

DOI:10.16356/j.1005-2615.2021.S.019

高熵硼化物陶瓷研究现状及其在极端环境中的应用前景

张贺^{1,2}, 邢春英^{1,2}, 曹毓鹏³

(1. 航天科工空间工程发展有限公司, 北京 100854; 2. 中国航天科工集团空间工程总体部, 北京 100854;
3. 太原理工大学航空航天学院, 太原 030600)

摘要: 随着国内外对地外空间的竞争日益激烈, 弹道式导弹鼻锥及载人飞行器返回舱再入大气层、临界空间高超声速飞行器对高性能高温热防护材料需求变得更加迫切。同时由于传统的超高温陶瓷(Ultra-high temperature ceramics, UHTC)的高温物理性能与高温力学性能无法得到良好的兼顾, 迫切需要研制能满足结构功能一体化需求的新型UHTC材料匹配日益严苛的极端环境需求。高熵陶瓷作为继高熵合金在金属领域被广泛研究以来高熵材料在陶瓷领域的研究新方向, 近五年来得到了国内外学者的广泛关注。本文针对国内外高熵硼化物陶瓷的材料体系、制备方法、物理及力学性能等研究现状进行了梳理归纳, 同时针对极端环境下高熵硼化物陶瓷的服务行为及研究方向进行研判。

关键词: 超高温陶瓷; 高熵硼化物陶瓷; 极端环境; 力学性能; 物理性能

中图分类号: V45 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2615(2021)S-0112-10

Research Status of High-Entropy Boride Ceramics and Its Application Prospect in Extreme Environments

ZHANG He^{1,2}, XING Chunying^{1,2}, CAO Yupeng³

(1. CASIC Space Engineer Development Co., Ltd., Beijing 100854, China; 2. General Space Engineering Department of China Aerospace Science and Industry Corporation, Beijing 100854, China; 3. College of Aeronautics and Astronautics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030600, China)

Abstract: With the increasingly fierce competition for space dominion world wide, the demand for high-performance, high-temperature-thermal-protection materials becomes more urgent. They can be specifically used for the critical space hypersonic vehicles, ballistic missile nose-cones and reentry capsules of manned spacecraft. Plus, the high-temperature physical and mechanical properties of traditional ultra-high temperature ceramics (UHTC) cannot be well balanced, it is urgent to develop new UHTC materials that can meet the needs of structural and functional integration for the increasingly stringent extreme environment. High-entropy ceramics, as a new research direction of high-entropy materials in ceramic field since high-entropy alloy has been widely studied in metal field, has attracted extensive attention in the past five years. This paper summarizes the research status of the high-entropy boride ceramic material systems including their preparation methods, normal-temperature and high-temperature physical properties, mechanical behaviors, high-temperature stability, and anti-oxidation behaviors. The service behaviors and research direction of high-entropy boride ceramics in extreme environments are studied and evaluated, which will enrich the system of

收稿日期: 2021-05-10; **修订日期:** 2021-06-25

通信作者: 张贺, 男, 工程师, E-mail: zhanghe@sina.cn。

引用格式: 张贺, 邢春英, 曹毓鹏. 高熵硼化物陶瓷研究现状及其在极端环境中的应用前景[J]. 南京航空航天大学学报, 2021, 53(S): 112-121. ZHANG He, XING Chunying, CAO Yupeng. Research status of high-entropy boride ceramics and its application prospect in extreme environments[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2021, 53(S): 112-121.

extreme environmental materials.

Key words: ultra-high temperature ceramics (UHTC); high-entropy boride ceramics (HEBC); extreme environments; mechanical properties; physical properties

超高温陶瓷(Ultra-high temperature ceramics, UHTC)材料体系的极端环境性能研究始于20世纪50年代后期的美国国家航空咨询委员会(National Advisory Committee for Aeronautics, NACA),在太空竞赛的背景下,在导弹鼻锥(再入大气层)、火箭发动机推进系统等超高温环境下的材料体系及服役行为的研究^[1-2]。60年代后在其继续性机构美国国家航空航天局(National Aeronautics and Space Administration, NASA)的大力推动下,UHTC获得了长足的发展,这其中尤其以过渡金属的硼化物和碳化物为主,目前广泛研究并使用的硼化锆(ZrB_2)、硼化铪(HfB_2)等的研究也是始于那时^[1]。但是受限于当时的材料制备手段,无法合成高纯度的UHTC材料,导致其使用过程中的性能远不及本征设计性能。同时,UHTC材料缺口敏感性较高,当时制备的陶瓷块体致密度低,将降低断裂韧性。因此,在20世纪70年代后对于UHTC的研究与应用陷入了停滞的状态^[1,3-4]。

进入21世纪之后,随着高纯度粉体合成技术以及热压烧结、放电等离子体烧结等高致密化块体材料制备方法的诞生,促进了UHTC材料的又一次发展。同时随着对于临界空间探索与新一轮的竞赛,高超声速飞行器外部热防护系统以及其巡航阶段动力装置——超燃冲压发动机内部热端部件亟需极端高温环境下(室温约2 000 °C)稳定服役的材料,而氧化物陶瓷性能显然不满足上述的性能要求^[5-7]。

因此,UHTC及以Cf/C、SiCf/SiC、Cf/C等为代表的高温结构材料进入了快速发展阶段^[1,8-9]。虽然Cf/SiC、SiCf/SiC、Cf/C等纤维增强复合材料具有无氧环境下相较于UHTC更高的热稳定性,但是现阶段应用场景无论是再入大气层,还是超发动机燃烧室都是含氧环境,C/C在富氧环境面临500 °C以上快速氧化烧蚀的问题^[10-12],Cf/SiC^[13-15]、SiCf/SiC^[16-18]高温水蒸气环境腐蚀的问题都限制了这两种复合材料的发展空间。虽然国内外针对上述问题研发了Cf/C表面抗烧蚀涂层体系以及SiCf/SiC、Cf/SiC表面环境障涂层体系,但是涂层本身热稳定性要逊色于基体,同时界面结合及涂层致密化的问题依然存在^[1,19,20]。

