

高熵硼化物陶瓷的研究进展

赵鹏博¹, 张 岩², 朱锦鹏¹, 许 亮², 周宇章², 郭伟明², 张国军³, 王海龙¹, 林华泰²(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 广东工业大学机电工程学院, 广州 510006;
3. 东华大学, 纤维材料改性国家重点实验室, 功能材料研究中心, 上海 201620)

摘 要: 高熵硼化物陶瓷作为高熵陶瓷的一类, 因其优异的力学性能和高温稳定性, 受到越来越广泛的关注和研究。然而目前还没有针对高熵硼化物陶瓷研究的综述, 因此, 从高熵硼化物陶瓷的定义出发, 概述了第一性原理计算在高熵硼化物研究中, 对高熵硼化物材料合成预测以及对性能预测和理解方面的应用, 综合评价了各种高熵硼化物陶瓷粉体及块体制备方法的优势和不足, 并以力学性能为主, 分析了高熵硼化物陶瓷的各类物化性能及其影响因素和机理, 最后对理论计算, 制备研究和性能探索等方面存在的不足进行总结, 同时对未来可能的研究方向进行了分析和展望。

关键词: 高熵硼化物陶瓷; 第一性原理计算; 制备; 力学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1512-15

网络出版时间: 2022-05-30



Research Progress on High-Entropy Boride Ceramics

ZHAO Pengbo¹, ZHANG Yan², ZHU Jinpeng¹, XU Liang², ZHOU Yuzhang², GUO Weiming²,
ZHANG Guojun³, WANG Hailong¹, LIN Huatay²(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
2. School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;
3. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Institute of Functional Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: As a kind of high-entropy ceramics, high-entropy boride ceramics have attracted more and more attention because of their excellent high temperature comprehensive mechanical properties and stability. However, there is no review on the research of high entropy boride ceramics. Therefore, the definition of high-entropy ceramics and the preparation methods of high-entropy borides were introduced. The application of first-principles calculations in the study of high entropy borides, the prediction of synthesis of high-entropy borides and the prediction and understanding of properties are summarized. The advantages and disadvantages of various preparation methods of high-entropy boride ceramic powders and bulks were comprehensively evaluated. Taking mechanical properties as the focus, various physical and chemical properties of high-entropy boride ceramics and their influencing factors and mechanisms were analyzed. At the same time, the shortcomings of high-entropy borides in theoretical calculation, preparation and exploration of material properties are summarized, and the possible future research directions were analyzed and prospected.

Keywords: high-entropy boride ceramics; first-principles calculations; synthesis; mechanical properties

新材料的发现不断地推动人类社会的进步, 而传统的单一材料已经难以满足行业发展的使用要求。通过材料混合可以实现增强或全新的特性, 从而

满足社会进步和行业发展对材料高性能的需求^[1]。2004 年, 中国学者 Yeh 等^[2]和英国的 Cantor 等^[3]提出了多主元高熵合金(HEAs)的概念, 并定义高熵合

收稿日期: 2022-03-22。 修订日期: 2022-04-18。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51772275; 52172075; 52072077; 51832002; 52032001)。

第一作者: 赵鹏博(1993—), 男, 博士研究生。

通信作者: 郭伟明(1982—), 男, 博士, 教授。

王海龙(1977—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-03-22. Revised date: 2022-04-18.

First author: ZHAO Pengbo (1993—), male, Doctoral candidate.

E-mail: zpb203@gs.zzu.edu.cn

Correspondent author: GUO Weiming (1982—), male, Ph.D., Professor.

WANG Hailong (1977—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: guo1238@126.com

119whl@zzu.edu.cn

金是由 5 种及以上等摩尔或近等摩尔的金属元素组成的单相固溶体合金材料^[4]。从熵的角度分析^[5-6], 高熵为任意状态下体系的构型熵均大于 $1.5R$ (R 为气体常数, $1R \sim 1.5R$ 为中熵; 低于 $1R$ 为低熵)。独特的成分比例和结构赋予了高熵合金 4 种核心效应, 即热力学上的高熵效应、动力学上的迟滞扩散效应、结构上严重的晶格畸变效应和性能上的鸡尾酒效应^[5], 这些效应使高熵合金具备了优异性能^[7], 如高硬度、高强度、极佳的耐磨性和低热导率等^[8]。目前, 高熵合金已发展为多用途的结构及功能材料^[9-11], 如储氢材料^[9]、抗辐射材料^[10]、热电材料^[11]、催化材料^[12]、低温超导材料^[13]等。

高熵陶瓷的概念由高熵合金延伸而来, 随着研究的持续深入, 将等(近)摩尔的 4 种及以上阳离子在相同阵点随机分布形成的单相固溶体称为高熵陶瓷(HECs)。2015 年, Rost 等^[14]报道了一种熵稳定岩盐($bm-3m$ 晶体结构)氧化物及其掺杂 Li 和 Ga 阳离子的衍生物材料, 其展现出良好的离子导电性能和介电性能。此后, 高熵陶瓷便赢得了广泛关注。高熵氧化物陶瓷^[15-16]、高熵硼化物陶瓷^[17-19]、高熵碳化物陶瓷^[20-21]、高熵氮化物陶瓷^[22]、高熵硅化物陶瓷^[23]等被先后制备出来。这些高熵陶瓷同样具备高硬度、耐腐蚀、优异的抗氧化性以及良好的热稳定性等性能^[24], 在超高温结构材料、电催化、切削工具等领域^[25-27]具有巨大应用潜力。

高熵硼化物因具有高熔点、优异的力学性能、较高的热稳定性等综合特性备受关注, 如高熵二硼化物被认为是超音速飞行器前缘、金属熔炼坩埚等部件的候选材料^[28-29]以及防弹装甲的潜在材料。除了高熵二硼化物(MB_2), 高熵一硼化物(MB)^[30-31]、高熵四硼化物(MB_4)^[32-33]、高熵六硼化物(MB_6)^[34-36]等其他硼化物(如图 1)也引起人们的关注, 被认为在超硬材料、多孔介质、高性能电磁波吸收材料等应用具有较大潜力。

高熵设计概念的引入, 为开发性能更加优异的新型硼化物材料提供理论支撑。从 2015 年至今, 以高熵二硼化物为主的高熵硼化物陶瓷报道主要集中在高熵陶瓷材料的合成制备及其硬度等力学性能研究, 热学、磁学等其他性能研究报道更加缺乏, 而且高熵硼化物陶瓷仍然存在难致密、元素偏聚、韧性差等问题^[17, 37-38]。目前, 高熵硼化物、碳化物、氧化物陶瓷的粉体制备方法、陶瓷烧结工艺和性能研究^[39-40]以及非氧化物高熵陶瓷涂层等^[41]

已有相关报道。Xiang 等^[42]对高熵陶瓷的结构稳定性和性能预测的理论方法、工艺路线、新性能和未来应用进行了较为全面的总结, 并对新材料探索、新工艺、性能表征和材料数据库等方面指明了未来的发展方向。Akrami 等^[43]从高熵陶瓷的历史、原理、组成、晶体结构、理论/经验设计、生产方法和性能等方面进行了全面的综述。然而, 目前还没有专门针对高熵硼化物的综述报道。

本工作将从计算机在材料研究中的模拟应用, 材料合成制备, 力学性能以及热学性能等方面对高熵硼化物陶瓷进行综述, 就其机理展开分析讨论, 并对其研究及应用前景进行展望。

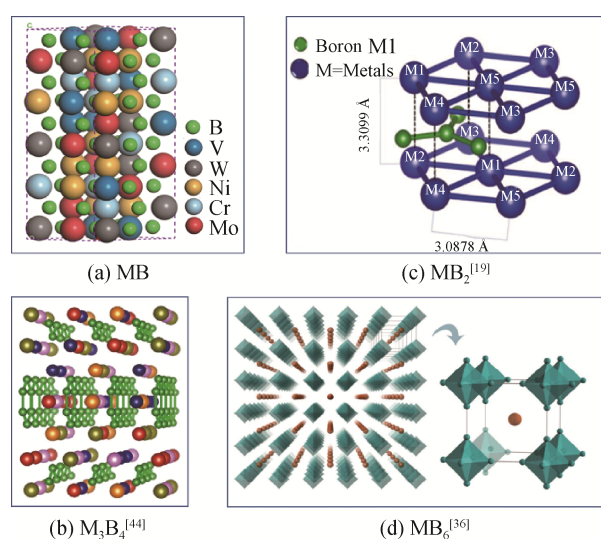


图 1 高熵硼化物晶体结构示意图

Fig. 1 Crystal structure of high-entropy borides

1 模拟计算的应用

由于硼原子最外层具有 3 个电子, 高熵硼化物体系庞杂, 构建完整的预测评判标准就显得尤为重要, 该工作是目前高熵陶瓷材料研究的重点之一。2016 年, Gild 等^[17]以 ZrB_2 、 NbB_2 、 TiB_2 、 W_2B_5 、 CrB_2 、 TaB_2 和 MoB_2 为原料制备出 $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ (为便于材料对比, 高熵硼化物的化学式在保证其他信息不变的前提下, 统一采用先族后周期的书写方式)等高熵二硼化物, 发现晶格常数的尺寸差异因子 δ ($\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N X_i [1 - r_i / (\sum_{i=1}^N X_i r_i)]^2}$, 其中: r_i 为第 i 组元的晶胞参数; X_i 为组分 i 的浓度)对高熵二硼化物形成具有非常大的影响, 而不是类似高熵合金研究中认为的原子半径, 其制备的单相高熵二硼化物的 a 轴和 c 轴尺寸差异因子 δ 均小于 5.2%, 但是其仍然不足以作为评判单相高熵陶瓷的唯一准则, 因为在高熵合金中, 发现混合焓对于单相高熵

合金的形成至关重要^[45],但难以从实验中得到完全验证。

以在高熵合金制备中采用的 Hume-Rothery 准则作为最初的判定基础,寻求原子半径、晶格错配度、价电子密度、混合焓等方面相互协同的金属原子作为高熵陶瓷阳离子组元成分的设计原则有可能大大减小实验量,但是否适用于高熵硼化物还未可知。因此,研究人员也开始使用理论计算完善高熵硼化物陶瓷合成的评判标准,并对高熵硼化物材料的性质加以解释。Wang 等^[18]利用 ATAT 软件和 VASP 软件包,分别构建包含 81 个原子的 $3\times3\times3$ (如图 2)和包含 75 个原子的 $5\times5\times1$ 的 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{M}_{0.2})\text{B}_2$ ($\text{M}=\text{Nb}$ 、 Mo 、 Cr) 的准随机结构晶胞模型,执行第一性原理计算获得其混合焓,力学性质及电子结构等,发现在 2 种晶胞下获得的弹性常数仅相差 3%,且不影响性能预测结果,即混合焓为 $-10.07\sim-0.42$ kJ/mol,介于 $-15\sim-5$ kJ/mol,并且弹性常数均符合 Born-Huang 准则且基本遵循混合规律,表明 3 种高熵陶瓷都是单相和力学稳定的。该研究为高熵硼化物的理论计算奠定一定基础,并丰富了单相稳定硼化物制备的评判标准。

