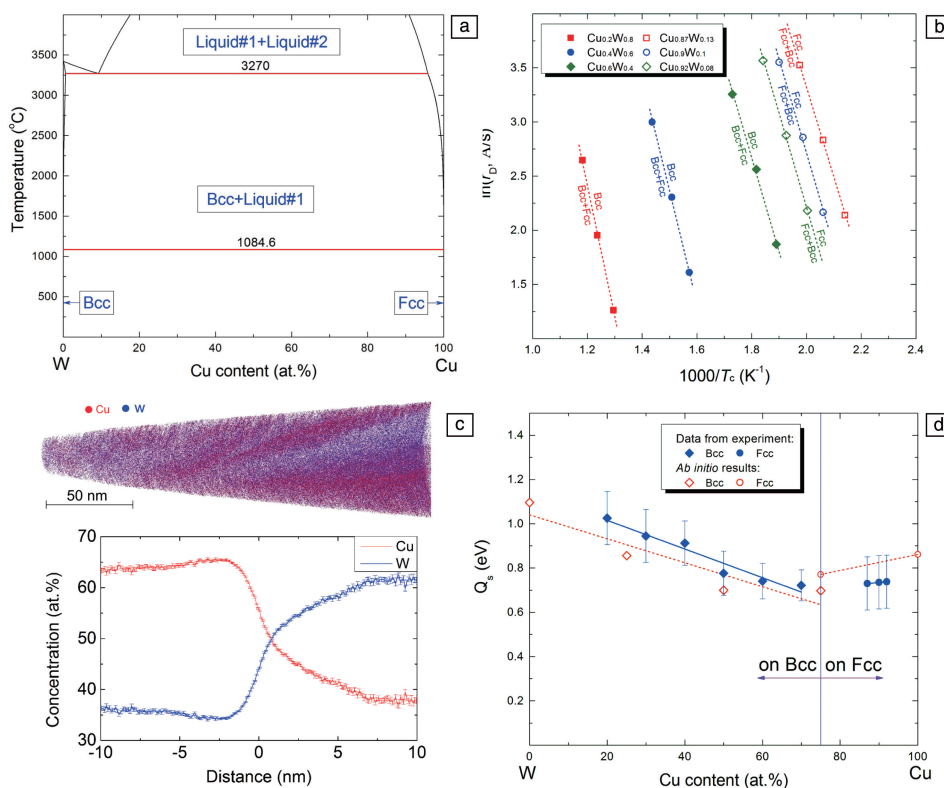


图6 Cu-W体系的理论计算和实验结果^[30]: (a) 计算的平衡稳态相图, (b) 亚稳相图转换为 $\ln(r_D)$ 与 $1000/T_c$ 的关系图, (c) Cu_{0.57}W_{0.43} 涂层的三维原子探针实验结果, (d) 计算与实验获得的表面扩散激活能对比

Fig. 6 Theoretical and experimental results of the Cu-W system^[30]: (a) the calculated stable phase diagram, (b) $\ln(r_D)$ vs. $1000/T_c$ plot with phase boundary data from the experimental metastable phase formation diagram, (c) 3D atom-probe tomography data of the Cu_{0.57}W_{0.43} thin film with the reconstructed needle and proxigram analysis of the composition, (d) first-principles calculated diffusion activation barriers compared with the experimental values

CALPHAD 和第一性原理计算对亚稳相进行表面扩散模拟, 仅需要一个高通量镀膜实验获得的相形成数据作为输入值, 就能计算不同沉积速率下涂层材料的亚稳相图。该计算方法在 Cu-W 二元金属体系 (如图 7) 和 Cu-V 二元金属体系中都得到了应用, 计算准确性被实验结果证实^[30, 31]。对于多元体系平衡相图的构筑, 通过传统 CALPHAD 方法可以将二元体系拓展到三元、四元或者更高元体系^[32, 33]; 而对于非平衡亚稳相图的构筑, 计算模型需要进一步验证其适用性, 若不适用, 则需要进一步修正。

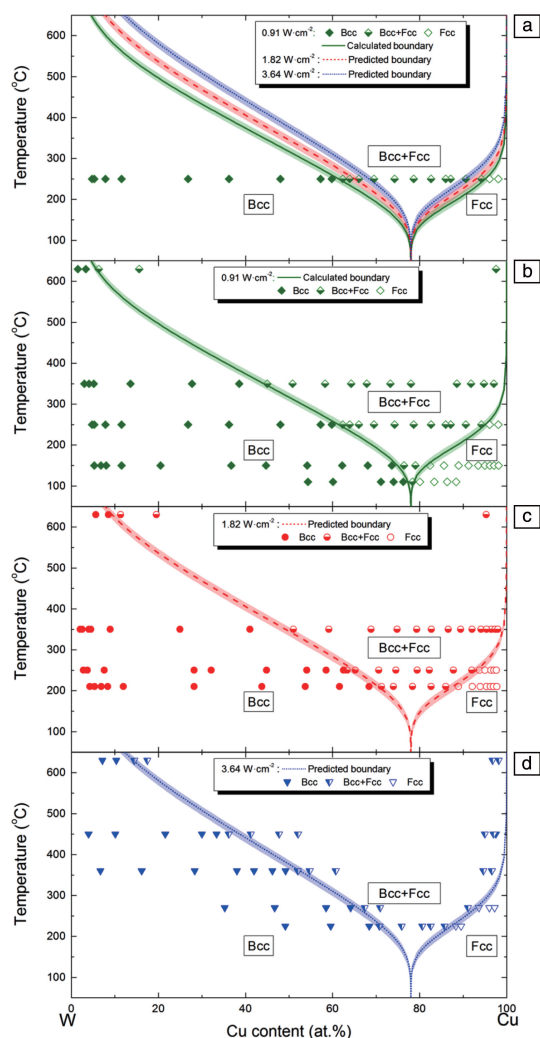


图 7 Cu-W 亚稳相图^[31]: (a) 计算的亚稳相图 (能量密度为 $0.91 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、温度为 250°C 的实验数据作为计算输入参数) 与不同能量密度获得的实验数据对比; (b) $0.91 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, (c) $1.82 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 (d) $3.64 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$

Fig. 7 Metastable Cu-W phase formation diagrams^[31]: (a) calculated diagrams using experimental data at a temperature of 250°C and power density of $0.91 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$; validation using experimental data at power densities of $0.91 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (b), $1.82 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (c) and $3.64 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (d)

TiAlN 等氮化物被广泛用作刀具、模具表面的防护耐磨涂层, 应用于加工、汽车等行业^[34-36]。近年来, 氮化物涂层也逐步被应用于航空发动机和燃气轮机压气机叶片上, 然而, 在苛刻海洋环境中服役时, 压气机叶片表面受侵蚀速度是其在内陆环境的数十倍, 开发新型氮化物抗侵蚀涂层是使叶片长寿命、可靠服役的重要保障。在 TiAlN 基涂层研发中, fcc-TiN 相中 Al 元素的固溶度大小决定了该涂层的性能好坏。在平衡稳态相图中 (如图 8a), Al 在 fcc-TiN 中的固溶度几乎为 0; 在通过气相沉积制备的涂层中, Al 在 fcc-Ti_{1-x}Al_xN 中的固溶度 x 可以达到 0.68。通过第一性原理计算生成焓曲线, 或者通过 CALPHAD 方法计算温度为 0°C 时的吉布斯自由能曲线 (如图 8b), 可以很好地预测这一数值。但是固溶度并不是定值, 而是随着温度的变化而变化的, 前期, 不同温度下的 TiAlN 非平衡亚稳相图仅有实验报道^[37]。2019 年, Liu 等^[38]利用式 (3) 和式 (4), 将基于一个高通量镀膜实验获得 TiAlN 体系的关键数据作为计算输入参数, 结合 CALPHAD 和第一性原理计算结果进行了表面扩散动力学模拟, 成功预测了 TiAlN 的非平衡亚稳相图 (如图 8c), 计算结果的准确性被实验数据证实 (如图 8d ~ 8f)。在此基础上, Liu 等^[39]通过第一性原理计算揭示了 Al 在 fcc-Ti_{1-x}Al_xN 和 fcc-V_{1-x}Al_xN 中的最大固溶度与压应力值均呈线性关系, 并结合上述计算模型, 模拟了应力作用下 Ti-Al-N 和 V-Al-N 涂层体系的非平衡亚稳相图, 使 V_{1-x}Al_xN 和 Ti_{1-x}Al_xN 涂层中 Al 固溶度极限扩展为 $0.42 \leq x \leq 0.90$ (如图 9), 几乎覆盖了所有文献报道的实验数据 ($0.40 \leq x \leq 0.90$), 这是前人通过单一理论计算方法无法实现的。因此, 在开发新型氮化物涂层中, 上述计算模型将为预测亚稳相成相规律、调控 Al 的固溶度极限提供重要的理论指导。