普遍认为,在2 000~3 000 °C有氧环境中UHTC结构件具有广阔的应用潜力^[1,21]。近年来随着高熵陶瓷,尤其是高熵碳化物、硼化物陶瓷的

研究成果不断发表,其在高温下的性能越来越受到研究人员的关注^[22-24]。其中现阶段研究的高熵硼化物陶瓷(High-entropy dibrides ceramics, HEBC)从属性上属于UHTC范畴,为Zr、Hf、Ta、Nb、M、Ti等比例主元元素的二硼化物,表现出优异的物理及力学性能。本文将以超高温陶瓷为切入,以高熵硼化物陶瓷为核心,对其材料体系、制备方法、物理及力学性能等研究现状进行了梳理归纳,同时针对极端环境下HEBC的服役行为及研究方向进行研判。

1 超高温陶瓷

UHTC通常是指Zr、Hf、Ta、W、Nb等过渡族金属元素与B、C、N等非金属元素组成的化合物。另外,SiC因其独特的物理、化学性质,也被归为超高温陶瓷^[25-26]。与其他陶瓷材料相比,UHTC具有诸如高熔点、高硬度、高弹性模量、优异耐磨性、抗蠕变性能和化学稳定性等优点,同时兼具低密度、高热导率和低热膨胀系数等特性^[27]。

20世纪70年代,NASA针对 ZrB_2 、 HfB_2 与SiC组成的超高温复合材料开展了研究,1 600 °C的静态氧化试验显示该材料具有优异的高温抗氧化性能^[3,28-29]。但是在面对强气流冲击、高频振动等动态使用环境时,材料呈现过早失效,究其原因脆性的 ZrB_2 - HfB_2 -SiC复合材料具有较低的断裂韧性,导致其在较低的热应力载荷下便出现开裂,这也是UHTC存在的共性问题。为了提高UHTC的断裂韧性,致密化和添加增韧相是主要采用的技术手段^[30]。

对于材料致密化,随着烧结技术的不断提高,热压烧结、放电等离子烧结技术(SPS)的应用,以及各种烧结助剂的引入使得UHTC块体材料的致密度达到97%以上,大幅降低了孔隙、裂纹等可以诱发材料开裂的缺陷。

添加增韧相,即通过各种纤维以及片状增韧相的引入,有助于提高UHTC材料的断裂韧性。自2006年起,国内以哈尔滨工业大学为代表的研究机构,以NASA的纤维增强UHTC材料增韧技术为研究基础,开启了UHTC材料的纤维增韧研究。研究者们陆续开发了纤维增韧的 ZrB_2 -SiC、 ZrO_2 、 ZrB_2 、 ZrB_2 -SiC_p、 ZrB_2 -ZrSi₂-WC以及碳纤维增强的 ZrB_2 等UHTC复合材料体系。通过增韧复合材料设计,UHTC的断裂韧性获得30%~60%的

提高^[4,7,19]。

增韧相在提高UHTC复合材料力学性能的同时,对UHTC带来的副作用也是明显的。首当其冲的是增韧相在UHTC基体的存在会提高体系的能量、降低体系熔点,从而削弱材料的热稳定性^[31-32]。另外,由于增韧相与基体相之间的热膨胀系数不可避免地会存在差异,当增韧相选择不合适时,热循环过程中较大的热失配将导致热应力随热循环次数的增加快速累积,极易造成裂纹的萌生与扩展,导致材料内部氧化及失稳断裂,从而降低材料的使用寿命^[1,33]。因此,研究开发单相且具有较高断裂韧性的UHTC材料成为各国研究者关注的重点。

在众多研究材料中,作为近些年来兴起的一种新型陶瓷材料,高熵陶瓷,尤其是高熵硼化物陶瓷,因其优异的本征性能,被认为具有在极端高温环境下应用的潜力^[34-40]。下面就高熵硼化物陶瓷的基本情况、研究现状及应用前景进行阐述。

2 高熵硼化物陶瓷

2.1 高熵陶瓷

在介绍高熵硼化物陶瓷之前,首先对高熵陶瓷的概念和基本特性进行简述。高熵陶瓷,与普通陶瓷材料最大的区别体现在“高熵”。熵是系统混乱程度的数值化体现,热力学中材料的熵值随体系混乱程度的增加而增大。从熵值来看,当 $S_{\text{mix}} \geq 1.61R$ 时(S 为体系熵值, R 为理想气体常数),即可称之为高熵。经热力学计算,组元数 $N \geq 5$ 时便可达到热力学的高熵状态^[8-19,34,41]。因此,从组成上,高熵材料(包括高熵合金及高熵陶瓷)通常被定义为:由以等原子比或接近于等原子比(介于5%~35%)的5种及5种以上元素(原子或离子)组成的多元固溶体。

具备了上述热力学上高熵值的材料在其性能上通常表现出“高熵效应”,即高熵材料的四大基本特点^[8-10,19,42]:(1)热力学上的高熵效应。在材料结构上的作用表现为高的体系熵可以稳定固溶体相,促进形成单相固溶体。(2)晶格畸变效应。对于高熵材料来说,各原子随机分布在晶体点阵中,不同的金属原子半径、价键差异较大,原子周围的环境以及占位均不一样,从而使晶格内部具有比传统材料更大的晶格畸变。(3)动力学上的迟滞扩散效应。高熵材料尤其是高熵合金的内部经常存在纳米尺度的析出物相,这表明材料内部的元素扩散与相变速度是非常缓慢的。纳米析出相的存在可以抑制高温下晶粒的粗化与再结晶,从而提高材料的高温

稳定性。(4)性能上的“鸡尾酒”效应。不同组元(元素)的基本特性以及它们之间的相互作用使高熵材料呈现出更为复杂且丰富的特性。通过调整组元(元素)种类及各组元(元素)的相对含量,利用组元间的协同效应,可以调控高熵材料的性能。如加入轻质元素可以降低材料密度,加入Al、Cr可以提高材料的高温抗氧化性能等。