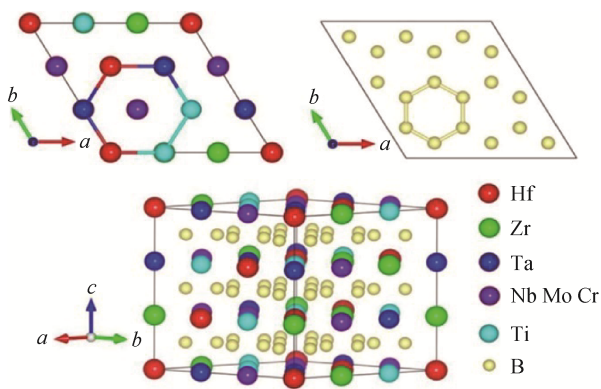


图 2 高熵 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{M}_{0.2})\text{B}_2$ ($\text{M}=\text{Nb}$ 、 Mo 、 Cr) 的晶体结构模型^[18]

Fig. 2 Crystal structure model of high-entropy $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{M}_{0.2})\text{B}_2$ ($\text{M}=\text{Nb}$ 、 Mo 、 Cr)^[18]

同时,对材料硬度进行评估,计算结果表明,含 Nb 高熵二硼化物具有比 Mo 和 Cr 更强的原子间相互作用和更高的热导率,因为含 Nb 元素的高熵二硼化物中共价键更强,这对高稳定性也起着至关重要的作用,也间接解释了含 Nb 的高熵二硼化物高硬度的原因。由此也看出,元素本征性质对高熵硼化物形成和理化性质之间具有很高的影响。通过

理论计算构建组元间的相容性,组织结构性能以及单相形成能力之间的关系对进一步优化和设计具有优异力学性能的新型高熵硼化物具有非常高的参考价值。

此外,Zhou 等^[46]在金属间化合物的合成研究中指出:价电子浓度(VEC)对于高熵合金及其晶体结构有强烈影响,当 $\text{VEC}<6.5$ 时倾向于获得 BCC 结构高熵合金;当 $\text{VEC}>6.5$ 时则倾向于获得 FCC 结构,这对于高熵硼化物陶瓷评判标准的构建具有一定启发。为探索已经发现的一系列判据对单相固溶体硼化物形成的影响,Wen 等^[47]通过机器学习结合第一性原理计算和实验合成结果,评估了晶格尺寸差异因子(δ)、价电子密度、混合焓($\Delta H_{\text{mix}}^{\text{OK}}$)、掺杂条件 φ 晶格参数较小的金属二硼化物摩尔分数大于 0.5,则 $\varphi=0$;否则, $\varphi=1$)对二元二硼化物固溶体形成能力的影响,结果发现:影响程度 $\delta>\Delta H_{\text{mix}}^{\text{OK}}>\varphi>\text{VEC}$ 。

尽管计算机的应用极大减少了实验工作量、提高了实验效率,并辅助理解相关性能,但基于密度泛函理论的计算是建立在合理晶体结构模型之上,由于完全无序的结构需要足够大的超晶胞和足够多的原子数,以包括晶格畸变、空位、位错等缺陷的影响,并消除周期性误差等,这不仅显著增加理论计算的计算量和计算难度,也对建模提出更高的要求^[42]。因此,关于高熵硼化物陶瓷电子结构等计算研究还有较大的发展空间。

2 高熵硼化物的制备

2.1 高熵硼化物粉体的合成

2016 年,Gild 等^[17]结合高能球磨制备了 $(\text{Ti}$ 、 Zr 、 Hf 、 Nb 、 $\text{Ta})\text{B}_2$ 等 7 种高熵二硼化物。然而,粉体因高能球磨导致比表面积增加而被氧化,并且受到研磨介质(如 WC 硬质合金磨球)的污染,制备的高熵二硼化物致密度仅有约 92%。可见,高品质的高熵硼化物粉体不仅有助于陶瓷的致密化,而且对于各类硬质材料制备的研究和应用都具有很高的潜在价值。但目前为止,非氧化物高熵陶瓷的研究主要集中于块体的研究上,关于高熵硼化物粉体制备研究还不充分。

表 1 总结了高熵二硼化物粉体的制备方法。由表 1 可以看出,合成高熵硼化物粉体主要方法包括热还原法、自蔓延高温合成法和低温熔盐法。

2.1.1 热还原合成法

热还原法是硼化物粉体制备最常见的方法,将金属氧化物和单质硼、碳化硼

等作为原料,可有效降低烧结温度,制备出颗粒细小的粉体,对高熵硼化物粉体的制备也具有良好效果。Zhang 等^[38]采用硼热/碳热还原法原位合成了 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 、 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}_2$ 和 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}_2$ 等 3 种多组元硼化物固溶体粉体,粉体粒径约为 0.2~0.4 μm ,但是粉体中含有较高含量的氧化物相。同一时期,Gu 等^[48]、Shen 等^[49]、Liu 等^[50]通过硼热/碳热还原反应制备出多种高纯超细的高熵硼化物粉体,如表 1 所示;而反应原料的粒度大小能影响

产物的粒径,经过高能球磨细化反应原料后,有效增大了颗粒比表面积和表面能,有助于降低反应温度,获得细颗粒的高熵粉体,这在 Feng 等的报道^[51]中已经证实,报道中利用高能球磨和硼/碳热反应经过两步法在 1 650 $^{\circ}\text{C}$ 和 2 000 $^{\circ}\text{C}$ 温度下合成出单相、细晶(430 nm)的二硼化物高熵陶瓷粉末 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$,如图 3 所示,检测结果指出:其碳和氧含量均低至 0.3%(质量分数),该方法有效提高了高熵硼化物粉体的纯度。

表 1 高熵硼化物粉体的合成方法研究进展

Table 1 Research progress on synthesis methods of high-entropy boride powders

Method	Raw materials	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Particle size/ μm	Purity/%	Reference
Self-propagating high-temperature synthesis	Metals + B		~1.94	96	[19]
Borothermal reduction	Metal oxides + B	1 600	0.27–0.54	89.9–97.3	[52]
Borothermal reduction	Metal oxides + B	1 700	~0.30	100	[53]
Boro/carbothermal reduction	Metal oxides + B_4C + C	1 600	0.20–0.40		[38]
Boro/carbothermal reduction	Metal oxides + B_4C + C	1 600–1 800	~0.26	~99.5	[50]
Boro/carbothermal reduction	Metal oxides + B_4C	1 300–1 800	0.35–0.63	92.3–99.5	[48]
Boro/carbothermal reduction	Metal oxides + B_4C	1 600	1.40	~99.3	[49]
Boro/carbothermal reduction	Metal oxides + B + C	1 650–1 900	~0.30		[54–55]
Boro/carbothermal reduction	Metal oxides + B_4C + C	1 800	0.16		[56]
Low temperature molten salt method	Metal oxides + B + KCl	1 150	0.10–0.20(axial), 0.02–0.03(radial)		[57]
Low temperature molten salt method	Metal oxides + B_2O_3 + Mg + MgCl	1 000	0.028–0.056	94–96	[58]

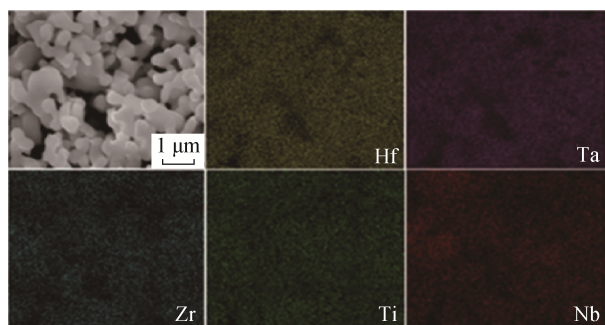


图3 2 000 $^{\circ}\text{C}$ 制备的高熵 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$ 粉体的元素分布^[51]
Fig. 3 Maps of high-entropy $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$ prepared at 2 000 $^{\circ}\text{C}$ ^[51]

同样地,粒径仅为 310 nm 的 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 粉体在 1 700 $^{\circ}\text{C}$ 也被成功合成^[53]。但在获得细晶粉体的同时,也常发现氧化物残余或者二元固溶体的形成。Zhang 等^[52]采用硼/碳热还原法制备的亚微米多组元二硼化物固溶体中,如 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})\text{B}_2$ 等,通过 XRD 发现了 HfO_2 和 $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$ 等氧化物杂质以及 CrB 的衍射峰,而且主要的衍射峰呈现出 2 个同晶型的硼化物共存现象,说明硼碳热反应

在制备高熵硼化物粉体时仍有不足。尽管如此,硼热/碳热还原反应制备高熵粉体的方法仍然具有一定的可行性。

2.1.2 自蔓延高温合成法 自蔓延高温合成法(SHS)是一种利用反应物之间高化学反应热、实现自加热和自传导来合成粉体的一种技术,因为过程简单而被普遍应用于硼化物等陶瓷粉体的制备。如 Tallarita 等报道了^[19]以金属单质粉体和无定型硼粉为起始原料,经过球磨混合和 SHS 合成了多组元金属硼化物固溶体粉体,尽管获得的粉体含有未固溶的二元硼化物,转换率也只有 96%,但这仍然为高熵粉体的合成提供了借鉴。

2.1.3 低温熔盐法 从文献报道结果可以看出,高熵硼化物的粉体合成均需较高的反应温度($\geq 1\,600\,^{\circ}\text{C}$)。不仅造成能源的额外浪费,而且较高温度下往往因为难以避免液相 B_2O_3 以及更加剧烈的材料输运导致粉体颗粒长大^[51]。因此,研究人员在积极地寻找节能环保且细化粉体粒径的高熵粉体制备方法,其中,低温熔盐法取得了较多成果。熔

盐法通常采用一种或数种低熔点的盐类作为反应介质,反应物在熔盐中有一定的溶解度,使得反应在原子级别进行,利用熔融盐的液相环境,极大地促进了原子扩散,加速反应进行,反应结束后,采用合适的溶剂将盐类溶解,经过滤洗涤后即可得到合成产物。