3 苛刻环境服役过程中涂层与材料表面相变模拟

涂层在苛刻环境中服役, 动态相变会导致材料表面损伤、界面反应, 从而引起涂层与材料表面性能变化。因此, 研发新型涂层或构筑新材料表面, 需要从热力学与动力学本质上理解不同元素、温度、载荷、介质等因素对材料相变的作用规律。

3.1 元素作用

以 RESiC (RE 为稀土元素) 界面连接涂层为例, 探讨 RE 元素对 SiC 和 $RE_3\text{Si}_2\text{C}_2$ 相变的作用机制。SiC 陶瓷具有耐高温、耐磨、耐蚀、质量轻和热传导性好等优点, 被广泛应用于核能、航空航天等苛刻环境。由于强共价键结合的 SiC 在烧结过程中扩散速率低, 因而必须在高温

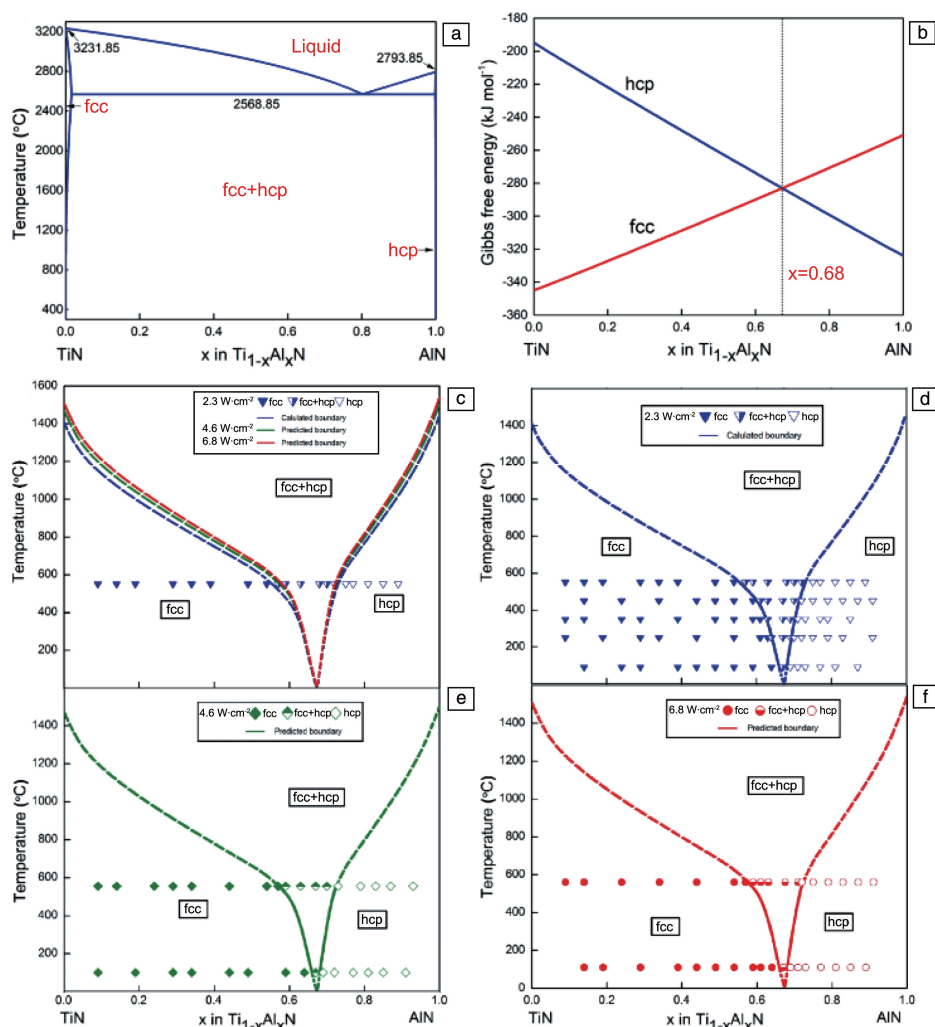


图8 Ti-Al-N体系的稳态和亚稳相图^[37, 38]: (a) TiN-AlN平衡稳态相图; (b) $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 固溶体在温度为0 °C时的吉布斯自由能; (c) 计算的TiAlN亚稳相图(能量密度为2.3 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、温度为550 °C的实验数据作为计算输入参数)与不同能量密度获得的实验数据对比; (d) 2.3 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, (e) 4.6 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和(f) 6.8 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$

Fig. 8 Stable and metastable phase diagrams for the Ti-Al-N system^[37, 38]: (a) stable TiN-AlN pseudo binary phase diagrams; (b) Gibbs free energy of the fcc and hcp $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ solid solution phases; (c) calculated metastable TiN-AlN phase formation diagrams using experimental data at a temperature of 550 °C and a power density of 2.3 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, validated using experimental data at the power densities of 2.3 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (d), 4.6 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (e) and 6.8 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (f)

高压的苛刻条件下直接烧结才能实现致密化^[40]。近年来,针对SiC的烧结和连接,国内外已有大量研究机构取得重要进展,而开发合理的助剂材料一直是降低工艺温度、提升SiC烧结和连接效果的有效手段之一^[41-44]。Shao等^[45]采用熔盐法制备了 $\text{SiC}@\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ 核壳结构粉末,该方法能有效提升高温烧结过程中晶粒重排和晶界处重结晶的效果,在1600 °C以上实现了SiC的致密化烧结。Xu等^[46]通过耦合第一性原理和CALPHAD方法计算了Y-Si-C体系Y-SiC的垂直截面图(图10a),发现 $\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ 在1100 °C下稳定存在且与SiC存在两相平衡区,而在1600 °C时变为液相。初步分析可知,在SiC烧结过

程中, SiC颗粒表面包裹的 $\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ 涂层与SiC颗粒在1560 °C以上的温度条件下会与SiC发生反应生成液相,促进了界面处的晶粒细化,并在一定外部压力作用下,实现了SiC的致密化烧结。因此,利用在SiC颗粒表面包裹 $\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ 涂层的方法可以显著降低SiC的烧结温度(1600 °C)。其它稀土元素亦具有类似性质,且大多能与SiC反应生成金属间化合物 $\text{RE}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{La-Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Tm}$)^[47]。为了寻求能够在更低温度下实现SiC致密化烧结的助剂材料, Xu等^[48, 49]进一步对其他SiC助剂体系(Dy, Pr和La等)展开了相图热力学研究。 RE-SiC 垂直截面图计算结果表明,添加Dy(图10b)、Pr(图10c)和

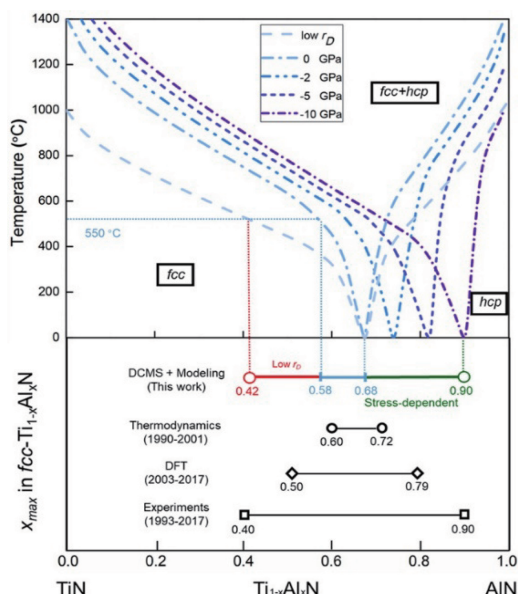


图 9 计算 TiN-AlN 在不同沉积速率和应力作用下的亚稳相图及其与文献数据的对比^[39]

Fig. 9 Calculated metastable TiN-AlN phase formation diagrams with varying deposition rates and stresses, compared with previous maximum Al solubility limit ranges in fcc-TiAlN in literature^[39]

La (图 10d) 可分别使 $RE_3Si_2C_2$ 相的反应温度降低至 1432.6, 1148.4 和 809.5 °C, 这意味着不同稀土元素与 SiC 颗粒界面处所形成的核壳结构有望在更低温度条件下实现 SiC 颗粒的致密化烧结, 这对 SiC 陶瓷材料的研发具有重要意义。