根据UHTC的发展需求,结合上述高熵陶瓷的基本特点,可以看到,热力学上的高熵效应造成的单相固溶体有利于提高热循环过程中材料的抗热震性能,迟滞扩散效应有利于抑制热循环过程中材料的相变,而“鸡尾酒”效应有望解决UHTC高硬度、高熔点与高断裂韧性难以协同的应用性问题^[11-12,43]。

2.2 高熵硼化物陶瓷的晶体结构

2016年,Scientific Reports刊登了加州大学圣地亚哥分校Luo Jian团队Gild等人关于6种五主元高熵二硼化物陶瓷合成、力学性能及抗氧化性能的研究成果,开启了高熵硼化物陶瓷的研究先河。至今公开发表的论文及专利不足30篇,属于新兴陶瓷研究领域^[35,44-46]。

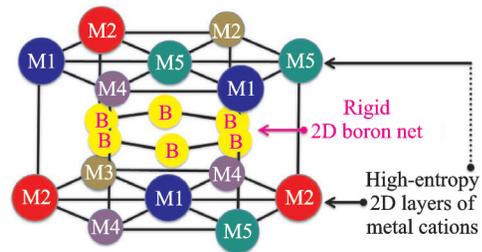


图1 高熵硼化物陶瓷的原子结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of atomic structure of HEBC

图1所示为Gild等人绘制的HEBC晶体结构示意图,HEBC属于六方晶体结构。其中,M1、M2、M3、M4和M5代表Zr、Hf、Ti、Ta、Nb、W、Mo中的5种不同的过渡族金属元素,形成了二维刚性硼网和二维高熵过渡金属阳离子层交替的叠层结构。硼原子网与金属原子网上的化学键分别是共价键和金属键,而金属和硼之间的键为离子共价键^[47-48]。B—B共价键和金属—B离子共价键对晶体结构的稳定性起关键作用。

图2为高熵硼化物陶瓷经SPS 2 000 °C烧结处理后的XRD图谱,可以看出,($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{B}_2$)、($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{B}_2$)、($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{B}_2$)、($\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{B}_2$)、($\text{Mo}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{B}_2$)和($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{B}_2$)等各体系基本呈现单相 AlB_2 的六方固溶体结构。

Wang等人利用准随机结构模型与第一性原理的

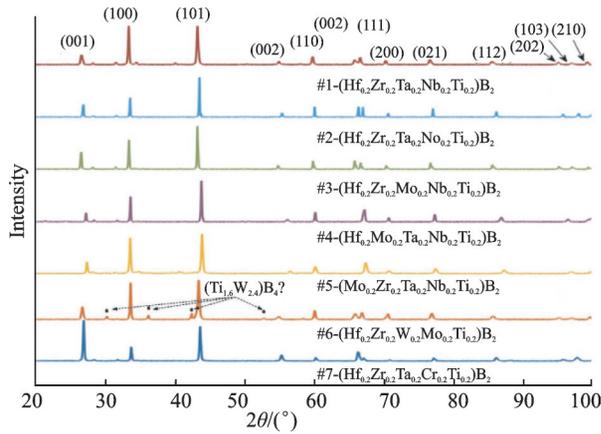


图2 进行2 000 °CSPS烧结后,7个样品的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of seven samples after SPS sintering at 2 000 °C

密度泛函理论结合,计算了 $\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{B}_2$ 、 $\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{B}_2$ 和 $\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{B}_2$ 这3种HEBC的热力学稳定性。结果表明,3种HEBC的混合焓均在 $-15\sim 5\text{ kJ/mol}$ 之间,符合稳定的高熵固溶体的经验标准。3种HEBC晶格常数差值在 $1\%\sim 6\%$ 之间,均形成了稳定的单相固溶体,与之前Gild的实验数据吻合^[15,49]。

2.3 HEBC的合成方法

目前HEBC的合成方法主要包括SPS、自蔓延高温合成法(SHS)、硼热还原法和镁热还原法等。

Gild等使用机械球磨的方式对5种单主元硼化物粉末进行混合并预制成型,然后在 $2\ 000\text{ °C}$ 、 30 MPa 下通过SPS进行5 min致密化烧结,获得了高达 92.4% 的致密度^[47]。

由于长时间的机械球磨可能会对粉体产生污染,并造成原料氧化,为进一步提高产物纯度,Tallarita等通过SHS结合SPS的两步合成法实现了相对密度高达 92.5% 的 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 块体制备。通过分析SHS-SPS处理后材料的XRD图谱发现, $(\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 为均质单相的HEBC^[50]。

Liu等人研究了硼热还原法合成温度对 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 粉末合成相组成的影响。如图4所示,合成温度为 $1\ 773\text{ K}$ 时,合成粉末由 $(\text{Hf,Zr,Ta,Nb,Ti})\text{B}_2$ 相和 $(\text{Hf,Zr})\text{B}_2$ 两种相组成。随着合成温度的升高,两相峰位逐渐融合,在 $1\ 973\text{ K}$ 下形成了单相六元二硼化物六方晶体结构的 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 相。通过分析TEM图像发现,粉末平均粒径为 310 nm ^[51-53]。

Ye等人则是以过渡金属氧化物(MeO_x)、 B_2O_3 和 Mg 粉末作为反应前体,并使用 MgCl_2 作为熔融

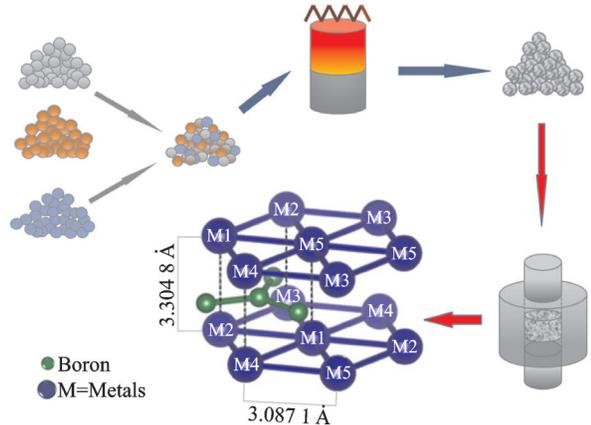


图3 两步法制备高纯度 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 过程示意图

Fig.3 Schematic diagram of two-step preparation of high-purity $(\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$