Ye 等^[58]通过低温熔盐法在 1 000 °C 成功合出 $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{B}_2$ 、 $(\text{Ti}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{B}_2$ 、 $(\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{B}_2$ 和 $(\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Cr}_{0.25})\text{B}_2$ 等 4 种高熵硼化物粉体,粉体粒径为 28~56 nm(见表 1)。Liu 等^[57]采用熔融盐法成功在 1 150 °C 合成出 $(\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{B}_2$ 纳米花状粉体(直径为 20~30 nm、长度为 100~200 nm),其成分从纳米尺度到微尺度都具有高度的均匀性。

自蔓延合成法利用反应物自燃烧过程的放热量来维持反应,节约能源,并且工艺相对简单,但反应过程难以控制,往往伴随有副反应而使粉体产物中掺入副产物。硼碳热还原制备高熵粉体已得到成功,但对部分成分的高熵硼化物粉体合成可能并不适用。添加合适的熔盐、利用其液相环境,有助加速反应过程、降低反应温度、获得高品质的粉体。到目前为止,这些方法是高熵硼化物粉体制备的较好选择,但是制备粉体往往受到各种条件限制,高熵硼化物粉体的制备仍然需要进一步研究。

2.2 高熵硼化物陶瓷的制备

硼化物陶瓷的纯度、相对密度与其力学和抗氧化等性能有着密不可分的关系,然而硼化物一般都含有较强的共价键,具有较高的熔点和低的自扩散系数^[59]以及容易在颗粒表面形成含氧化物杂质,这些都制约高熵硼化陶瓷致密化以及成分均匀性。因此,研究人员都在试图优化制备工艺,以期达到完全致密和促进固溶,从而获得更好力学性能的高熵陶瓷。

2.2.1 原料及制备工艺调控 为了得到高质量的高熵陶瓷,最早报道的高熵硼化物陶瓷是以商业购买的高纯二硼化物粉体(如 ZrB_2 、 HfB_2 等)作为起始原料,经过高能球磨,利用 SPS 等工艺的固溶反应制备而成;然而球磨介质容易对原料粉体造成污染及增加氧含量,导致相对密度较低,元素固溶不充分而产生偏析。如 Gild 等^[17]制备了 6 种高熵二硼化物陶瓷,结果发现,相对密度仅约为 92%,且有 $(\text{Ti}_{1.6}\text{W}_{2.4})\text{B}_4$ 相出现。而 Failla 等^[37]通过电弧熔炼方法将预制的高熵粉体制备成块体

陶瓷,发现高熔点的 HfB_2 、 ZrB_2 、 TiB_2 、 TaB_2 等在样品最外层首先形成晶核,在沿逆温度梯度的方向,晶核长大形成柱状晶,并在样品中心部分形成结晶核,随后在材料最内层等轴晶粒生长形成等摩尔比的固溶体;而低熔点的铬元素主要在样品外围晶界处析出,因此造成个别元素的偏析现象(如图 4)。

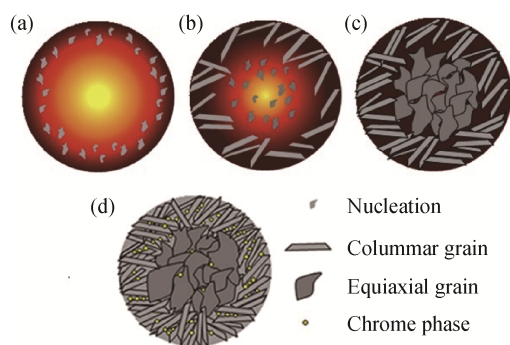
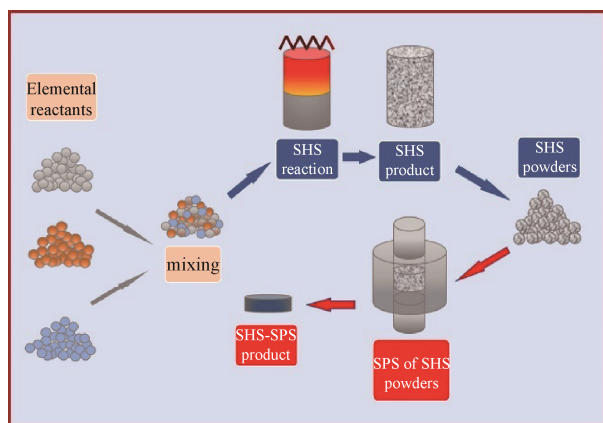


图 4 固溶机制^[37]: (a)高熔点元素 Hf 等(HfB_2 、 ZrB_2 、 TiB_2 、 TaB_2)在样品最外层首先形成晶核;(b)沿逆温度梯度的方向,晶核长大形成柱状晶,并在样品中心部分形成结晶核;(c)在材料最内层等轴晶粒生长形成等摩尔比的固溶体;(d)铬元素主要在样本外围的晶界处析出

Fig. 4 Mechanism of solid solution^[37]: (a) High melting point elements Hf etc. (HfB_2 , ZrB_2 , TiB_2 , TaB_2) form crystal nuclei in the outermost layer of the sample firstly; (b) Along the direction of the inverse temperature gradient, the crystal nuclei grow into columnar crystals and form crystal nuclei in the central part of the sample; (c) Equiaxed grains grow in the innermost layer of the material to form an equimolar ratio solid solution; (d) Chromium is mainly precipitated at grain boundaries outside the samples

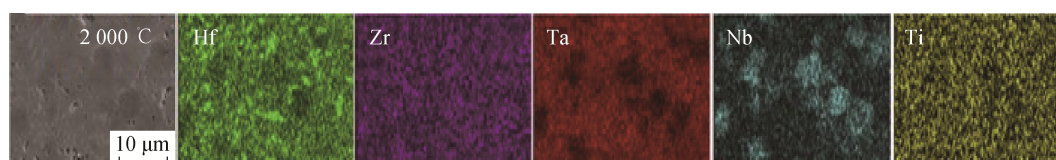
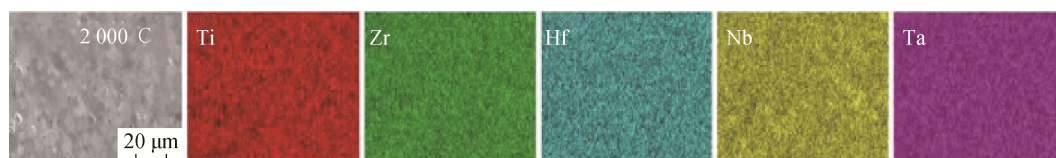
将高熵粉体经过放电等离子体烧结可获得纯度更高的高熵陶瓷,因为升高温度和施加压力可进一步促进原子固溶,大大降低了对粉体纯度的要求。如 Tallarita 等^[19]采用 SHS 方法合成含有二元硼化物固溶体的粉体(过程如图 5),将粉体经过 SPS 制备的高熵 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}_2$ 陶瓷块体,成分单一均匀,未检测出氧杂质和二元固溶体,然而所得到的块体致密度也仅为 92.5%,相比采用单组元二硼化物为原料制备的高熵陶瓷并无明显提高,这主要是因为粉体粒径较大(约为 1.9 μm),但这个结果为得到高纯度高熵陶瓷块体提供了新思路。采用同样的方法,将含有 CrB 和部分氧化物杂质的多组元金属硼化物固溶体粉体经过再次经过 SPS (2 000 °C 和 30 MPa 条件下保温 10 min)烧结后,CrB 被成功固溶^[52]。

图 5 用于制造高熵陶瓷的加工路线的示意图^[19]Fig. 5 Schematic representation of the processing route adopted for the fabrication of high-entropy ceramics^[19]

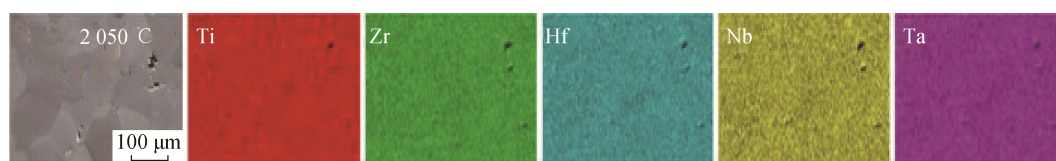
借鉴 ZrB_2 , HfB_2 的致密化方法, 细化粉体粒径、提高粉体烧结活性, 有助于促进陶瓷的致密化, 如 Zhang 等^[52]以超细五元二硼化物固溶体粉体($0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$)为原料, 在 $2000\ ^\circ\text{C}$ 放电等离子体烧结 10 min 后得到致密的高熵硼化物陶瓷($95.0\%\sim 97.7\%$)。与采用单质硼的硼热还原相比,

碳与 B_4C 组合是更有效的还原剂^[60], 适量的残余碳和 B_4C 有助于烧结过程中氧杂质的去除, 进一步提高粉体的烧结性能并促进原子固溶^[61]。如 Gild 等^[62]通过优化硼/碳热还原法中 B_4C 的用量, 烧结出致密的 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$ 高熵硼化物陶瓷($>99\%$)。硼/碳热反应也被用于制备多孔陶瓷材料, Chen 等^[63]采用硼/碳热反应烧结, 成功合成出气孔率高达 75.67% 的低热导高熵 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 高熵陶瓷。文献[35]采用硼/碳热反应和硼热反应分别制备出气孔率高达 64.35% 和 70.92% 的高熵六硼化物陶瓷 $(\text{Y}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_6$ 。

同 SHS 与固溶反应相比, 由于硼/碳热还原法得到的高熵硼化物陶瓷粉体粒径小($0.2\sim 0.4\ \mu\text{m}$), 高熵硼化物陶瓷致密度达到 $96.3\%\sim 98.5\%$, 形貌如图 6 所示。由图 6b~图 6d 所展示的样品气孔较图 6b 少, 致密度明显提高; 然而图 6a 由于固溶体粉体原料含有较高含量的氧化物相, 因此阻碍了原子的固溶, 造成明显的元素团聚。

(a) High-entropy ceramics were prepared by solution reaction, in which raw materials such as HfB_2 were ~ 325 mesh^[17](b) High-entropy ceramics were prepared by SPS using high-entropy powder prepared by boro/carbothermal reduction^[38]

(c) High-entropy ceramics were prepared by SPS using high-entropy powder prepared by boro/carbothermal reduction

(d) High-entropy ceramics were prepared by SPS using high-entropy powder prepared by boro/carbothermal reduction^[48]图 6 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 陶瓷的 SEM 照片及对应的 EDS 元素分布图Fig. 6 SEM and the corresponding EDS elemental maps of the sintered $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$