3.2 温度作用

温度是诱导材料发生相变、改变材料服役性能的重要因素之一^[50]。在核能领域, 高辐照、高温度和强氧化性的苛刻环境对核包壳材料的选择提出了严苛的要求。FeCrAl 因其优异的抗氧化性能成为了最具潜力的事故容错核燃料包壳 (accident tolerant fuel cladding, ATFC) 材料之一^[51]。然而, 研究^[52, 53]发现 FeCrAl 材料在温度略低于 475 °C 时会出现富 Cr 的脆性相 α' , 限制了其在核包壳材料上的应用。为了避免脆性相的产生, Chang 等^[25]利用 CALPHAD 耦合第一性原理计算和高通量镀膜实验的方法, 优化出 FeCrAl 三元系在 475 °C 的等温截面图 (图 11a) 以及富 Fe 角包含 α 单相区和 $\alpha+\alpha'$ 双相区的相图 (图 11b), 计算结果与 475 °C 退火实验结果相吻合。为了进一步探究 α 单相中 α' 相的析出与温度的关系, Chang 等^[25]计算了 Fe-Cr-Al 体系在 320 °C (核包壳材

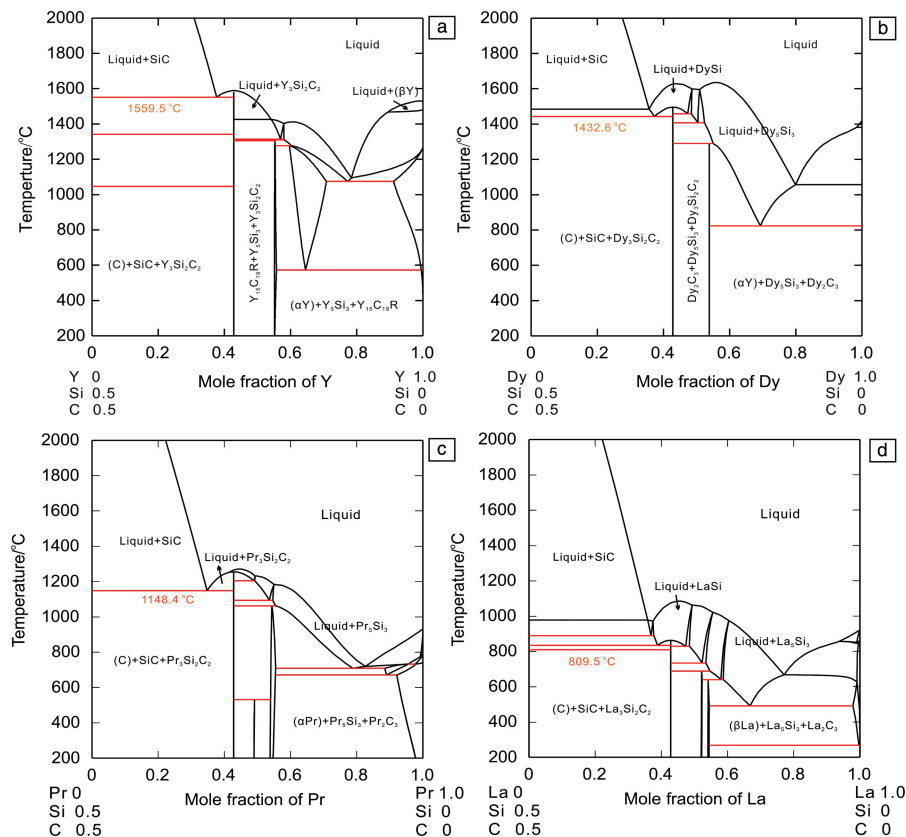


图 10 通过相图计算得到的不同 RE-SiC 垂直截面图^[46, 48, 49]: (a) Y-Si-C, (b) Dy-Si-C, (c) Pr-Si-C, (d) La-Si-C, 液相生成三元化合物 $RE_3Si_2C_2$ 的反应温度已标注在各图中

Fig. 10 Calculated vertical sections along the composition of SiC: RE = 1 : 1 for Y-Si-C (a), Dy-Si-C (b), Pr-Si-C (c), La-Si-C (d), the reaction temperature at which the liquid phase starts to form $RE_3Si_2C_2$ are labelled in each diagram^[46, 48, 49]

料的典型服役温度^[52, 54, 55]的等温截面图(图 11c), CALPHAD 计算出的相区与实验结果一致(图 11d)。在此基础上, Chang 等^[25]通过相图计算方法预测了富 Fe 角 α 和 $\alpha+\alpha'$ 相界在 475, 450, 425, 400, 375, 350 和 325 °C

条件下的变化趋势。结果表明, 随着温度的降低, α 和 $\alpha+\alpha'$ 的相界向富 Al 角靠近。因此, 该研究揭示了不同温度下 FeCrAl 材料中脆性相变的动态过程, 为面向核能应用的 ATF 材料设计提供了理论指导。

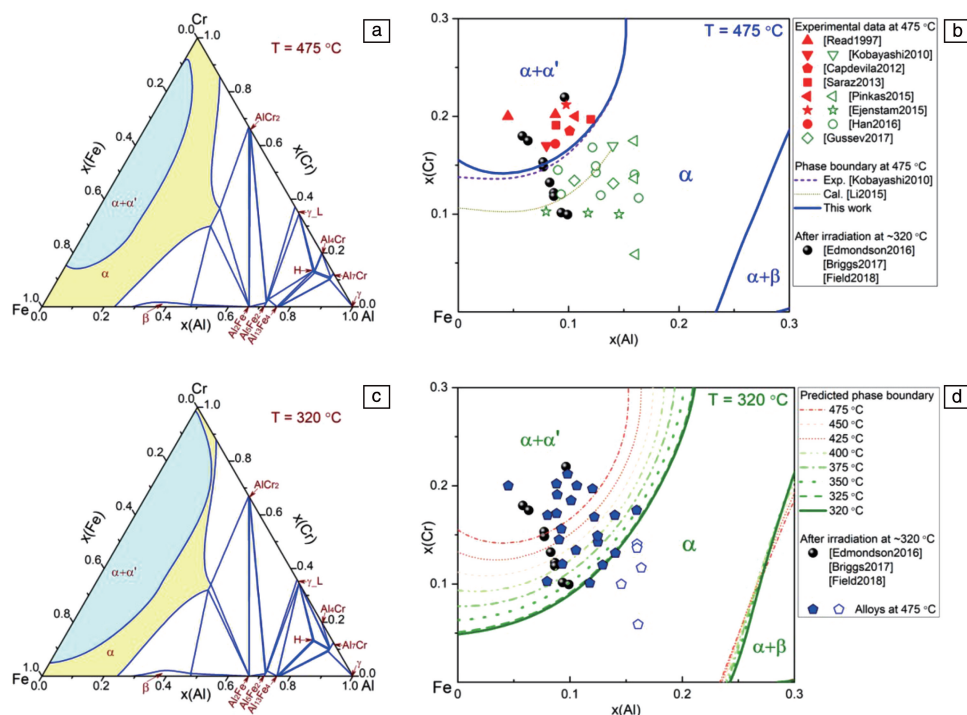


图 11 CALPHAD 方法计算出的 Fe-Cr-Al 相图^[25]: (a) 475 °C 的等温截面图; (b) 475 °C 富 Fe 角的相图, 实心点表示 $\alpha+\alpha'$ 双相的实验数据, 空心点表示 α 单相的实验数据, 球状点表示 320 °C 下辐照后的实验数据; (c) 320 °C 的等温截面图; (d) 320 °C 富 Fe 角的相图, 图上计算出 475, 450, 425, 400, 375, 350 和 325 °C 条件下的相界, 并根据 320 °C 条件下的相界重新标记图 11a 中的实验数据

Fig. 11 Calculated phase diagrams of the Fe-Cr-Al system using the CALPHAD approach^[25]: (a) isothermal section at 475 °C; (b) the phase diagram of Fe-rich corner at 475 °C, where the solid symbols indicate $\alpha+\alpha'$ phases, the open ones designate the single α phase and the sphere symbols are the experimental data ($\alpha+\alpha'$ phases) from the FeCrAl samples irradiated at 320 °C; (c) isothermal section at 320 °C; (d) the Fe-rich corner at 320 °C together with the ones at 475, 450, 425, 400, 375, 350 and 325 °C, where the experimental data from Fig. 11a are re-labeled to adjust the phase relations at 320 °C