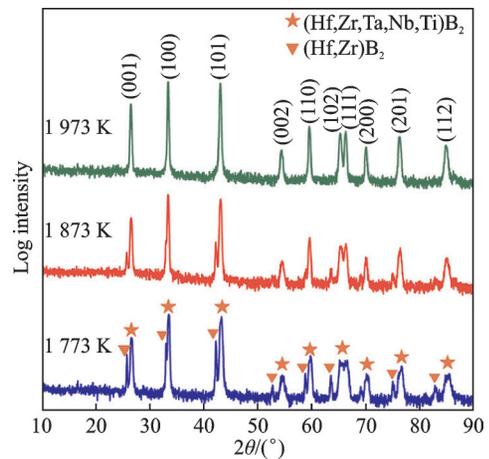


图4 合成温度 $1\ 773$ 、 $1\ 873$ 和 $1\ 973\text{ K}$ 下粉末的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of powders at synthesis temperatures of $1\ 773$, $1\ 873$, and $1\ 973\text{ K}$

盐介质,通过熔融盐介质的镁热还原法低温合成了 $(\text{Zr}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{B}_2$ 、 $(\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{B}_2$ 、 $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25})\text{B}_2$ 和 $(\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Cr}_{0.25})\text{B}_2$ 四种五元HEB粉末^[54]。熔融盐介质中纳米颗粒的形成过程示意图如图5所示。结果表明,合成的纳米粉为单相,平均粒径介于 $28\sim 56\text{ nm}$,具有良好的成分均匀性,可为合成制备高纯度块体材料以及涂层材料靶材及粉末提供了优质的原材料。

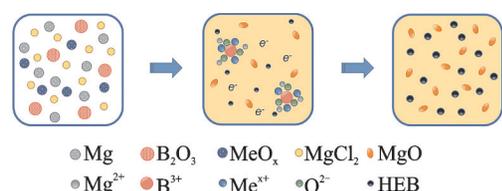


图5 熔融盐介质中纳米颗粒形成过程的示意图

Fig.5 Schematic diagram of formation process for nanoparticles in molten salt mediate

Mayrhofer等^[55]利用射频磁控溅射法在奥氏体不锈钢以及蓝宝石表面制备了 ZrB_2 、 $(Zr_{0.61}Ti_{0.39})B_2$ (三元硼化物)和 $(Zr_{0.23}Ti_{0.2}Hf_{0.19}V_{0.14}Ta_{0.24})B_2$ (高熵硼化物)薄膜,并对薄膜的物相结构进行了研究。如图6所示,沉积态的3种薄膜均为单相组织,具有与 ZrB_2 相似晶体结构,呈现密排六方结构。

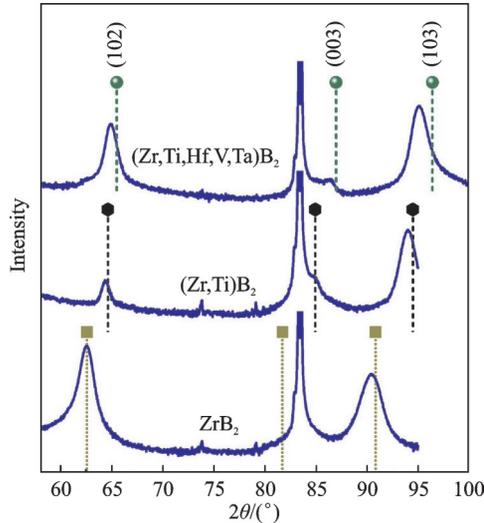


图6 沉积态 ZrB_2 、 $(Zr_{0.61}Ti_{0.39})B_2$ 和 $(Zr_{0.23}Ti_{0.2}Hf_{0.19}V_{0.14}Ta_{0.24})B_2$ 的XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of deposited ZrB_2 , $(Zr_{0.61}Ti_{0.39})B_2$ and $(Zr_{0.23}Ti_{0.2}Hf_{0.19}V_{0.14}Ta_{0.24})B_2$ film

2.4 HEBC的热物理性能

截至目前,对HEBC熔点、比热容、热导率、热膨胀系数等热物理性能的研究报道还非常少。

天津大学Chen等^[56]针对原位热硼碳还原/真空烧结合成的多孔 $(Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 陶瓷的热导率进行了研究。如表1所示,制备的多孔 $(Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ (孔隙率为75.67%)在298~500 K的温度范围内表现出较低的热导率,仅为 $0.51\sim 0.7\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

表1 多孔 $(Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 陶瓷热扩散系数 α 、比热容 C_p 和热导率 k

Table 1 Thermal diffusivity (α), specific heat capacity (C_p) and thermal conductivity (k) of porous $(Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$

T/K	$\alpha/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$C_p/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$k/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
298	0.74	0.34	0.51
350	0.75	0.39	0.59
400	0.74	0.42	0.62
450	0.75	0.44	0.66
500	0.77	0.45	0.70

Wang等^[48]针对 $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 、 $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 和 $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 这3种HEBC材料的德拜温度进行了计算,如表2所

示。材料的比热容、熔化温度、弹性常数和热膨胀系数与德拜温度密切相关。德拜温度越高,原子间作用力越大,膨胀系数越小,杨氏模量越大。根据计算结果,可以得出离子键合强度从Nb—B到Cr—B和Mo—B逐渐降低,说明Nb的引入使得高熵陶瓷体系的高温稳定性获得提升; $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 的膨胀系数最大,其杨氏模量最小。

表2 3种高熵陶瓷密度及德拜温度^[48]

Table 2 Density and Debye temperature of three HEBCs^[48]