2.2.2 新型烧结方法 除了放电等离子体烧结,研究者也采用其他新型烧结方法制备高熵硼化物陶瓷,主要有反应烧结^[31, 64]、高压烧结^[65]、振荡压力烧结^[66]和电弧熔炼^[37]。

反应烧结可有效制备不能通过固溶反应制备的高熵硼化物陶瓷。采用该方法, Zhao 等^[31]利用金属粉和硼粉首次成功制备出相对密度为 97% 的 $(\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{B}$ 高熵陶瓷,极大简化了制备过程。随后, $(\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{B}$ ^[67]、 $(\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})_3\text{B}_4$ ^[44]、 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$ ^[68] 也被成功制备。研究发现,低稳定性的正交结构 WB、MoB 在高熵一硼化物中以稳定的正交结构存在,但是高活性的金属单质容易与石墨模具发生反应而掺入碳化物杂质,这个现象在目前的高熵一硼化物报道中已有发现。此外,细颗粒金属粉体在使用过程中需确保安全。

与普通常压烧结工艺不同,在高压烧结过程中,除了粉体的表面自由能为烧结驱动力外,外加压力可以提供额外的烧结驱动力,因此,可以降低烧结温度、缩短烧结时间。Ma 等^[65]首次采用高压烧结技术,用颗粒尺寸为 260 nm 的 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 粉在 1 700 °C 和 4 GPa 的条件下成功制备出致密(97.2%) 的 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 高熵硼化物陶瓷,且由于烧结温度低, $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 高熵硼化物陶瓷的晶粒细小(684 nm)。此外, Li 等^[66]采用振荡热压烧结方法,利用高频率的振荡压力制备出相对密度为 96.6% 的单一结构 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}_2$ 高熵二硼化物陶瓷,振荡压力烧结有利于促进晶界滑动、晶粒重排和孔隙去除。

电弧熔炼也被用于获得高质量的陶瓷样品,利用电能可在电极与电极或电极与待熔炼材料之间产生电弧,使待烧样品快速升温,避免杂质引入。如 Failla 等^[37]采用电弧熔炼法,以 HfB_2 、 ZrB_2 、 TiB_2 、 TaB_2 和 CrB_2 为原料,制备出 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{B}_2$ 、 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Cr})\text{B}_2$ 、 $(\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{Cr})\text{B}_2$ 、 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ta}, \text{Cr})\text{B}_2$ 高熵硼化物陶瓷,然而如前所述,由于熔点的差异而造成成分偏析。

2.2.3 引入第二相促进烧结 在高熵硼化物陶瓷中引入烧结助剂或 SiC 相也可以改善其烧结性能。Gild 等^[69]采用反应闪烧方法,通过添加 3% 的碳促进高熵硼化物相的形成和均匀化。其在 1 600 °C 烧结 2 min 制备出单相均质致密的 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$ 高熵陶瓷,致密度>99%,实现了高熵硼化物陶瓷的低温致密化。但是,由于原料粉体粒径大,导致

烧结出的高熵陶瓷晶粒尺寸大于 11 μm ,并影响其性能^[69]。Barbarossa 等^[70]指出:在采用 SHS 法制备的粉体中加入 0.5%~1.0% 石墨可以有效去除杂质,提高 $(\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo})\text{B}_2$ 高熵硼化物陶瓷的致密度(从 92.5% 提高到 97.0%)。此外,研究者借鉴 SiC 在 ZrB_2 和 HfB_2 系统中促进烧结的作用^[71],将 SiC 添加到高熵陶瓷系统^[49, 72–74]。Shen 等^[49]利用 SiC 作为添加剂成功烧制出高熵 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ -SiC 复合陶瓷。结果表明, SiC 可以促进高熵陶瓷的烧结致密化,并抑制高熵硼化物相的晶粒生长,同时也提高材料的硬度和断裂韧性。Lu 等^[75]在研究中也发现类似现象,由于高熵硼化物陶瓷晶粒的细化,因此在其硬度、弹性模量、强度和韧性方面均有明显改善。

通过对比分析,固溶反应获取块体陶瓷是最简单的制备方法,但是反应温度相对较高且易出现元素偏聚。热还原方法可有效降低制备温度,但结果中也可能有残余氧化物相。反应烧结法适合单组元材料不稳定高熵硼化物陶瓷的制备,然而金属单质活性较高,对合成环境要求也较高。采用两步法获取高熵硼化物陶瓷块体,极大地降低了对初步粉体合成要求,并且有利于提高陶瓷的纯度。此外,高压烧结、振荡压力烧结等新型烧结方法的应用极大提高了材料相对密度。第二相添加可有效细化晶粒,促进致密化,但降低了高熵陶瓷纯度,尽管如此,仍未实现完全致密。目前,这些方法均为高熵硼化物陶瓷制备的有效方法,但材料制备往往受到各种条件限制,仍然需要进一步研究,因此,优化制备工艺、开发高质量的高熵硼化物陶瓷仍然是目前的研究重点。

3 高熵硼化物陶瓷的性能

目前,有关高熵硼化物陶瓷的性能研究主要集中在力学性能、热学性能等,以高熵二硼化物陶瓷为主要研究对象,对其相对密度、晶粒尺寸、第二相以及元素偏聚等对高熵硼化物硬度等力学性能的影响进行了分析。

3.1 高熵硼化物的力学性能

尽管高熵硼化物陶瓷的相关研究已经取得空前进步,但仍然处于初级阶段,而目前对于高熵硼化物陶瓷的研究主要以高熵二硼化物陶瓷为主,大多研究集中在力学性能,如硬度、强度等,尤其是关于高熵硼化物陶瓷的硬度研究。表 2 为部分高熵硼化物陶瓷材料的力学性能。

表 2 高熵硼化物陶瓷的制备条件及力学性能
Table 2 Preparation conditions and mechanical properties of high-entropy boride ceramics

Component	Sintering temperature / °C	Relative density/%	Grain size/ μm	Young modulus/ GPa	Fracture Toughness/ (MPa·m ^{1/2})	Vickers Hardness/GPa	Reference
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2})B ₂	2 000	92.4				(17.5±1.2) (H _V 0.2)	[17]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2})B ₂	2 000	94.4	(6.67±1.20)	500	(2.83±0.15) ^b	(25.61±0.83) (H _V 0.2)	[48]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2})B ₂	2 050	97.9	(41.2±8.1)	527		(26.82±1.77) (H _V 0.2)	[48]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2})B ₂	2 000	96.3			(4.06±0.35) ^a	(21.7±1.1) (H _V 0.2)	[38]
(Ti _{0.237} 5Zr _{0.237} 5Hf _{0.237} 5Nb _{0.05} Ta _{0.237} 5)B ₂		99.8	5.6			23.1 (H _V 0.2)	[76]
(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B ₂	2 000	98.9	(2.3±1.2)			(25.4±0.5) (H _V 0.2)	[77]
(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B ₂	2 100	99.7	(4.7±1.8)			(25.2±0.6) (H _V 0.2)	[77]
(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B ₂	2 200	99.9	(29.6±11.7)			(24.3±0.5) (H _V 0.2)	[77]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Ta _{0.2} Mo _{0.2})B ₂	2 000	92.4				(19.1±1.8) (H _V 0.2)	[17]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Ta _{0.2} Mo _{0.2})B ₂		99.9	6.8			24.9 (H _V 0.2)	[62]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Mo _{0.2})B ₂	2 000	92.3				(21.9±1.7) (H _V 0.2)	[17]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Mo _{0.2})B ₂	2 000	97.7				(26.3±0.7) (H _V 0.2)	[52]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Mo _{0.2})B ₂	2 000	98.1			(3.64±0.36) ^a	(26.3±1.8) (H _V 0.2)	[38]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Ta _{0.2} Cr _{0.2})B ₂	2 000	92.2				(19.9±2.6) (H _V 0.2)	[17]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Ta _{0.2} Cr _{0.2})B ₂	2 000	99.2				(28.3±1.6) (H _V 0.2)	[52]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Ta _{0.2} Cr _{0.2})B ₂	2 000	99.1			SS: (3.56±0.32) ^a TS: (4.63±0.19) ^a	SS: (29.3±0.9) (H _V 0.2) TS: (30.2±1.0) (H _V 0.2)	[78]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2} Mo _{0.2})B ₂	2 000	92.1				(23.7±1.7) (H _V 0.2)	[17]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Mo _{0.2} W _{0.2})B ₂			4.3			29.4 (H _V 0.2)	[62]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Mo _{0.2} W _{0.2})B ₂			3.1			27.7 (H _V 0.2)	[79]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Mo _{0.2} W _{0.2})B ₂	2 000	97.5	14.7			26.0 (H _V 0.2)	[68]
(Ti _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2} Mo _{0.2})B ₂	2 000	98.5			(4.47±0.40) ^a	(27.0±0.4) (H _V 0.2)	[38]
(Ti _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2} Mo _{0.2})B ₂	2 000	95.0				(25.9±1.1) (H _V 0.2)	[52]
(Ti _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2} Mo _{0.2})B ₂	2 000	92.2				(22.5±1.7) (H _V 0.2)	[17]
(Ti _{0.2} Ta _{0.2} Cr _{0.2} Mo _{0.2} W _{0.2})B ₂	2 000	95.5	13.7			23.7 (H _V 0.2)	[68]
(Zr _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2} Mo _{0.2})B ₂	1 900	96.6				(24.0±1.0) (H _V 0.2)	[66]
(Zr _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2} W _{0.2})B ₂	2 000	98.1	14.8			26.7 (H _V 0.2)	[68]
(Ta _{0.2} Cr _{0.2} Mo _{0.2} W _{0.2} Ni _{0.2})B	2 000	97.8				(48.51±4.07) (H _V 0.05)	[31]
(Y _{0.23} Nd _{0.21} Sm _{0.20} Gd _{0.18} Yb _{0.18})B ₆	1 700	99.0	(4.72±2.87)	(197.0±12.3)		(17.1 ± 1.2) (H _V 1)	[34]
(Y _{0.19} La _{0.19} Pr _{0.22} Dy _{0.19} Yb _{0.21})B ₆	1 700	98.6	(4.12±2.48)	(222.3±10.0)		(16.8±1.1) (H _V 1)	[34]
(La _{0.19} Nd _{0.21} Sm _{0.23} Gd _{0.19} Yb _{0.18})B ₆	1 700	99.2	(4.22±2.10)	(212.8±8.1)		(17.6±1.2) (H _V 1)	[34]
(Y _{0.22} La _{0.20} Nd _{0.19} Sm _{0.22} Gd _{0.17})B ₆	1 700	99.2	(4.62±2.50)	(216.6±7.2)		(17.0±1.4) (H _V 1)	[34]
(Y _{0.21} La _{0.17} Nd _{0.18} Sm _{0.21} Tb _{0.23})B ₆	1 700	98.5	(5.05±2.83)	(246.7±9.2)		(16.8±0.70) (H _V 1)	[34]
(La _{0.18} Pr _{0.21} Nd _{0.19} Sm _{0.21} Tb _{0.21})B ₆	1 700	99.0	(3.48±2.56)	(190.1±7.3)		(17.6 ± 0.80) (H _V 1)	[34]
CrB ₂	1 800	94.8				(14.5±0.7) (H _V 0.2)	[17]
NbB ₂	1 900	97.7		(539±8)	(4.0±0.6) ^b	(20.25±1.69) (H _V 0.1)	[80]
TaB ₂	2 000	94.8			(5.61±0.17) ^b	(17.5±0.8) (H _V 0.2)	[81]
HfB ₂	2 000	95.6		(623±76)	(4.07±0.17) ^a	(17.8±0.5) (H _V 5)	[82]
ZrB ₂	2 200	99.8		489	(3.5±0.3) ^c	(15.3±1.3) (H _V 1)	[83]
TiB ₂	1 800	96.1			(4.64±0.45) ^b	(28.6±0.53) (H _V 5)	[84]

^a: Evans indentation method^[85]; ^b: Anstis methodology^[86]; ^c: Four-point bending.