3.3 载荷作用

作为最重要的半导体材料, 单晶 Si 在电子产业、半导体设备、太阳能电池等领域有着广泛的应用^[56-58]。晶体相和非晶相是 Si 常见的两种形态, Si 晶体结构的变化对其力学性能、光学性能、电子化学特性等均有显著的影响^[56, 59, 60], 近期, 许多学者通过创新实验测试方法对载荷诱导的 Si 相变进行了深入的研究。Zhang 等^[61]使用 TEM 原位纳米压痕实验观察了单晶 Si 的原位结构转变, 发现了单晶 Si 中存在的一种全新微观相变路径。该研究使用金刚石纳米针尖, 对(111)取向的单晶 Si 片进行了不同载荷(10~60 μN)的多次重复压痕实验, 在 60 μN 加载后的压痕处发现了一种 Si-VI 相的生成, 而 Si-VI 相的下方存在 Si-I 相。通过实验分析和第一性原理计算,

Zhang 等^[61]确定了从 Si-I 相到 Si-VI 相的结构转变路径(图 12): 在金刚石纳米压头的作用下, Si-I 相受到压应力和剪切应力的共同作用; 在压应力作用下, 图 12a 中的紫色和绿色原子将被压缩至同一原子层(图 12b), 导致晶胞体积减小; 而在剪切应力作用下, 蓝色原子和紫色原子以绿色原子为中心旋转, 而绿色原子保持不动, 当旋转角度达到 17.3° 之后, Si-I 相转变为 Si-VI 相(图 12c)。对能量的计算结果表明, 如图 12d, Si-I 相转变为 Si-VI 相所需的能量为每原子 1.21 eV, 所需的力为每原子 2.444 nN。此外, Wang 等^[62]对单晶 Si 进行了高速切削实验并使用 TEM 发现了大应力诱导下 Si 的新四方相结构的生成。该研究通过对切削后 Si 片表面和亚表面进行 TEM 分析, 明确了从 Si 片内部到加工表面的晶体结

构变化:从亚表面单晶区域、孪晶生成区到滑移区域,最后是 Si 表面的非晶区域。而在滑移带的形成区域和非晶区域的交界处,由于复杂应力作用,金刚石立方的 Si-I 相转变成了一种新四方相。该研究进一步采用第一性原理计算确定了从 Si-I 相到新四方相的晶体转变方式:在压力作用下 Si-I 相中(111)面上的原子沿着 $\langle 1\bar{1}2 \rangle$ 方向滑移了 $\frac{1}{12}\langle 1\bar{1}2 \rangle$ 的距离,使两个(111)面呈 90° ,从而形

成了新四方相。根据经典的派纳力公式,推动原子沿指定路径移动导致 Si-I 相转变为新四方相所需的应力值约为 1.59 GPa,而通过第一性原理计算得到的应力值为 2.16 GPa,两者非常接近。由此可见,通过关键实验和理论计算相结合的方式,可以高效探索材料在载荷作用下的相变规律。

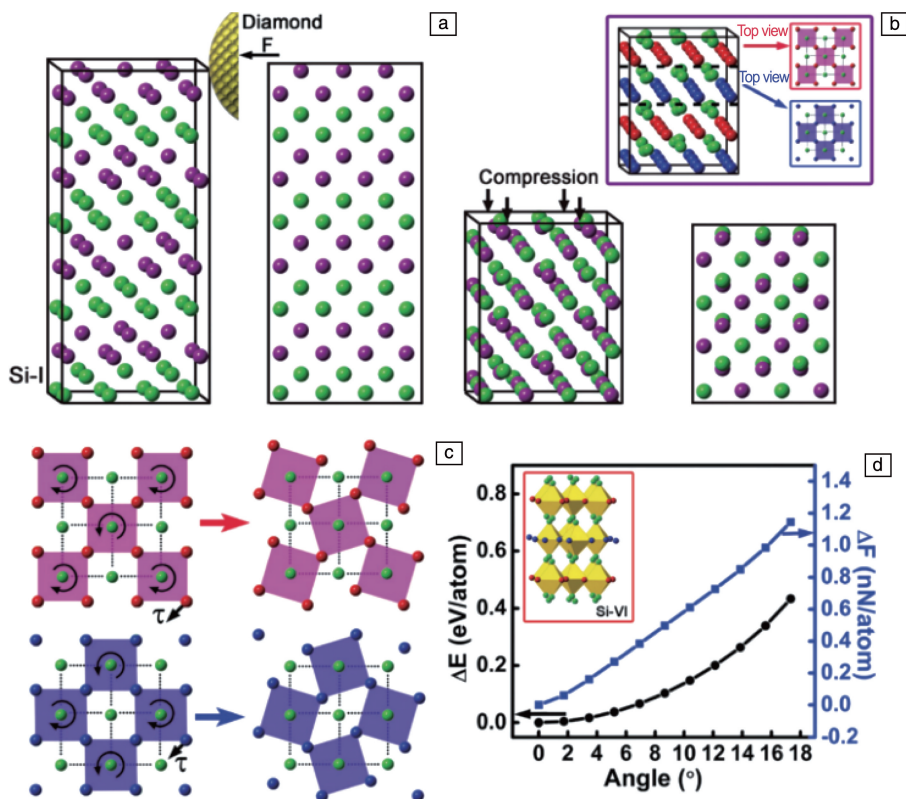


图 12 第一性原理计算得到的受金刚石压头作用的 Si-I 相晶体结构的等轴视图和前视图(a), Si-I 相在压力作用下的晶体变形(插图为未受剪切力作用的 Si 晶体结构从红色和蓝色原子层的顶部视图)(b),从图 12b 蓝色和红色原子层的顶部向下观察的晶体结构受剪切力作用的旋转(c),在图 12c 中使晶体旋转的单一原子作用的平均能量和力(插图为经压缩和旋转之后的 Si-VI 相晶体结构)(d)^[61]

Fig. 12 Isometric and front views of a Si-I crystal structure under a diamond indenter calculated by first-principles (a), its deformed crystal structure under compression (inset shows red and blue top views taken from an isometric view of deformed Si-I under compression) (b), a rotating crystal structure under shear stress from the red and blue top views in the inset of Fig. 12b (c), average energy and force of an atom as a function of angle during rotation in Fig. 12c (inset shows the formation of Si-VI from Si-I after compression and rotation under a diamond indenter) (d)^[61]

3.4 介质作用

苛刻海洋环境服役的材料表面,微生物附着普遍存在,严重影响了涂层的表面防护效果,因此,需要开发耐磨、防腐、抗菌等多功能一体化的防护涂层。Zhu 等^[63, 64]利用多弧离子镀交替沉积法制备了 TiSiN/Ag 多层涂层,该涂层兼具 TiSiN 层的耐磨和 Ag 层的抗菌功能。进一步分析发现,多层结构中由 TiN 纳米晶-SiN_x 非晶相

组成的 TiSiN 层兼具阻隔和微通道输运功能,从而保证了 Ag 原子的可控释放,实现了杀菌和防止微生物附着的作用^[63]。同时, TiSiN/Ag 涂层具有自修复功能,在服役过程中若出现裂纹会被及时修复,使涂层的服役寿命得到有效提升。Zhu 等^[64]进一步利用第一性原理计算、分子动力学模拟和关键实验的方法研究了 Ag 原子的扩散行为和 TiSiN 的相变行为,如图 13 所示。结果表明,Ag 原

子会扩散至 TiSiN 层裂纹处, 而 Ag 的扩散促进了 Ti 原子在含氧介质环境下的氧化相变, Ag 和 TiO_2 共同填充、修复裂纹, 自修复后涂层的防护性能没有显著变化。其硬度达到 29~33 GPa, 在枯草芽孢杆菌和大肠杆菌溶液