HEBC	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	θ_D/K
$(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$	8.34	820
$(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B_2$	8.52	767
$(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Ti_{0.2})B_2$	7.89	811

2.5 HEBC的力学性能

对于陶瓷材料,最关键的力学性能包括强度、硬度和延展性。

Gild等^[47]研究对比了由相同工艺参数合成的 $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 、 $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 、 $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 、 $(Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 、 $(Mo_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 、 $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 与二硼化物 HfB_2 、 ZrB_2 、 TaB_2 、 NbB_2 、 TiB_2 、 CrB_2 之间的硬度关系。结果表明,6种HEBC材料的硬度值均大于二硼化物测得的硬度值。图7所示为6种HEBC材料的硬度值。

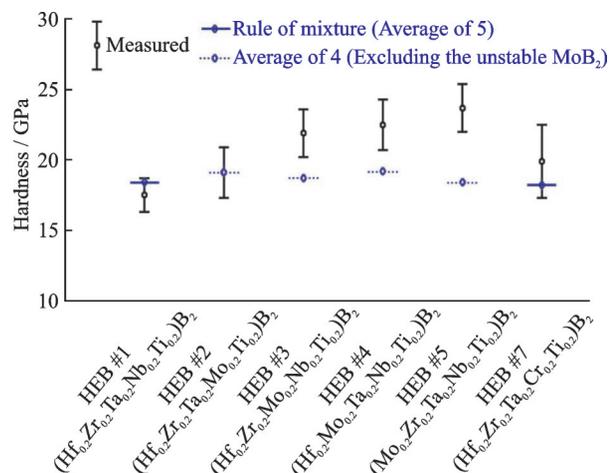


图7 6种HEBC材料的硬度值

Fig.7 Hardness values of six single-phase HEBC

Mayrhofer等^[55]研究了二元、三元、HEBC涂层的硬度值,并进行了关联性对比。试验结果表明,高熵硼化物 $(Zr_{0.23}Ti_{0.2}Hf_{0.19}V_{0.14}Ta_{0.24})B_2$ 薄膜硬度(Hv (47.2 ± 1.8) GPa)高于三元 $(Zr_{0.61}Ti_{0.39})B_2$ 薄膜硬度(Hv (45.8 ± 1.0) GPa)和二元 ZrB_2 (Hv (43.2 ± 1.0) GPa)薄膜硬度。这表明高熵

效应在涂层中同样表现出块体材料高硬度的特性,这也将推动高熵陶瓷薄膜在冲击环境材料以及模具涂层上的应用。

在HEBC力学性能计算方面,Wang等^[48]计算获得了3种高熵陶瓷 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 、 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 、 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$

的体积模量、剪切模量、杨氏模量以及硬度,计算结果如图8和表3所示。可以看到,3种HEBC材料的体积模量彼此接近,并且近似遵循混合规则,同样,剪切模量和杨氏模量也近似遵循混合规则。硬度方面,3种HEBC材料均属于超硬材料($\text{Hv} > 30 \text{ GPa}$)。

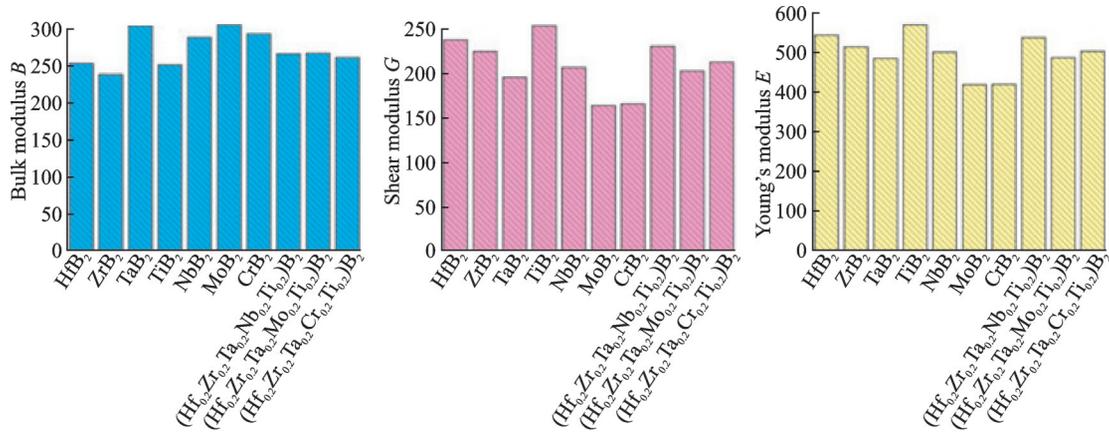


图8 TMB₂(TM=Hf、Zr、Ta、Ti、Nb、Mo、Cr)和(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}M_{0.2}Ti_{0.2})B₂(M=Nb、Mo、Cr)的弹性模量
Fig.8 Elastic modulus of TMB₂ and(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}M_{0.2}Ti_{0.2})B₂

表3 (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}M_{0.2}Ti_{0.2})B₂(M=Nb,Mo,Cr)的泊松比和硬度

Table 3 Poisson's ratio and hardness for (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}M_{0.2}Ti_{0.2})B₂(M = Nb, Mo, Cr)

HEBC	ν	Hv
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$	0.16	38
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$	0.20	30
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$	0.18	33

3 HEBC材料在极端环境下的应用性能

面向广阔的临近空间领域应用的高超声速飞行器结构及动力系统超高温环境服役环境,面对高温、富氧、高速气流冲蚀、高频机械震动的复杂极端环境,需要与之相匹配的材料服役使用。而面对上述复杂要求,能够满足并长时间稳定使用的材料,从目前来看UHTC是最有希望的体系之一。并且以HEBC为代表的UHTC新体系,在具备传统UHTC优异的高温性能的同时,在力学性能上获得了较大的有益提升,从而具备了在高温极端环境应用的潜质。