3.1.1 硬度 高熵陶瓷材料的理论硬度应该为各组分单相材料根据混合规则的计算值, 但实际结果往往高于混合规则的硬度值, 这种现象在高熵硼化物陶瓷中普遍存在, 如 Gild 等^[17]在 2 000 °C 条件下

制备的(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2})B₂等 6 种高相对密度的高熵硼化物陶瓷块体, 直观显示出高熵陶瓷的硬度普遍高于混合规则计算的结果(见图 7), 揭示了高熵硬化作用。而影响高熵硼化物硬度的因素众多,

其组织微观结构的影响较大,如致密度、晶粒尺寸、晶粒取向、位错钉扎等。

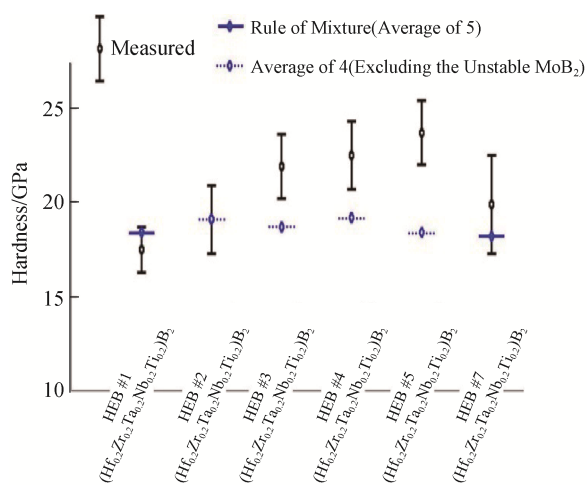


图7 6种单相高熵二硼化物的测试硬度^[17]

Fig. 7 Measured hardness of six single-phase high-entropy diborides^[17]

与传统二硼化物相似,高熵二硼化物的 Vickers 硬度与其相对密度呈正相关关系,如图 8 所示,随着相对密度从约 92.5%逐步提高,(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B₂、(Ti_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2})B₂ 以及(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Mo_{0.2})B₂ 3 种高熵二硼化物的硬度均有较大幅度提高。此外,晶粒大小对高熵陶瓷硬度也有较大影响,如随着 Nb 含量的增加,(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂ 高熵硼化物陶瓷的晶粒尺寸减小(从 13.9 μm 减小至 5.2 μm),硬度提高(从 23.7 GPa 提高到 25.3 GPa)^[76]。这是因为 Nb 的富集产生第二相硼化物,有效阻碍晶粒长大,而细小晶粒具有更大的晶界体积,所以具有更高的压痕抗裂性。研究也发现,与相同工艺制备的无 W/Mo 的体系相比(如(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B₂),在高熵陶瓷中固溶较软的 WB₂或 MoB₂组分,如(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2})B₂、(Ti_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B₂、(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}W_{0.2})B₂

和(Zr_{0.225}Hf_{0.225}Ta_{0.225}Mo_{0.225}W_{0.1})B₂ 的硬度更高(20.9~27.5 GPa)^[68]。深入研究发现,W 和 W—Mo 在高熵陶瓷晶界出现偏析(或共偏析)和沉淀^[64],而偏析和共格析出导致含有 W 和 W—Mo 高熵硼化物陶瓷硬度显著提高。表明可以通过调控晶界,进一步提高高熵硼化物陶瓷的性能。

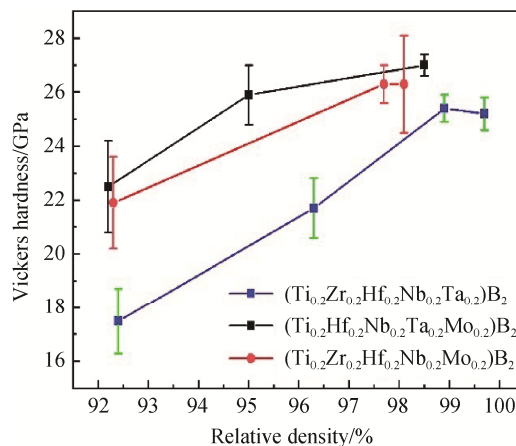


图8 高熵二硼化物 Vickers 硬度与相对密度关系曲线^[17, 38, 52]

Fig. 8 Relationship between vickers hardness and relative density of high-entropy diborides^[17, 38, 52]

除了提高相对密度,引入元素偏析调控晶界,细化晶粒等方法外,高熵一硼化物研究发现,位错钉扎也可有效提高陶瓷硬度。一硼化物因其独特的结构,曾被 Kaner 等^[87]预言具有超硬特性,然而正交一硼化物的(020)晶面表现出金属性,是主要的滑移面,是弱化材料硬度的关键。因此,利用固溶效应来阻止晶面滑移,将有助于硬度的提高。2020 年,Zhao 等^[31]首次成功制备出超硬的(Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2}Ni_{0.2})B 高熵一硼化物陶瓷,其具有较高的相对密度(97.9%)和组织均匀性,如图 9 所示。借助固溶效应对位错的强力钉扎,与过渡金属较高的价电子密度共同作用,实现了超硬低硼化物的制备,其硬度高达(48.51 ± 4.07) GPa (*H*_v0.05)。对于一硼化

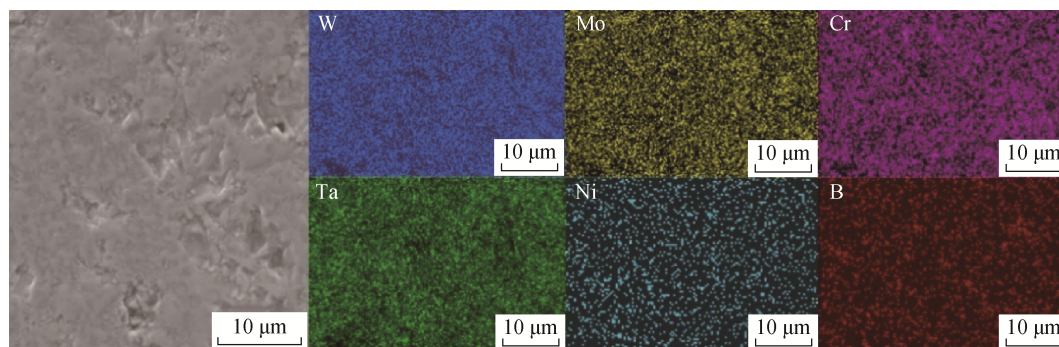


图9 (Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2}Ni)B 样品的 EDS 面扫描分布图^[31]

Fig. 9 EDS maps of (Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2}Ni)B sample^[31]

物高熵陶瓷具有高硬度的研究, 很快也被 Qin 等^[67]所证实。另外, 其他晶体结构类型的高熵硼化物材料也均有研究报道。如 $(V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2})_3B_4$ 和 $(V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}W_{0.2})_3B_4$ 相对密度约为 98.7%, 然而硬度也仅仅达到了约 (18.6 ± 1.2) GPa 和 (19.8 ± 0.9) GPa, 远远低于高熵一硼化物陶瓷的硬度, 如表 2 所示, 这是由其双层硼链和双金属原子层结构以及高熵硼化物中存在的约 4.0%~5.2%的第二相 M_5B_6 共同决定^[44]。同样地, 高熵六硼化物 $(Y_{0.23}Nd_{0.21}Sm_{0.20}Gd_{0.18}Yb_{0.18})B_6$ 等硬度也仅仅为 17 GPa 左右^[34]。

3.1.2 断裂韧性 相比简单的二硼化物, 如 ZrB_2 、 HfB_2 等, 尽管测试方法不同在一定程度上能够影响断裂韧性结果, 单一高熵二硼化物陶瓷的断裂韧性仍未有明显提高, 如表 2 所示。Zhang 等^[38]制备的 $(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B_2$ 高熵硼化物陶瓷的相对密度为 96.3%, 韧性 $4.06 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。Gu 等^[48]制备相对密度 94.4% 的相同组分的高熵陶瓷的断裂韧性只有 $2.83 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。这均与相同测试方法的单一组元硼化物陶瓷相当。所以, 高熵硼化物陶瓷的脆性将可能从调控其微观结构、引入第二相等方式上得到有效改善。

文献[88–89]报道, 在单一组元硼化物中可以通过调控材料的微观结构提高其力学性能。二硼化物具有六方结构, 存在各向异性, 可以通过晶粒定向生长来制备组织化的硼化物陶瓷, 改善其力学性能。Zhang 等^[78]通过在高熵硼化物陶瓷中引入低熔点的含 Cr 硼化物, 采用硼热/碳热还原法和 SPS 烧结制备了组织化 $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2})B_2$ 高熵硼化物陶瓷, 在样品上表面(TS)(平行于压力方向 PD)的组织化程度 $f(001)=0.56$ 。