中其一天杀菌率为 100%, 且三角藻类在其表面无附着。因此, 基于热力学和动力学研究, 可为研发具有自愈合功能的 TiSiN/Ag 多层涂层提供理论指导。

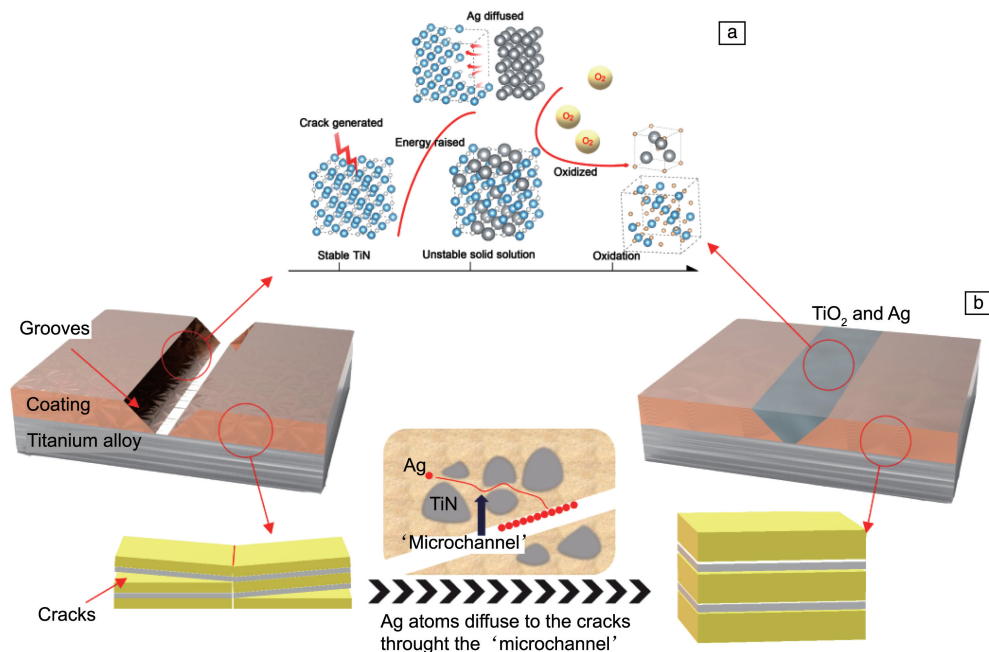


图 13 TiSiN/Ag 自愈合涂层的研发^[64]: (a) Ag 原子扩散和氧化诱导相变模拟, (b) 涂层裂纹形成与愈合示意图

Fig. 13 Development of the TiSiN/Ag self-healing coatings^[64]: (a) modeling of the Ag atomic diffusion and oxidation-induced phase transformation, (b) schematic diagram showing formation and healing of cracks in the TiSiN/Ag coatings

3.5 热-力-介质耦合作用

金属陶瓷兼具陶瓷相的高硬度和粘结相的高韧性, 被作为钻头、刀具材料广泛应用于海底钻探、盾构机等关键工程领域。金属陶瓷在苛刻环境下服役时, 由温升、磨损、氧化等因素^[64, 65]引起的热-力-介质耦合损伤是其失效的重要原因, 亟需从原子、分子层次和热力学与动力学基础理论上认识多因素耦合表面损伤机制。Lou 等^[66]采用真空负压烧结方法制备了包含碳化钛(TiC)陶瓷相和高锰钢(γFe)粘结相的金属陶瓷材料, 并通过耦合理论计算与关键实验的方法研究了该材料在热-力-介质耦合条件下的宏观磨损机制与微观损伤机理。研究发现, 该金属陶瓷材料存在一个表面损伤机制转变的临界温度($\sim 125^\circ\text{C}$), 低于此温度, 硬度主导材料的耐磨性能; 高于此温度, 韧性成为影响材料磨损行为的关键因素。显微拉曼光谱结合相图计算 CALPHAD 结果表明, 大气条件下, 该陶瓷相表面发生脱碳反应造成硬度降低, 磨损率提高; 原位透射电镜结合第一性原理计算结果进一步表明, 高温条件下, 该陶瓷相表面发生相变生成连续纳米晶氧化膜, 材料表面塑性提升, 磨损率降低(图 14)。上述结果表明金属陶瓷的服役性能具有温度和

气氛敏感性, 其损伤机制转变的临界温度由材料表面硬度、韧性及两相协调变形性等因素共同决定。多组元材料表面多因素耦合损伤机制的揭示将为材料的进一步改性与强化指明方向, 进而为环境自适应特种防护涂层的设计与研发提供重要的理论基础。

4 关键体系相图数据库与材料设计

苛刻环境服役涂层研发需要精确的材料相图数据库, 从而高效构成分-温度-结构关系图谱、调控结构来优化性能。如果没有计算相图与数据库, 就必须开展大量实验以获得关键数据。以 TiAlN 涂层为例, 需要根据文献报道的大量实验数据(>1000 个)设计并开展数十个实验来精确测定相图^[37]。近期, 研究人员在关键金属和陶瓷体系涂层相图数据库的构建工作中取得了一些进展。

4.1 FeCrAl 基事故容错涂层

FeCrAl 基材料(Fe 含量通常大于 65%, 原子百分数)有较好的形状稳定性、优异的抗氧化性且价格低廉, 有望作为新型 ATFC 材料替代钎合金^[67-69]。轻水反应堆的正常工作温度在 $285\sim 320^\circ\text{C}$ ^[54, 55], 为了验证 FeCrAl 基材料的耐事故能力, 许多学者研究了其在更高温度下的

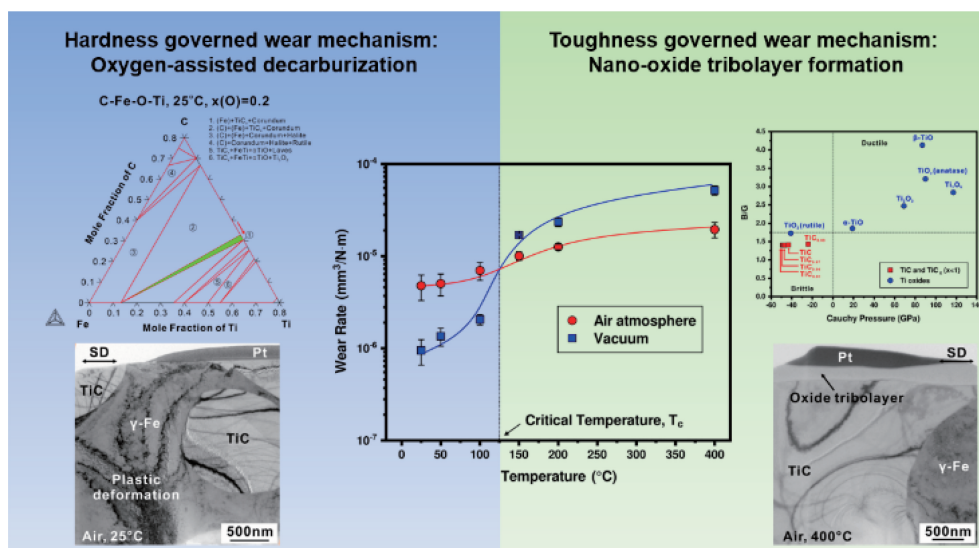


图 14 耦合相图热力学计算、第一性原理计算和关键实验揭示金属陶瓷 (TiC- γ Fe) 表面热-力-介质耦合损伤的微观机理^[66]: 材料存在 $\sim 125^\circ\text{C}$ 的磨损机制转变临界温度; 原位透射电镜分析表明材料在临界温度上下呈现出不同的表界面损伤形貌; 相图计算 CALPHAD 解释 TiC 相脱碳、氧化机理; 第一性原理计算阐明 TiC 相表面脱碳、氧化对材料力学性能的影响

Fig. 14 Temperature-induced wear transition in the ceramic-metal (TiC- γ Fe) system^[66]: a critical temperature of $\sim 125^\circ\text{C}$ at which transitions of wear mechanism occurred was determined, where phase transformations including surface decarburization and oxidation were investigated using *in-situ* TEM and interpreted using the CALPHAD and first-principles calculations approaches

服役性能, 发现在温度略低于 475°C 时, FeCrAl 基材料容易形成富 Cr 的脆性相 α' 。高 Cr 含量有助于提高材料的耐蚀性, 但会促进 α' 的形成; 高 Al 含量能够提高材料的抗氧化性, 同时抑制 α' 的形成, 但是不利于材料焊接和加工^[70-72]。为了快速确定 FeCrAl 基材料的最佳成分区间, 获得优异的服役性能, Chang 等^[25]通过相图计算耦合第一性原理计算和关键实验的方法, 构建了 FeCrAl 材料在 320°C 服役温度下的成分-结构-性能关系图(图 15)。同时, 立足于相图理论, 参考材料抗蒸汽腐蚀的实验数据^[73-75], 并综合考虑 α 单相区、材料熔点和力学性能这 3 个主要方面, 划定了 FeCrAl 的建议成分范围(点状线包围的高亮区); 进一步考虑其焊接性能, 优化了成分范围(虚线高亮区)。因此, 该研究明确了 FeCrAl 合金富 Fe 端成分-结构-性能的关系, 提出了核包壳 FeCrAl 基材料的最佳成分区间, 并为其它 FeCrAl 基包壳材料的体系筛选和成分设计提供了一种可供借鉴的高通量方法。