3.1 HEBC的高温热稳定性

Failla等^[57]研究了 $\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{B}_2$ 、 $\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{B}_2$ 、 $\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{B}_2$ 、 $\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{B}_2$ 、 $\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{B}_2$ 这5种HEBC。探究了每中二硼化物(HfB₂、ZrB₂、TiB₂、TaB₂和CrB₂)在五元体系中的高温(电弧作用下)影响规律。



图9 高熵硼化物陶瓷凝固机理

Fig.9 Solidification mechanism of HEBC

如图9所示为高熵硼化物陶瓷凝固机理:(1)在高熔点元素(HfB₂、ZrB₂、TiB₂、TaB₂)形成的最外层区域首先形成晶核;(2)形成沿温度梯度方向发展的柱状晶粒的晶核生长,样品中心部分的晶核形成;(3)等摩尔固溶体形成的材料的最里面区域等轴晶粒的生长;(4)晶界中Cr元素的析出主要在样品的外部。

研究表明,电弧熔化过程中,固溶体的形成不仅受每种构成材料的熔点影响,还受其蒸气分压的影响。CrB₂具有5种二硼化物中最高蒸气分压,其次是TaB₂。因此,在含有CrB₂组元的样品中,所获得的特殊微观结构会受到CrB₂从中心向表面的快速蒸发的影响,因此在HEBC设计中应避免Cr元素的引入。

在这方面的研究还处于起步阶段,后续针对HEBC熔点、相图并结合第一性原理等的研究将有助于更清楚地认识该体系高温热稳定性。

3.2 高温抗氧化性能

考虑到超高温(2000℃以上)与有氧环境的双重作用,高温抗氧化能力是HEBC能否在高温极端环境下应用的先决条件。根据整体硼化物的氧

化物层的保护性质,其氧化行为可以分为“低温状态”,其中氧化层可以防止进一步氧化,氧化层不再具有保护性。总体而言,氧化的速度和形式主要取决于使用温度、氧气分压、气体流量、材料密度和烧结添加剂与增强相的组成。在二硼化物中,由于 ZrB_2 和 HfB_2 具有保护性能,它们在高温下表现出良好的抗氧化性。在所有过渡金属二硼化物基中, HfB_2 具备最佳的抗氧化性,而现阶段5种被研究的HEBC的组成相之一就是 HfB_2 ,因此对HEBC开展抗氧化性能研究是极具意义的。

Gild等将HEBC和单组元金属硼化物以相同的制备工艺制备成块体试样,并分别在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 、 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 持续高温氧化1 h,图10中6种高熵金属二硼化物依次为HEB#1($Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2}$) B_2 、HEB#2($Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}Ti_{0.2}$) B_2 、HEB#3($Hf_{0.2}Zr_{0.2}Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2}$) B_2 、HEB#4($Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2}$) B_2 、HEB#5($Mo_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2}$) B_2 和HEB#7($Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Ti_{0.2}$) B_2 。从氧化增重实验可以看出,整体上HEBC的抗氧化性能高于除 HfB_2 以外的其他参试单组元硼化物, ($Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Ti_{0.2}$) B_2 的抗氧化性能接近 HfB_2 ,而($Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2}$) B_2 的抗氧化性能甚至超过了 HfB_2 。这说明HEBC具有超越其组成中最佳抗氧化性能单组元硼化物的能力潜质^[47,57]。

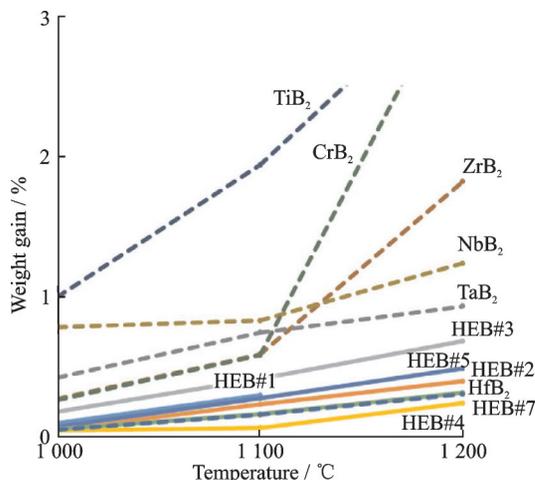


图10 高熵硼化物陶瓷和单元金属硼化物氧化性能(1 000~1 200 °C)

Fig.10 Oxidation performance of HEBC and single metal boride(1 000—1 200 °C)

在高熵硼化物薄膜抗氧化研究方面, Ye等经过静态氧化试验发现,在 $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 以上 $Zr_{0.23}Ti_{0.2}Hf_{0.19}V_{0.14}Ta_{0.24}B_2$ 薄膜具有超越 $Zr_{0.61}Ti_{0.39}B_2$ 薄膜及 ZrB_2 薄膜最佳的抗氧化性能^[54]。这意味着在抗烧蚀涂层方面,高熵硼化物涂层具有较大的应用潜力。

3.3 应用场景及工艺实施性

现阶段HEBC还处于试样研究阶段,目前以SPS的制备手段为主,面向极端环境结构件应用,实现块体结构件的制备是至关重要的。因此,在工艺实施上开发具有大尺寸结构件烧结致密化能力的SPS装备将成为未来HEBC应用的关键技术。

同时,面向C/C材料在高温氧化环境下的烧蚀行为,现阶段主要以UHTC制备的抗烧蚀涂层为主要防护手段。而在这一领域HEBC是具有较大优势的,因此开发以射频磁控溅射、热喷涂的形式(包括PS-PVD及APS)制备抗烧蚀涂层,实现对C/C材料的抗烧蚀防护将成为研究的热点。

3.4 断裂韧性

随着高熵合金在断裂韧性方面的研究深入,结果表明其断裂韧性通常高于低熵合金,这也给提高过渡金属二硼化物陶瓷断裂韧性提供了新方案。在单主元二硼化物中,极低的断裂韧性限制了其在极端环境结构件上的应用。目前还未见针对HEBC断裂韧性的研究报道,该方面的性能有待于深入研究。

相对于现阶段应用的颗粒、纤维增韧硼化物陶瓷技术,单相高断裂韧性HEBC的应用显得更有优势,避免了增韧相引入所导致高温稳定性弱化的问题。HEBC元素、结构、致密度等与断裂韧性的关系将是未来研究的关键点。