图 10 为材料的 EBSD 微观结构。由图 10 可见, 在 TS 面的大多数晶粒的 $\langle 0001 \rangle$ c 轴平行于加压方向。由于 $(Ti, Zr, Hf, Ta, Cr)B_2$ 高熵陶瓷具有组织化的组织结构, 因此, 其断裂韧性较高[TS 面为 $(4.63 \pm 0.19) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, SS 面为 $(3.56 \pm 0.32) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$]。为提高高熵硼化物陶瓷的断裂韧性, Ma 等^[65]采用高压烧结技术成功制备出超细晶(684 nm)的 $(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B_2$ 高熵硼化物陶瓷。由于细晶强化机制和微裂纹挠曲增韧机制, 其断裂韧性提高到 $5.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

引入第二相可以改善高熵陶瓷的断裂韧性。研究者借鉴 SiC 在 ZrB_2 和 HfB_2 系统中起到的降低烧结温度、抑制晶粒生长、提高力学性能和抗氧化性能的作用^[90–91], 将 SiC 添加到高熵陶瓷系统^[49, 72–74]。由于裂纹偏转、裂纹桥接等增韧机理,

$(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ -SiC 相比相同制备条件和测试方法的 $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ 的断裂韧性提高了约 30%^[49]。

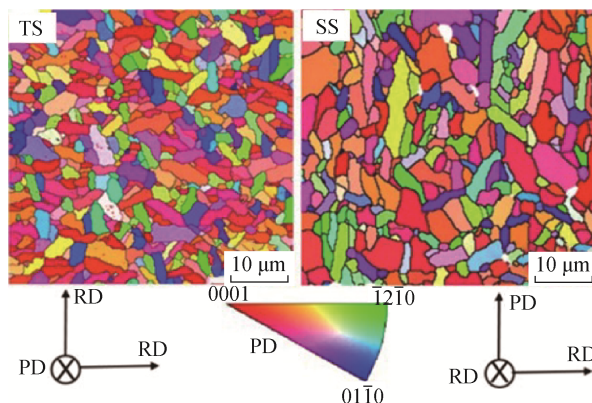


图 10 $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2})B_2$ 的 EBSD 微观结构分析 (TS: SPS 烧结样品的上表面; SS: SPS 烧结样品的侧面)^[78]

Fig. 10 Micro texture analysis of $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2})B_2$ from EBSD (TS: top surface of SPS sample; SS: side surface of SPS sample)^[78]

此外, 研究学者通过在高熵硼化物中引入高熵碳化物, 制备双相高熵陶瓷^[92–93], 提升高熵硼化物的断裂韧性。Luo 等^[93]以金属氧化物、 B_4C 和石墨粉为前驱体, 通过硼热/碳热还原法和 SPS 制备了双相高熵陶瓷, 其平均晶粒尺寸约为 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$, 致密度大于 97%。采用相同的制备和测试方法, 与 $(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B_2$ 相比, $60\%(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B_2$ - $40\%(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C$ 双相高熵陶瓷的断裂韧性得到了一定提高(从 $2.34 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 提高到 $2.72 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)^[93]。

根据分析, 在没有第二相情况下, 晶粒的定向排列和细化有助于提高高熵硼化物陶瓷的韧性。其次, 类似于 ZrB_2 等简单的二硼化物陶瓷增韧, SiC 等第二相的添加有助于细化晶粒, 并有效吸收裂纹偏转的能量, 增韧高熵硼化物陶瓷, 但截至目前, 有关高熵硼化物断裂韧性的研究并不充分, 仍有待进一步研究。

3.2 抗氧化性能

实验证明, 在高熵条件下, 扩散粒子的运动被抑制, 因此高熵陶瓷具有良好的高温稳定性和抗氧化性能。在 Gild 等^[17]制备的 7 种高熵硼化物中, 虽然相对密度均小于 93%, 但抗氧化性能比单组分硼化物(ZrB_2 、 TaB_2 、 NbB_2 、 TiB_2 等)优异。 $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ 和 $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2})B_2$ 样品在 1500°C 氧化实验后仍保持原有形状, 而 TiB_2 样品已经完全粉碎, 如图 11 所示。且含有 MoB_2 的高熵陶瓷, 即使在氧化过程中生成的 MoO_3 具有挥发性, 其

抗氧化性能仍优于许多不会生成挥发性氧化物的硼化物。通过 SHS 和 SPS 两步法在 1 950 °C 制备的 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}_2$ 高熵陶瓷, 虽然其相对密度仅为 92.5%, 但在 1 200 °C 以下的氧化速率较低, 而 TiB_2 和 TaB_2 在较低的氧化温度下 (450~650 °C) 氧化增重明显^[94]。因此, 若高熵硼化物陶瓷的相对密度得到改善, 其抗氧化性能将可能得到进一步提升。对于硼化物陶瓷的抗氧化性能研究仍处于起步阶段, 在高于 1 500 °C 的抗氧

化性能还未有报道, 且其氧化机理还需要深入系统的研究。然而在更高温度时, 熵稳定作用将可能被降低。实验发现, 当温度达到 2 050 °C, $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 晶粒将快速长大^[48], 此外, $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$ 被发现在 2 200 °C 后晶粒粗化严重^[77], 说明在超高温下熵稳定作用被大大削弱, 从而影响材料的各项物理化学性能。因此, 在合适的温度范围内, 高熵硼化物材料的高温抗氧化性能较突出。

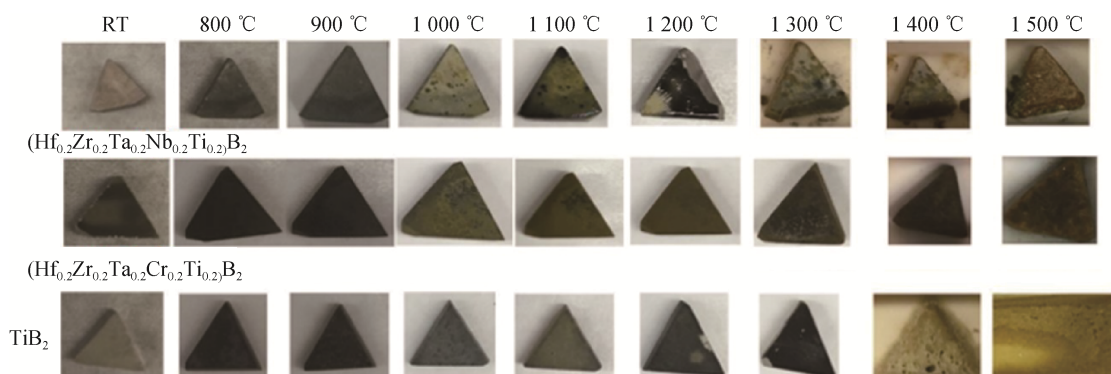


图 11 $(\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti})\text{B}_2$ 、 $(\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Ti})\text{B}_2$ 和 TiB_2 在 800~1 500 °C 条件下连续氧化的外观照片^[17]

Fig. 11 Optical images of the specimen appearance during a sequential oxidation experiments at 800–1 500 °C for $(\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti})\text{B}_2$, $(\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Ti})\text{B}_2$ and TiB_2 ^[17]

3.3 热学性能

除了力学性能, 部分学者开始致力于硼化物的热学性能的研究和调控, 但相关报道非常有限。得益于晶格畸变对声子的高散射作用, 高熵硼化物的热导率明显降低, 如 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}_2$ 在 30 °C 热导率为 $12.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[66], 仅为 ZrB_2 的 10%。而多孔材料相对于致密的硼化物高熵材料, 其热导率将被进一步降低; 气孔率为 75.67%、气孔尺寸为 0.3~1.2 μm 的多孔高熵 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 的室温热导率仅为 $0.51 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[63](见表 3)。

表 3 硼化物高熵陶瓷的热扩散系数(α)和热导率(κ)

Table 3 Thermal diffusivity (α) and thermal conductivity (κ) of boride high-entropy ceramics

Composition	$\alpha/(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$\kappa/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	Reference
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$	0.74	0.51	[63]
$(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}_2$		12.2	[66]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$		24.8 ± 5.1	[62]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}_2$		15.2 ± 3.5	[62]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})\text{B}_2$		12.6 ± 2.5	[62]

3.4 其他性能

类似 CrB 、 FeB 等一硼化物, 高熵一硼化物材料含有独特的金属键和离子键赋予了其较高的电导率^[95–96], 而其较高的反射损耗效能是很有潜力的抗

电磁干扰的材料。高熵硼化物陶瓷材料中的 B—B 共价键赋予的其较好的抗腐蚀能力, 较高的硬度等力学性能则有力保证了其长时间在恶劣环境中服役的能力。研究发现, $\text{HE}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{B}$ 在 18.0~26.5 GHz (K 波段) 的频带上, 总屏蔽效能、反射效能和吸收效能分别达到 23.3、13.9 dB 和 9.4 dB, 其屏蔽性能主要来自于反射的贡献^[30]。

CaB_6 型的(空间群: $Pm\bar{3}m$, 编号 221) YB_6 、 LaB_6 、等稀土六硼化物在高温下具有低功函数和低蒸气压, 因此被广泛研究和应用在电子发射体、热电材料、涂层和超导体等领域。Qin 等^[34]采用金属和硼为原料, 通过反应放电等离子烧结合成了 $(\text{Y}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_6$ 等 6 种 CaB_6 型立方稀土高熵六硼化物, 其相对密度大于 98.5%, 没有检测到氧化物或其他二硼化物杂相。紫外光电子能谱表征表明, 材料的功函数为 3.7~4.0 eV, 明显高于 LaB_6 , 有望应用于热电材料领域。

此外, 高熵稀土六硼化物还具有电磁波吸收性能, 在应对电磁污染等电磁危害方面具有较大潜力。Zhang 等^[36]制备了 $(\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_6$ 等 5 种高熵六硼化物陶瓷。其中, $(\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_6$ 样品具有最佳的电磁波吸收性能、最小反射损耗和有效吸收带宽(EAB)[33.4 dB (2 mm)和 3.9 GHz (1.5 mm)]。

而引入高熵硼酸盐化合物(REBO_3 , $\text{RE}=\text{Ce}$ 、 Y 、 Sm 、 Eu 、 Er 、 Yb)作为中间相会导致更大的介电损耗。且其较低的磁损耗和较差的阻抗匹配会导致电磁波反射损耗能力降低^[52]。因此, Zhang等^[33]进一步设计了5种具有协同介电损耗和磁损耗的高熵六硼化物/四硼化物复合材料, 其中, $(\text{Y}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})\text{B}_6/(\text{Y}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})\text{B}_4$ 和 $(\text{Y}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_6/(\text{Y}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_4$ 表现出良好的电磁波吸收性能, 其最佳最小反射损耗和有效吸收带宽(EAB)分别为-53.3 dB (1.7 mm)、4.2 GHz (1.5 mm)和-43.5 dB (1.3 mm)、4.2 GHz (1.5 mm)。