4.2 TiAlXN 硬质抗侵蚀涂层

为了突破传统 TiAlN 三元氮化物涂层的性能极限, 多元氮化物 TiAlXN(通过添加 X 元素, 如 V^[76], Ta^[77], Zr^[78], Y^[79], Hf^[80], Nb^[81]等合金元素)成为研发热点, 构建 TiAlXN 体系相图数据库, 指导 X 元素选择及其成分优化, 是 TiAlXN 多元氮化物高效研发的关键。近期, Zou 等^[82]使用关键实验结合第一性原理与相图计算的方法研究了在 TiAlN 涂层中添加贵金属元素 Ru 对其结构

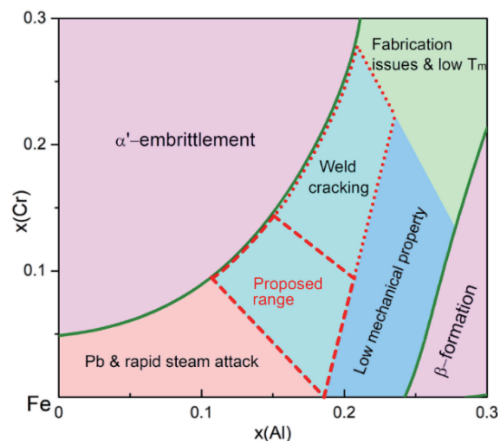


图 15 面向事故容错核燃料包壳应用的 FeCrAl 涂层研发^[25]: 基于 320°C 计算相图获得的成分-结构-性能关系图, 由此提出 FeCrAl 最佳成分范围

Fig. 15 Development of the FeCrAl coatings for ATFC applications^[25]: composition-structure-property relationships with a proposed compositional range based on the calculated phase diagram at 320°C

和力学性能的影响。实验结果表明, 随着 Ru 含量的增加, TiAlRuN 涂层从 fcc 固溶相中析出了少量 w -AlN 六方相。理论计算结果同样表明, Ru 的添加降低了 AlN 相在 TiAlN 涂层中的固溶度。进一步, Zou 等^[82]使用理论计算方法获得了 TiAlN 体系、RuAlN 体系和

$\text{Ti}_{0.944-x}\text{Al}_x\text{Ru}_{0.056}\text{N}$ 的相分离焓(图 16a), 从热力学角度说明了 TiAlRuN 体系更倾向于分解为 TiRuN+AlN。对 TiAlN 和 TiAlRuN 涂层在不同温度的退火实验结果(图 16b)表明, 在 900 °C 时 TiAlN 涂层开始发生相分解; 而在 1000 °C 时 TiAlRuN 涂层开始发生明显相分解, TiAlRuN 涂层的 XRD 图谱中对应 fcc 固溶相峰的旁边出现了明显的缓坡, 表明此时生成了亚稳相 TiRuN, 而随着温度的进一步升

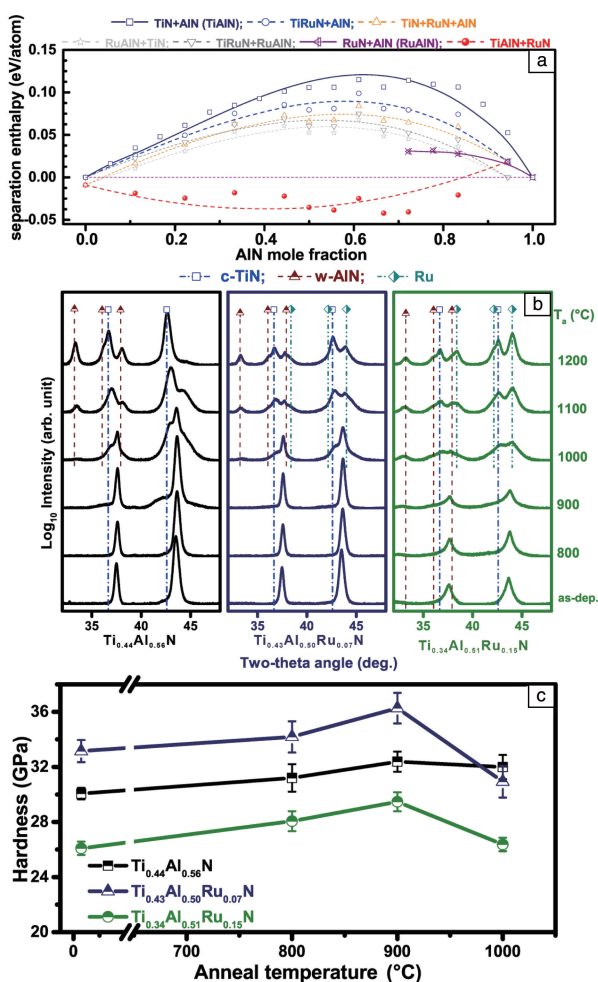


图 16 TiAlRuN 硬质涂层的研发^[82]: (a) $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 和 $\text{Ru}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 体系的相分离焓, 及 $\text{Ti}_{0.944-x}\text{Al}_x\text{Ru}_{0.056}\text{N}$ 体系 5 种分离路径的分离能; (b) $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$ 、 $\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.50}\text{Ru}_{0.07}\text{N}$ 和 $\text{Ti}_{0.34}\text{Al}_{0.51}\text{Ru}_{0.15}\text{N}$ 涂层不同温度下退火后的 XRD 图谱; (c) $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$ 、 $\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.50}\text{Ru}_{0.07}\text{N}$ 和 $\text{Ti}_{0.34}\text{Al}_{0.51}\text{Ru}_{0.15}\text{N}$ 涂层硬度随退火温度的变化关系

Fig. 16 Development of the TiAlRuN coatings^[82]: (a) separation energy of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, $\text{Ru}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ and five different decomposition pathways of $\text{Ti}_{0.944-x}\text{Al}_x\text{Ru}_{0.056}\text{N}$; (b) XRD patterns of $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$, $\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.50}\text{Ru}_{0.07}\text{N}$ and $\text{Ti}_{0.34}\text{Al}_{0.51}\text{Ru}_{0.15}\text{N}$ after annealing in Ar up to 1200 °C; (c) hardness of $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$, $\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.50}\text{Ru}_{0.07}\text{N}$ and $\text{Ti}_{0.34}\text{Al}_{0.51}\text{Ru}_{0.15}\text{N}$ coatings as a function of annealing temperature

高, TiRuN 继续分解为 Ru 和 TiN, 这与第一性原理计算结果相一致。Ru 的添加对于 TiAlN 涂层力学性能的影响如图 16c 所示, 添加少量 Ru 时, $\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.50}\text{Ru}_{0.07}\text{N}$ 涂层比 TiAlN 涂层的硬度更高; 继续提高 Ru 的含量, 涂层硬度反而下降, 这与理论计算得到的 Ru 在 fcc 相中的最大固溶度是一致的^[82]。此工作展示了相图、相变理论计算在新型 TiAlXN 涂层的研发中对实验结果的可靠预测, 并为 X 元素筛选和成分调控提供理论依据。

4.3 NiXAlY 耐热腐蚀涂层

MCrAlY ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ 等) 合金具有较好的延展性、高温强度及优异的高温抗氧化和抗腐蚀性能^[83, 84], 通常作为热障涂层中的连接层材料用于飞机或涡轮发动机的热端部件^[85, 86]。涂层表面在高温环境下可以生成连续、致密的 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 氧化物保护膜, 是其具有优异高温性能的重要原因^[87, 88]。随着海洋工程的快速发展, 越来越多的材料需要在严苛的海洋盐雾环境下服役。 Al_2O_3 与 NaCl 和水的反应吉布斯自由能为正, 因此该反应较难发生, 氧化膜的完整性可以保持^[89]; 而表面的 Cr_2O_3 氧化物保护膜在 400~700 °C 的温度范围内可以与 NaCl 和水发生反应, 在高温盐雾环境中发生剥落, 进而导致航空发动机部件失效^[90, 91]。为了提升涂层在海洋盐雾环境中的服役寿命, 使用其它合金化元素替换 Cr 是行之有效的办法之一。Xu 等^[92, 93] 从合金化元素的活性、相形成、成本等多方面进行综合考虑, 选取了 Si, Ta, Mo, Cu, Ti 等多种元素作为备选方案。为了高效设计耐海洋盐雾环境的新型 NiXAlY 合金, 获得富 Ni 角的成分-性能相图, Xu 等^[92, 93] 选取 Si 元素作为代表, 采用 CALPHAD 方法详细评估了 Al-Ni-Si、Al-Ni-Y、Al-Si-Y 和 Ni-Si-Y 4 个三元系, 构筑了 Ni-Si-Al-Y 体系热力学数据库。由数据库可知, 合金中 Al 含量的上升会伴随着 γ' - Ni_3Al 的减少和 β -NiAl 的增加, 并使其相组成更加复杂。进一步设置不同条件计算了该体系相图, 以 750 °C 等温截面为基础, 设计了关键成分区域(图 17), 在该范围内的样品有望同时具有高强度、优异的抗高温氧化及耐腐蚀性能。

5 结 语

在我国海洋、航空航天、核能等重大工程稳步推进过程中, 苛刻工况下的材料表面、界面损伤问题越来越突出, 亟需研发能够突破现有性能极限或实现多功能一体化的防护涂层。新型苛刻环境服役涂层的设计与开发离不开材料相图、相变研究, 传统的相图计算 CALPHAD 方法不断与其它理论计算方法或关键实验手段相结合, 解决了部分二元、三元和四元涂层材料体系的关键科学

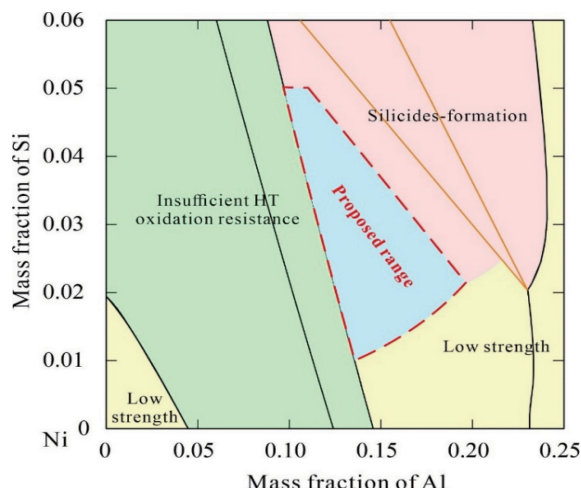


图 17 NiSiAlY 耐热腐蚀涂层的研发^[93]: 基于 750 °C 计算相图构筑的抗热腐蚀 NiSiAlY 涂层材料的成分-结构-性能相图, 图中所述成分范围有望同时具有较好的强度、韧性、高温抗氧化及抗腐蚀综合性能

Fig. 17 Development of the NiSiAlY anti-hot-corrosion coatings^[93]: composition-structure-performance relationships based on the calculated phase diagrams at 750 °C, the proposed compositional range may possess a combination of high strength, toughness, as well as excellent high-temperature oxidation and corrosion resistance

难题。由此, 逐渐形成了新的涂层材料设计方案(耦合 CALPHAD、第一性原理计算、数据库和关键实验), 其思路与“材料基因工程”的理念相符, 通过集成高通量计算、高通量实验和材料大数据, 助推新涂层研发时间和成本“双减半”。与此同时, 研究方案和相关模型需要不断地完善, 以用于研发具备宽温域、多环境、变工况等自适应能力的功能防护涂层, 研发面临的主要挑战和发展趋势有:

(1) 五元及以上涂层体系更复杂, 相关计算模型需要继续开发;

(2) 多主元(高熵)涂层体系主元多、潜在亚稳相多, 计算方法的适用性和可靠性需验证;

(3) 许多涂层呈现非晶相结构, 现有计算模型无法量化描述非晶相的成相规律和相稳定性;

(4) 气相沉积可变工艺参数较多(如气压、真空度、基体偏压等), 相图、相变与各个参数的量化关系仍缺少模型;

(5) 涂层性能的确定仍依赖大量实验, 通过理论计算可定量预测的性能局限于热稳定性和部分力学性能。

参考文献 References

[1] 常可可, 王立平, 薛群基. 中国机械工程[J], 2020, 31(2): 206–

220.

CHANG K K, WANG L P, XUE Q J. China Mechanical Engineering [J], 2020, 31(2): 206–220.

[2] MIRACLE D B, SENKOV O N. Acta Materialia[J], 2017, 122: 448–511.

[3] 顾俊峰, 邹冀, 张帆, 等. 中国材料进展[J], 2019, 38(9): 855–865.

GU J F, ZOU J, ZHANG F, *et al.* Materials China[J], 2019, 38(9): 855–865.

[4] ABU-ODEH A, GALVAN E, KIRK T, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 152: 41–57.

[5] 王炯, 肖斌, 刘轶. 中国材料进展[J], 2020, 39(4): 269–277.

WANG J, XIAO B, LIU Y. Materials China[J], 2020, 39(4): 269–277.

[6] 宿彦京, 付华栋, 白洋, 等. 金属学报[J], 2020, 56(10): 1313–1323.

SU Y J, FU H D, BAI Y, *et al.* Acta Metallurgica Sinica[J], 2020, 56(10): 1313–1323.

[7] LIU Y, HU Z, SUO Z, *et al.* Science China Technological Sciences [J], 2019, 62(4): 521–545.

[8] POTYRAILO R A, MIRSKY V M. Chemical Reviews[J], 2008, 108(2): 770–813.

[9] GEBHARDT T, MUSIC D, TAKAHASHI T, *et al.* Thin Solid Films [J], 2012, 520(17): 5491–5499.

[10] MÜLLER C M, SOLOGUBENKO A S, GERSTL S S, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2016, 302: 284–292.

[11] WANG Y, XU X, LU J, *et al.* ACS Nano[J], 2010, 4(10): 6146–6152.

[12] OCYLOK S, WEISHEIT A, KELBASSA I. Physics Procedia [J], 2010, 5: 359–367.

[13] MAO S S. Applied Physics A[J], 2011, 105(2): 283–288.

[14] THIENHAUS S, NAUJOKS D, PFETZING-MICKLICH J, *et al.* ACS Combinatorial Science[J], 2014, 16(12): 686–694.

[15] ISAACS E D, MARCUS M, AEPPLI G, *et al.* Applied Physics Letters[J], 1998, 73(13): 1820–1822.

[16] LI Z, DING J, FINNIE P, *et al.* Nano Research[J], 2015, 8(7): 2179–2187.

[17] IWATA S, MISHIMA Y. Zairyo Kagaku[J], 1978, 15(2): 97–103.

[18] 郝士明. 材料与冶金学报[J], 2002(01): 3–8.

HAO S M. Journal of Materials and Metallurgy[J], 2002(01): 3–8.

[19] 杜勇, 徐洪辉, 孔毅, 等. 中国材料进展[J], 2010, 29(6): 28–39.

DU Y, XU H H, KONG Y, *et al.* Materials China[J], 2010, 29(6): 28–39.

[20] 李波, 杜勇, 邱联昌, 等. 中国材料进展[J], 2018, 37(7): 264–283.

LI B, DU Y, QIU L C, *et al.* Materials China[J], 2018, 37(7): 264–283.

[21] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Physical Review B[J], 1996, 54(16): 11169.