除此之外, 多孔高熵六硼化物也具有广阔的应用前景。Chen等^[35]通过原位反应/部分烧结制备了孔隙率为70.92%的多孔 $(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{B}_6$ 陶瓷, 气体(空气)渗透率为 $2.73 \times 10^{-11} \text{ m}^2$, 有望成为各种冷却应用的候选多孔介质。

4 总结及展望

从高熵硼化物的理论设计预测, 粉体及陶瓷合成、各项性能等方面进行了综述。使用计算机对材料的预测可有效降低工作强度, 提高研究效率, 完善研究理论。合成超细高纯的高熵硼化物粉体, 促进高熵硼化物陶瓷的烧结致密化, 提高高熵硼化物陶瓷的综合性能。通过改变烧结工艺、调控高熵硼化物陶瓷的组织形貌、添加第二相等方式提高高熵硼化物陶瓷的力学性能, 热学性能等。复杂的结构和巨大的组分调控空间为高熵硼化物的设计提供了丰富机会, 具有不同晶体结构和化学配比的高熵硼化物陶瓷(包括高熵一硼化物、高熵四硼化物与高熵六硼化物)在超硬材料、多孔介质、高性能电磁波吸收材料等应用领域具有较大潜力。

高熵硼化物陶瓷虽然取得了一定的研究成果, 然而基础研究还不充分, 仍有大量研究工作需要开展。高熵硼化物更高价值的研究及应用还处于发展阶段, 就目前高熵硼化物陶瓷材料的研究现状, 主要存在以下问题:

1) 高熵硼化物陶瓷材料的形成机理与成分设计还缺乏足够的理论支撑, 针对高熵硼化物陶瓷的第一性原理的相关计算研究才刚起步, 高熵硼化物陶瓷材料的设计理论, 构建成分设计和性能之间的联系还不清晰, 高通量多元模拟计算还未有效利用。

2) 粉体的合成仍然未取得理想结果, 如转化率较低、氧化物等杂质含量较高, 粉体粒径较大等

仍然制约着高质量高熵硼化物陶瓷的制备。寻找更有效、更节约的粉体制备方法, 通过合成不同尺寸和形貌的高熵粉体, 实现对高熵陶瓷显微结构的调控, 获取更高性能的高熵硼化物陶瓷将是重要的研究内容。

3) 现今的研究仍然集中在以硬度为主的力学性能上, 高熵硼化物陶瓷韧性低的问题仍未得到有效解决。另外, 如稳定性、耐腐蚀性、抗氧化性、电学、热学、声学、磁学等性能及其影响机制, 还未进行全面深入的探索。

4) 尽管高熵硼化物陶瓷具有的高硬度和高抗氧化性能等已经得到普遍论证。然而, 高熵硼化物陶瓷的实际应用还鲜见报道。

通过高熵的设计理念、合理调控组织成分及结构, 有望制备出具有特殊性能的高熵硼化物陶瓷。而有效利用计算机的模拟计算能力, 不断优化设计、完善设计标准、探究材料性能变化机理、构建成分设计与性能之间的关系将是未来研究的重点之一。相信在未来, 随着研究的不断深入, 新的硼化物体系也必将被发现。同时, 伴随着高熵硼化物家族扩展, 全面探究力学、热学、磁学等综合性能, 使高熵硼化物得到高效普遍应用也是值得期待的。

参考文献:

- [1] OSES C, TOHER C, CURTAROLO S. High-entropy ceramics[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5(4): 295–309.
- [2] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Adv Eng Mater*, 2004, 6(5): 299–303.
- [3] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Mater Sci Eng, A*, 2004, 375–377: 213–218.
- [4] HONG W, CHEN F, SHEN Q, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O high-entropy ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 102: 2228–2237.
- [5] CHEN H, XIANG H M, DAI F Z, et al. High entropy $(\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25})_2\text{SiO}_5$ with strong anisotropy in thermal expansion[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 36: 134–139.
- [6] LEE C, SONG G, GAO M C, et al. Lattice distortion in a strong and ductile refractory high-entropy alloy[J]. *Acta Mater*, 2018, 160: 158–172.
- [7] GILD J, SAMIEE M, BRAUN J L, et al. High-entropy fluorite oxides[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(10): 3578–3584.
- [8] CHEN J, ZHOU X Y, WANG W L, et al. A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 760: 15–30.
- [9] KAO Y F, CHEN S K, SHEU J H, et al. Hydrogen storage properties of multi-principal-component $\text{CoFeMnTi}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$ alloys[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(17): 9046–9059.
- [10] NAGASE T, ANADA S, RACK P D, et al. MeV electron-

- irradiation-induced structural change in the bcc phase of Zr–Hf–Nb alloy with an approximately equiatomic ratio[J]. *Intermetallics*, 2013, 38: 70–79.
- [11] ÇINAR E, KOÇYİĞİT S, AYTİMUR A, et al. Synthesis, characterization, and thermoelectric properties of electrospun boron-doped barium-stabilized bismuth-cobalt oxide nanoceramics[J]. *Metall Mater Trans A*, 2014, 45(9): 3929–3937.
- [12] CHARMAN W N, JELLEY J V. A search for pulses of fluorescence produced by supernovae in the upper atmosphere[J]. *J Phys A: General Phys*, 1972, 5(5): 773–780.
- [13] KOZELJ P, VRTNIK S, JELEN A, et al. Discovery of a superconducting high-entropy alloy[J]. *Phys Rev Lett*, 2014, 113(10): 107001.
- [14] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 8485.
- [15] DĄBROWA J, STYGAR M, MIKUŁA A, et al. Synthesis and microstructure of the (Co, Cr, Fe, Mn, Ni)₃O₄ high entropy oxide characterized by spinel structure[J]. *Mater Lett*, 2018, 216: 32–36.
- [16] QIU S H, LI M L, SHAO G, et al. (Ca,Sr,Ba)ZrO₃: A promising entropy-stabilized ceramic for titanium alloys smelting[J]. *J Mater Sci Technol*, 2021, 65: 82–88.
- [17] GILD J, ZHANG Y, HARRINGTON T, et al. High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 37946.
- [18] WANG Y P, GAN G Y, WANG W, et al. Ab initio prediction of mechanical and electronic properties of ultrahigh temperature high-entropy ceramics (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B₂ (M = Nb, Mo, Cr)[J]. *Phys Status Solidi B*, 2018, 255(8): 18000117.
- [19] TALLARITA G, LICHERI R, GARRONI S, et al. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides[J]. *Scripta Mater*, 2019, 158: 100–104.
- [20] ZHOU J Y, ZHANG J Y, ZHANG F, et al. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(17): 22014–22018.
- [21] 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[J]. *Corros Sci*, 2019, 153: 327–332.
- [22] YANG Y, MA L, GAN G Y, et al. Investigation of thermodynamic properties of high entropy (TaNbHfTiZr)C and (TaNbHfTiZr)N[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 788: 1076–1083.
- [23] QIN Y, WANG J C, LIU J X, et al. High-entropy silicide ceramics developed from (TiZrNbMoW)Si₂ formulation doped with aluminum [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(8): 2752–2759.
- [24] WANG H L, LEE S H, KIM H D, et al. Synthesis of ultrafine hafnium diboride powders using solution-based processing and spark plasma sintering[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2014, 11(2): 359–363.
- [25] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Prog Mater Sci*, 2014, 61: 1–93.
- [26] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. *Acta Mater*, 2017, 122: 448–511.
- [27] DARVISH S, GOPALAN S, ZHONG Y. Thermodynamic stability maps for the La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}-CO₂-O₂ system for application in solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2016, 336: 351–359.
- [28] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments[J]. *Scripta Mater*, 2017, 129: 94–99.
- [29] WEINBERGER C R, THOMPSON G B. Review of phase stability in the group IVB and VB transition-metal carbides[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(10): 4401–4424.
- [30] ZHANG H M, ZHAO B, DAI F Z, et al. (Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Mo_{0.2})B: A novel high-entropy monoboride with good electromagnetic interference shielding performance in K-band[J]. *J Mater Sci Technol*, 2021, 77: 58–65.
- [31] ZHAO P B, ZHU J P, ZHANG Y L, et al. A novel high-entropy monoboride (Mo_{0.2}Ta_{0.2}Ni_{0.2}Cr_{0.2}W_{0.2})B with superhardness and low thermal conductivity[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(17): 26626–26631.
- [32] QIN M, YAN Q, WANG H, et al. High-entropy rare earth tetraborides[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(4): 2968–2973.
- [33] ZHANG W, ZHAO B, NI N, et al. High entropy rare earth hexaborides/tetraborides (HE REB₆/HE REB₄) composite powders with enhanced electromagnetic wave absorption performance[J]. *J Mater Sci Technol*, 2021, 87: 155–166.
- [34] QIN M D, YAN Q Z, LIU Y, et al. Bulk high-entropy hexaborides[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(12): 5775–5781.
- [35] CHEN H, ZHAO Z, XIANG H, et al. Effect of reaction routes on the porosity and permeability of porous high entropy (Y_{0.2}Yb_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2})B₆ for transpiration cooling[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 38: 80–85.
- [36] ZHANG W M, ZHAO B, XIANG H M, et al. One-step synthesis and electromagnetic absorption properties of high entropy rare earth hexaborides (HE REB₆) and high entropy rare earth hexaborides/borates (HE REB₆/HE REBO₃) composite powders[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(1): 62–77.
- [37] FAILLA S, GALIZIA P, FU S, et al. Formation of high entropy metal diborides using arc-melting and combinatorial approach to study quinary and quaternary solid solutions[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(3): 588–593.
- [38] ZHANG Y, JIANG Z B, SUN S K, et al. Microstructure and mechanical properties of high-entropy borides derived from boro/carbothermal reduction[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(13): 3920–3924.
- [39] 于多, 殷杰, 张步豪, 等. 碳化物超高温陶瓷材料研究进展[J]. *航空制造技术*, 2019, 62(19): 53–64.
- YU Duo, YIN Jie, ZHANG Buhao, et al. Aeronaut Manuf Technol (in Chinese), 2019, 62(19): 53–64.
- [40] 顾俊峰, 邹冀, 张帆, 等. 高熵陶瓷材料研究进展[J]. *中国材料进展*, 2019, 38(9): 855–865.
- GU Junfeng, ZOU Ji, ZHANG Fan, et al. *Mater China* (in Chinese), 2019, 38(9): 855–865.
- [41] 陈磊, 王恺, 苏文韬, 文张, 等. 过渡金属非氧化物高熵陶瓷的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(7): 748–758.
- CHEN Lei, WANG Kai, SU Wentao, et al. *J Inorg Mater* (in Chinese), 2019, 35(7): 748–758.
- [42] XIANG H M, XING Y, DAI F Z, et al. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(3): 385–441.
- [43] AKRAMI S, EDALATI P, FUJI M, et al. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications[J]. *Mater Sci Eng R Rep*, 2021, 146: 100644.
- [44] QIN M D, YAN Q Z, LIU Y, et al. A new class of high-entropy M₃B₄ borides[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(1): 166–172.
- [45] YE H J W. Physical metallurgy of high-entropy alloys[J]. *JOM*, 2015, 67(10): 2254–2261.
- [46] ZHOU N X, JIANG S C, HUANG T, et al. Single-phase high-entropy