- [22] HALLSTEDT B, KHVAN A V, LINDAHL B B, *et al.* Calphad[J], 2017, 56: 49–57.
- [23] DU Y, LIU S, ZHANG L, *et al.* Calphad[J], 2011, 35(3): 427–445.
- [24] SCHMID-FETZER R, JANZ A, GRÖBNER J, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2005, 7(12): 1142–1149.
- [25] CHANG K K, MENG F, GE F, *et al.* Journal of Nuclear Materials [J], 2019, 516: 63–72.
- [26] GROVENOR C, HENTZELL H, SMITH D. Acta Metallurgica[J], 1984, 32(5): 773–781.
- [27] EINSTEIN A. Zeitschrift Für Elektrochemie[J], 1908, 14: 371–381.
- [28] CANTOR B, CAHN R W. Acta Metallurgica[J], 1976, 24(9): 845–852.
- [29] SAKSENA A, CHIEN Y C, CHANG K, *et al.* Scientific Reports[J], 2018, 8(1): 1–10.
- [30] CHANG K K, TO BABEN M, MUSIC D, *et al.* Acta Materialia[J], 2015, 98: 135–140.
- [31] CHANG K K, MUSIC D, TO BABEN M, *et al.* Science and Technology of Advanced Materials[J], 2016, 17(1): 210–219.
- [32] CHANG K K, DU Y, SUN W, *et al.* Calphad[J], 2010, 34(1): 75–80.
- [33] ZHAO D, CHANG K K, EBEL T, *et al.* Powder Metallurgy[J], 2014, 57(1): 2–4.
- [34] WANG S Q, CHEN L, YANG B, *et al.* International Journal of Refractory Metals & Hard Materials[J], 2010, 28(5): 593–596.
- [35] CHEN L, WANG S Q, DU Y, *et al.* Surface & Coatings Technology [J], 2010, 205(2): 582–586.
- [36] CHEN L, DU Y, XIONG X, *et al.* International Journal of Refractory Metals & Hard Materials[J], 2011, 29(6): 681–685.
- [37] SPENCER P, HOLLECK H. High Temperature Science[J], 1989, 27: 295–309.
- [38] LIU S, CHANG K K, MRÁZ S, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 165: 615–625.
- [39] LIU S, CHANG K K, MUSIC D, *et al.* Acta Materialia[J], 2020, 196: 313–324.
- [40] NADEAU J S. American Ceramic Society Bulletin[J], 1973, 52: 170–174.
- [41] KATOH Y, KOHYAMA A, NOZAWA T, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2004, 329: 587–591.
- [42] KIM H M, KIM Y W, LIM K Y. Journal of the European Ceramic Society[J], 2019, 39(14): 3971–3980.
- [43] LIU M, YANG Y, WEI Y, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(16): 19771–19776.
- [44] LIU Y, LIU R, LIU M. Ceramics International[J], 2019, 45(6): 8032–8036.
- [45] SHAO J, LI M, CHANG K K, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(15): 4833–4841.
- [46] XU K, ZOU H, CHANG K K, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2019, 39(15): 4510–4519.
- [47] GERDES M H, WITTE A M, JEITSCHKO W, *et al.* Journal of Solid State Chemistry[J], 1998, 138(2): 201–206.
- [48] XU K, CHEN L, CHANG K K, *et al.* Calphad [J], 2020, 68: 101738.
- [49] XU K, CHANG K K, ZHOU X, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2020, 103(6): 3812–3825.
- [50] WANG S, WU M, SHU D, *et al.* Acta Materialia[J], 2020, 201: 517–527.
- [51] LIPKINA K, HALLATT D, GEIGER E, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2020, 541: 152305.
- [52] BRIGGS S A, EDMONDSON P D, LITTRELL K C, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 129: 217–228.
- [53] EJENSTAM J, THUVANDER M, OLSSON P, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2015, 457: 291–297.
- [54] EDMONDSON P D, BRIGGS S A, YAMAMOTO Y, *et al.* Scripta Materialia[J], 2016, 116: 112–116.
- [55] FIELD K G, HU X, LITTRELL K C, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2015, 465: 746–755.
- [56] HANNAH D C, YANG J, PODSIADLO P, *et al.* Nano Letters[J], 2012, 12(8): 4200–4205.
- [57] HAN G, ZHANG S, BOIX P P, *et al.* Progress in Materials Science [J], 2017, 87: 246–291.
- [58] MANN J K, KURSTJENS R, POURTOIS G, *et al.* Progress in Materials Science[J], 2013, 58(8): 1361–1387.
- [59] TANG D M, REN C L, WANG M S, *et al.* Nano Letters[J], 2012, 12(4): 1898–1904.
- [60] MCDOWELL M T, LEE S W, NIX W D, *et al.* Advanced Materials [J], 2013, 25(36): 4966–4985.
- [61] ZHANG Z, CUI J, CHANG K K, *et al.* Nanoscale[J], 2019, 11(20): 9862–9868.
- [62] WANG B, ZHANG Z, CHANG K K, *et al.* Nano Letters[J], 2018, 18(7): 4611–4617.
- [63] ZHU Y, DONG M, CHANG K, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 783: 164–172.
- [64] ZHU Y, DONG M, ZHAO X, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2019, 102(12): 7521–7532.
- [65] LIU Y, WANG Z, SUN Q, *et al.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2018, 71: 160–166.
- [66] LOU M, CHEN X, XU K, *et al.* Acta Materialia [J], 2021, 205: 116545.
- [67] CARMACK J, GOLDNER F, BRAGG-SITTON S M, *et al.* Overview of the US DOE Accident Tolerant Fuel Development Program[C], United States: Idaho National Laboratory (INL), 2013.
- [68] ZINKLE S J, WAS G. Acta Materialia[J], 2013, 61(3): 735–758.
- [69] YAMAMOTO Y, PINT B A, TERRANI K A, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2015, 467: 703–716.
- [70] LIU Z, LI Y, SHI D, *et al.* Scripta Materialia[J], 2018, 143: 129–136.
- [71] HAN W, YABUCHI K, KIMURA A, *et al.* Nuclear Materials and

- Energy[J], 2016, 9: 610–615.
- [72] REGINA J, DUPONT J, MARDER A. Welding Journal[J], 2007, 86 (6): 170–178.
- [73] PINT B A, UNOCIC K A, TERRANI K A. Materials at High Temperatures[J], 2015, 32(1/2): 28–35.
- [74] NIU Y, WANG S, GAO F, *et al.* Corrosion Science[J], 2008, 50 (2): 345–356.
- [75] GUSSEV M N, FIELD K G, YAMAMOTO Y. Materials & Design[J], 2017, 129: 227–238.
- [76] KUTSCHEJ K, MAYRHOFER P, KATHREIN M, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2004, 188: 358–363.
- [77] SUI X, LI G, JIANG C, *et al.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2016, 58: 152–156.
- [78] CHEN L, HOLEC D, DU Y, *et al.* Thin Solid Films[J], 2011, 519 (16): 5503–5510.
- [79] RIEDL H, HOLEC D, RACHBAUER R, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2013, 235: 174–180.
- [80] XU Y X, CHEN L, PEI F, *et al.* Thin Solid Films[J], 2014, 565: 25–31.
- [81] MIKULA M, PLAŠIENKA D, SANGIOVANNI D G, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 121: 59–67.
- [82] ZOU H K, CHEN L, CHANG K K, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 162: 382–386.
- [83] GOWARD G. Surface and Coatings Technology[J], 1998, 108: 73–79.
- [84] EVANS A G, MUMM D, HUTCHINSON J, *et al.* Progress in Materials Science[J], 2001, 46(5): 505–553.
- [85] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Science[J], 2002, 296 (5566): 280–284.
- [86] POMEROY M. Materials & Design[J], 2005, 26(3): 223–231.
- [87] WALLWORK G, HED A. Oxidation of Metals[J], 1971, 3(2): 171–184.
- [88] GIGGINS C, PETTIT F. Journal of the Electrochemical Society[J], 1971, 118(11): 1782.
- [89] FAN L, LIU L, YU Z, *et al.* Scientific Reports[J], 2016, 6: 29019.
- [90] SHU Y, WANG F, WU W. Oxidation of Metals[J], 2000, 54(5/6): 457–471.
- [91] CAO M, LIU L, YU Z, *et al.* Corrosion Science[J], 2018, 133: 165–177.
- [92] XU K, CHANG K K, DU Y, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2021, 88: 66–78.
- [93] XU K, CHANG K K, YU M, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2021, 89: 186–198.

(编辑 吴 锐)



特约撰稿人常可可

常可可, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所研究员、博士生导师, 中国机械工程学会摩擦学分会青委会副主任委员、表面工程青委会副主任委员。长期致力于苛刻环境服役涂层相图、相变与材料设计研究, 在 *Acta Mater.*,



特约撰稿人冯宗强

JMST, *Nano Lett.*, *Chem. Mater.* 等期刊发表论文 60 余篇, 被引 1500 余次。2008 年、2010 年分别于中南大学获得学士、硕士学位; 2013 年博士毕业于德国亚琛工业大学, 后留德国亚琛工大历任助研、项目负责人、研究组长。获德国国家



特约撰稿人黄晓旭

科学基金会新生代科学院“青年学者”称号, 入选中科院“BR 计划”、浙江省“QR 计划”, 是宁波市“3315 计划”创新团队负责人, 获美国陶瓷协会“Spriggs 相平衡奖 (ACerS Spriggs Phase Equilibria Award)”, 2020 新材料国际发展趋

势高层论坛“IFAM 优秀青年科学家奖”。

冯宗强, 重庆大学材料学院副教授。主要从事透射电镜三维表征技术开发、纳米结构材料强化以及轻合金析出相变行为研究, 开发了位错三维高通量表征技术, 提出了纳米金属高压细晶强化新途径。发表论文 30 余篇, 其中以第一作者在 *Nature* (共一排二), *Acta Materialia* 和 *Philosophical Magazine* 等国际期刊发表多篇论文。主持国家自然科学基金面上项目等国家及省部级项目 3 项, 参研国家重点研发计划项

目等。

黄晓旭, 重庆大学材料学院教授、博士生导师。长期从事金属塑性变形、固态相变、强化机制、纳米材料和电子显微镜技术研究, 在 *Nature*, *Science*, *PNAS*, *Acta Materialia* 等材料科学期刊上发表论文 250 余篇; 2012 年获 *Microscopy Today* 创新奖; 担任国家重点研发计划“先进材料多维多尺度高通量表征技术”项目首席专家; 2018 年起担任《中国科学: 技术科学》中、英文版编委, 2019 年起担任 *Nano Materials Science* 副主编。