- intermetallic compounds (HEICs): bridging high-entropy alloys and ceramics[J]. *Sci Bull*, 2019, 64(12): 856–864.
- [47] WEN T Q, YE B L, LIU H H, et al. Formation criterion for binary metal diboride solid solutions established through combinatorial methods[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(5): 3338–3348.
- [48] GU J F, ZOU J, SUN S K, et al. Dense and pure high-entropy metal diboride ceramics sintered from self-synthesized powders *via* boro/carbothermal reduction approach[J]. *Sci China-Mater*, 2019, 62(12): 1898–1909.
- [49] SHEN X Q, LIU J X, LI F, et al. Preparation and characterization of diboride-based high entropy ($\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}$) B_2 -SiC particulate composites[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(18): 24508–24514.
- [50] LIU D, LIU H H, NING S S, et al. Synthesis of high-purity high-entropy metal diboride powders by boro/carbothermal reduction[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(12): 7071–7076.
- [51] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Two-step synthesis process for high-entropy diboride powders[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(2): 724–730.
- [52] ZHANG Y, GUO W M, JIANG Z B, et al. Dense high-entropy boride ceramics with ultra-high hardness[J]. *Scripta Mater*, 2019, 164: 135–139.
- [53] LIU D, WEN T Q, YE B L, et al. Synthesis of superfine high-entropy metal diboride powders[J]. *Scripta Mater*, 2019, 167: 110–114.
- [54] MONTEVERDE F, SARAGA F. Entropy stabilized single-phase (Hf, Nb, Ta, Ti, Zr) B_2 solid solution powders obtained *via* carbo/boro-thermal reduction[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 824: 153930.
- [55] MONTEVERDE F, SARAGA F, GABOARDI M. Compositional disorder and sintering of entropy stabilized (Hf, Nb, Ta, Ti, Zr) B_2 solid solution powders[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(12): 3807–3814.
- [56] STORR B, KODALI D, CHAKRABARTY K, et al. Single-step synthesis process for high-entropy transition metal boride powders using microwave plasma[J]. *Ceramics*, 2021, 4(2): 257–264.
- [57] LIU D, LIU H, NING S, et al. Chrysanthemum-like high-entropy diboride nanoflowers: A new class of high-entropy nanomaterials[J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9(3): 339–348.
- [58] YE B, FAN C, HAN Y, et al. Synthesis of high-entropy diboride nanopowders *via* molten salt-mediated magnesiothermic reduction[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(9): 4738–4741.
- [59] ZHAO P B, ZHU J P, WANG H L, et al. Dense HfB_2 ceramics fabricated by high-energy ball milling and spark plasma sintering[J]. *Mater Chem Phys*, 2021, 258.
- [60] GUO W M, ZHANG G J. Reaction processes and characterization of ZrB_2 powder prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO_2 in vacuum[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(1): 264–267.
- [61] ZOU J, ZHANG G J, VLEUGELS J, et al. High temperature strength of hot pressed ZrB_2 -120 vol% SiC ceramics based on ZrB_2 starting powders prepared by different carbo/boro-thermal reduction routes[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2013, 33(10): 1609–1614.
- [62] GILD J, WRIGHT A, QUIAMBAO-TOMKO K, et al. Thermal conductivity and hardness of three single-phase high-entropy metal diborides fabricated by borocarbothermal reduction and spark plasma sintering[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(5): 6906–6913.
- [63] CHEN H, XIANG H M, DAI F Z, et al. Porous high entropy ($\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}$) B_2 : A novel strategy towards making ultrahigh temperature ceramics thermal insulating[J]. *J Mater Sci Technol*, 2019, 35(10): 2404–2408.
- [64] WANG C, QIN M, LEI T, et al. Synergic grain boundary segregation and precipitation in W—and W—Mo-containing high-entropy borides[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(10): 5380–5387.
- [65] MA M, YE B, HAN Y, et al. High-pressure sintering of ultrafine-grained high-entropy diboride ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(12): 6655–6658.
- [66] LI M, ZHAO X, SHAO G, et al. Oscillatory pressure sintering of high entropy ($\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}$) B_2 ceramic[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(6): 8707–8710.
- [67] QIN M D, YAN Q Z, WANG H R, et al. High-entropy monoborides: Towards superhard materials[J]. *Scripta Mater*, 2020, 189: 101–105.
- [68] QIN M, GILD J, WANG H, et al. Dissolving and stabilizing soft WB_2 and MoB_2 phases into high-entropy borides *via* boron-metals reactive sintering to attain higher hardness[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(12): 4348–4353.
- [69] GILD J, KAUFMANN K, VECCHIO K, et al. Reactive flash spark plasma sintering of high-entropy ultrahigh temperature ceramics[J]. *Scripta Mater*, 2019, 170: 106–110.
- [70] BARBAROSSA S, ORRÙ R, GARRONI S, et al. Ultra high temperature high-entropy borides: Effect of graphite addition on oxides removal and densification behaviour[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(5): 6220–6231.
- [71] MONTEVERDE F, GUICCIARDI S, BELLOSI A. Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics[J]. *Mater Sci Eng, A*, 346(1/2): 310–319.
- [72] ZHANG H, HEDMAN D, FENG P, et al. A high-entropy $\text{B}_4(\text{HfMo}_2\text{TaTi})\text{C}$ and SiC ceramic composite[J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(16): 5161–5167.
- [73] LIU J X, SHEN X Q, WU Y, et al. Mechanical properties of hot-pressed high-entropy diboride-based ceramics[J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9(4): 503–510.
- [74] ZHANG Y, SUN S K, GUO W M, et al. Optimal preparation of high-entropy boride-silicon carbide ceramics[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(1): 173–180.
- [75] LU K, LIU J X, WEI X F, et al. Microstructures and mechanical properties of high-entropy ($\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}$)C ceramics with the addition of SiC secondary phase[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(54): 1839–1847.
- [76] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, et al. Effect of Nb content on the phase composition, densification, microstructure, and mechanical properties of high-entropy boride ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(1): 92–100.
- [77] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Processing of dense high-entropy boride ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(12): 3815–3823.
- [78] ZHANG Y, SUN S K, GUO W M, et al. Fabrication of textured ($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$) B_2 high-entropy ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(1): 1015–1019.
- [79] ZHANG Y, SUN S K, ZHANG W, et al. Improved densification and hardness of high-entropy diboride ceramics from fine powders synthesized *via* borothermal reduction process[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(9): 14299–14303.
- [80] SAIRAM K, SONBER J K, MURTHY T S R C, et al. Reaction spark plasma sintering of niobium diboride[J]. *INT J Refract Met H*, 2014, 43: 259–262.
- [81] LICHERI R, ORRU R, MUSA C, et al. Synthesis, densification and characterization of TaB_2 -SiC composites[J]. *Ceram Int*, 2010, 36(3): 937–941.

- [82] NI D W, ZHANG G J, KAN Y M, et al. Hot Pressed HfB_2 and HfB_2 -20vol%SiC ceramics based on HfB_2 powder synthesized by borothermal reduction of HfO_2 [J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2010, 7(6): 830–836.
- [83] CHAMBERLAIN A L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, et al. High-strength zirconium diboride-based ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87(6): 1170–1172.
- [84] MUKHOPADHYAY A, RAJU G B, BASU B, et al. Correlation between phase evolution, mechanical properties and instrumented indentation response of TiB_2 -based ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29(3): 505–516.
- [85] EVANS A G, CHARLES E A. Fracture toughness determinations by indentation[J]. *J Am Ceram Soc*, 1976, 59(7/8): 371–372.
- [86] ANSTIS G R, CHANTIKUL P, LAWN B R, et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements[J]. *J Am Ceram Soc*, 1981, 64(9): 533–538.
- [87] KANER R B, GILMAN J J, TOLBERT S H. Materials science. designing superhard materials[J]. *Science*, 2005, 308(5726): 1268–1269.
- [88] WU W W, SAKKA Y, SUZUKI T S, et al. Microstructure and anisotropic properties of textured ZrB_2 and ZrB_2 - MoSi_2 ceramics prepared by strong magnetic field alignment[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2014, 11(2): 218–227.
- [89] LIU H T, ZOU J, NI D W, et al. Textured and platelet-reinforced ZrB_2 -based ultra-high-temperature ceramics[J]. *Scripta Mater*, 2011, 65(1): 37–40.
- [90] MALLIK M, KAILATH A J, RAY K K, et al. Effect of SiC content on electrical, thermal and ablative properties of pressureless sintered ZrB_2 -based ultrahigh temperature ceramic composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(2): 559–572.
- [91] BAHARVANDI H R, MASHAYEKH S. Effects of SiC content on the densification, microstructure, and mechanical properties of HfB_2 -SiC composites[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2019, 17(2): 449–458.
- [92] QIN M, GILD J, HU C, et al. Dual-phase high-entropy ultra-high temperature ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(15): 5037–5050.
- [93] LUO S C, GUO W M, PLUCKNETT K, et al. Fine-grained dual-phase high-entropy ceramics derived from boro/carbothermal reduction[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(6): 3189–3195.
- [94] TALLARITA G, LICHERI R, GARRONI S, et al. High-entropy transition metal diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering: A comparative investigation[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(4): 942–952.
- [95] DEHLINGER A S, PIERSON J F, ROMAN A, et al. Properties of iron boride films prepared by magnetron sputtering[J]. *Surf Coat Technol*, 2003, 174–175: 331–337.
- [96] OKADA S, KUDOU K, IIZUMI K, et al. Single-crystal growth and properties of CrB , Cr_3B_4 , Cr_2B_3 and CrB_2 from high-temperature aluminum solutions[J]. *J Cryst Growth*, 1996, 166(1–4): 429–435.