4 结 论

现阶段对于高熵硼化物陶瓷的研究受限于研究时间较短、手段不足等原因,在材料 $2\ 000\ ^\circ\text{C}$ 以上的本征性能研究还处于起步的状态。国内外研究学者在相关领域还并未有相关的文章发表,因此在以下的领域开展材料物性的研究将有助于科研工作者明确其在航空航天等极端环境中的应用前景。

(1)基于第一性原理计算,扩大HEBC研究范围。目前被研究的六元高熵硼化物单相陶瓷仅有5种,扩大研究范围将有助于更好地认识HEBC。

(2)开展 $2\ 000\ ^\circ\text{C}$ 以上HEBC的相稳定性及氧化行为研究。HEBC在 $2\ 000\ ^\circ\text{C}$ 以上的相稳定性及氧化行为还是空白阶段,因此开展该方向的研究将有助于明晰体系高温的应用可靠性。

(3)开展 $2\ 000\ ^\circ\text{C}$ 以上高温力学性能数据测试方法研究。高温热强度数据反映了材料在真实服役环境下的材料力学性能,可以为材料作为结构件设计使用提供参考。

(4)高温等离子体射流烧蚀实验。针对临界空

间等离子体烧蚀的问题,模拟真实服役状态,研究高温等离子体环境中材料的服役状态是十分重要的。

(5)高温热容、热导等物理性能测试。热容和热导反映了材料的热学性质,这对结构的热应力产生以及发动机热效率有着重要的影响。

(6)高温发射率。面向航天器主动热防护技术的发展趋势,可以针对HEBC的高温发射率开展相关研究工作。

参考文献:

- [1] ALFANO D, GARDI R, SCATTEIA L, et al. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environment applications[M]//Ultra-High Temperature Ceramics. [S. l.]: Wiley, 2014.
- [2] GOLLA B R, MUKHOPADHYAY A, BASU B, et al. Review on ultra-high temperature boride ceramics [J]. Progress in Materials Science, 2020, 111(6): 100651.
- [3] 张幸红, 胡平, 韩杰才, 等. 超高温陶瓷复合材料的研究进展[J]. 科学通报, 2015, 60(3): 257-266.
ZHANG Xinghong, HU Ping, HAN Jicai, et al. Research progress of ultra-high temperature ceramic composite materials [J]. Science Bulletin, 2015, 60(3): 257-266.
- [4] 张幸红, 胡平, 韩杰才, 等. 超高温陶瓷材料抗热冲击性能及抗氧化性能研究[J]. 中国材料进展, 2011, 30(1): 27-31, 26.
ZHANG Xinghong, HU Ping, HAN Jicai, et al. Research on thermal shock resistance and oxidation resistance of ultra-high temperature ceramic materials [J]. Progress in Chinese Materials, 2011, 30(1): 27-31, 26.
- [5] 郭强强, 冯志海, 周延春. 超高温陶瓷的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(5): 1-13.
GUO Qiangqiang, FENG Zhihai, ZHOU Yanchun. Research progress of ultra-high temperature ceramics [J]. Aerospace Materials Technology, 2015, 45(5): 1-13.
- [6] 闫永杰, 张辉, 黄政仁, 等. 硼化锆基超高温陶瓷材料的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2009, 27(5): 793-797.
YAN Yongjie, ZHANG Hui, HUANG Zhengren, et al. Research progress of zirconium boride-based ultra-high temperature ceramic materials [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2009, 27(5): 793-797.
- [7] LEVINE S R, OPILA E J, HALBIG M C, et al. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropulsion use[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(14/15): 2757-2767.
- [8] WRIGHT A J, LUO J. A step forward from high-entropy ceramics to compositionally complex ceramics: A new perspective[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55: 9812-9827.
- [9] YAN X, CONSTANTIN L, LU Y, et al. (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics with low thermal conductivity [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101: 95-101.
- [10] TAMÁS S, OTTÓ B, PÉTER F, et al. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(11): 2740-2749.
- [11] SMEACETTO F, FERRARIS M, SALVO M, et al. Protective coatings for carbon bonded carbon fibre composites [J]. Ceramics International, 2008, 34(5): 1297-1301.
- [12] LU J, HAO K, LIU L, et al. Ablation resistance of SiC-HfC-ZrC multiphase modified carbon/carbon composites [J]. Corrosion Science, 2016, 103: 1-9.
- [13] ZHOU X G, YOU Y, ZHANG C R, et al. Effect of carbon fiber pre-heat-treatment on the microstructure and properties of Cf/SiC composites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 433(1/2): 104-107.
- [14] JIAN K, CHEN Z H, MA Q S. Effects of pyrolysis processes on the microstructures and mechanical properties of Cf/SiC composites using poly-carbosilane [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 390(1/2): 154-158.
- [15] LI Q, DONG S, WANG Z, et al. Fabrication and properties of 3D Cf/SiC-ZrC composites, using ZrC precursor and polycarbosilane [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(4): 1216-1219.
- [16] NASLAIN R R, PAILLER J F, LAMON J L. Single and multilayered interphases in SiC/SiC composites exposed to severe environmental conditions: An overview [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010, 7(3): 263-275.
- [17] KATOH Y, OZAWA K, SHIH C, et al. Continuous SiC fiber, CVI SiC matrix composites for nuclear applications: Properties and irradiation effects [J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 448(1/2/3): 448-476.
- [18] IVEKOVIĆ A, SAŠA N, DRAŽIĆ G. Current status and prospects of SiCf/SiC for fusion structural applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(10): 1577-1589.
- [19] ALVI S, ZHANG H, AKHTAR F. High-entropy ceramics [M]//High Entropy Alloys. [S. l.]: Intech-Open, 2019.
- [20] 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, 886.
- GU Junfeng, ZOU Ji, ZHANG Fan, et al. Research progress in high-entropy ceramic materials [J]. Progress in Chinese Materials, 2019, 38(9): 855-865, 886.
- [21] 董绍明, 周海军, 胡建宝, 等. 浅析极端环境下服役陶瓷基复合材料的构建[J]. 中国材料进展, 2015, 34(10): 741-750, 782.
- DONG Shaoming, ZHOU Haijun, HU Jianbao, et al. Analysis on the construction of ceramic matrix composites in service under extreme environments[J]. Chinese Materials Progress, 2015, 34(10): 741-750, 782.
- [22] 严春雷, 刘荣军, 曹英斌, 等. 超高温陶瓷基复合材料制备工艺研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(4): 7-11.
- YAN Chunlei, LIU Rongjun, CAO Yingbin, et al. Research progress in the preparation of ultra-high temperature ceramic matrix composites[J]. Aerospace Materials Technology, 2012, 42(4): 7-11.
- [23] 曹建岭, 徐强, 朱时珍, 等. 烧结温度对 ZrB_2 -SiC超高温陶瓷致密化的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007(S2): 171-173.
- CAO Jianling, XU Qiang, ZHU Shizhen, et al. The effect of sintering temperature on the densification of ZrB_2 -SiC ultra-high temperature ceramics[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007(S2): 171-173.
- [24] LU Kuan, LIU Jixuan, WEI Xiaofeng, et al. Microstructures and mechanical properties of high-entropy ($Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$)C ceramics with the addition of SiC secondary phase[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(5): 1839-1847.
- [25] TANG S, DENG J, WANG S, et al. Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites [J]. Materials Science & Engineering A, 2007, 465(1/2): 1-7.
- [26] HAN Jiecai, HU Ping, ZHANG Xinghong, et al. Oxidation-resistant ZrB_2 -SiC composites at 2200 degrees[J]. Composites Science & Technology, 2008, 68(3/4): 799-806.
- [27] PAUL A, JAYASEELAN D D, VENUGOPAL S, et al. UHTC composites for hypersonic applications [J]. American Ceramic Society Bulletin, 2012, 91(1): 22-29.
- [28] MARSCHALL J, FLETCHER D G. High-enthalpy test environments, flow modeling and in situ diagnostics for characterizing ultra-high temperature ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(11): 2323-2336.
- [29] HWANG S S, VASILIEV A L, PADTURE N P. Improved processing and oxidation-resistance of ZrB_2 ultra-high temperature ceramics containing SiC nano dispersoids[J]. Materials Science & Engineering A, 2007, 464(1/2): 216-224.
- [30] SAVINO R, FUMO M D S, PATERNA D, et al. Aerothermodynamic study of UHTC-based thermal protection systems[J]. Aerospace Science & Technology, 2005, 9(2): 151-160.
- [31] ZOLI L, VINCI A, GALIZIA P, et al. Is spark plasma sintering suitable for the densification of continuous carbon fibre- UHTCMCs? [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 40(7): 2597-2603.
- [32] SIMONENKO E P, SIMONENKO N P, GORDEEV A N. Oxidation of porous HfB_2 -SiC ultra-high-temperature ceramic materials rich in silicon carbide (65vol%) by a supersonic air flow[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 65: 606-615.
- [33] OSEIAGYEMANG E, PAUL J, LUCAS R, et al. Stability equilibrium morphology and hydration of ZrC (111) and (110) surfaces with H_2O : A combined periodic DFT and atomistic thermodynamic study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(33): 21401-21413.
- [34] 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]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [35] 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]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 37946.
- [36] JI W, ZHANG J, WANG W, et al. Fabrication and properties of TiB_2 -based cermets by spark plasma sintering with CoCrFeNiTiAl high-entropy alloy as sintering aid[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(3): 879-886.
- [37] LEI Zhifeng, LIU Xiongjun, WU Yuan, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes[J]. Nature, 2018, 563: 546-550.
- [38] JIANG S, HU T, GILD J, et al. A new class of high-entropy perovskite oxides[J]. Scripta Materialia, 2018, 142: 116-120.
- [39] CHEN H, ZHAO Z, XIANG H, et al. High entropy ($Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2}$) $3Al_5O_{12}$: A novel high temperature stable thermal barrier material[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 48: 57-62.
- [40] ELINOR C, CSANÁDI T, SALVATORE G, et al. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides[J]. Scientific Reports, 2018, 8

- (1): 8609.
- [41] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys [J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 61: 1-93.
- [42] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448-511.
- [43] HAGHDADIN, PRIMIG S, ANNASAMY M, et al. Dynamic recrystallization in AlXCoCrFeNi duplex high entropy alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 830: 154720.
- [44] ZHOU Jieyang, ZHANG Jinyong, ZHANG Fan, et al. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(17): 22014-22018.
- [45] BAO Weichao, WANG Xingang, DING Haojie, et al. High-entropy M_2AlC -MC (M=Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) composite: Synthesis and microstructures [J]. *Scripta Materialia*, 2020, 183: 33-38.
- [46] HAN X, GIRMAN V, SEDLAK R, et al. Improved creep resistance of high entropy transition metal carbides [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 40(7): 2709-2715.
- [47] 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]. *Scientific Reports*, 2016, 6 (1): 37946.
- [48] WANG Y P, GAN G Y, WANG W, et al. Ab initio prediction of mechanical and electronic properties of ultrahigh temperature high-entropy ceramics ($Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}M_{0.2}Ti_{0.2}$) B_2 (M=Nb, Mo, Cr) [J]. *Physica Status Solidi*, 2018. DOI: 10.1002/pssb.201800011.
- [49] GIOVANNA T, ROBERTA L, SEBASTIANO G, et al. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 158: 100-104.
- [50] 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]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(4): 942-952.
- [51] LIU D, WEN T, YE B, et al. Synthesis of superfine high-entropy metal diboride powders [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 167: 110-114.
- [52] LIU D, LIU H, NING S, et al. Synthesis of high purity high entropy metal diboride powders by boro/carbothermal reduction [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019. DOI:10.1111/jace.16746.
- [53] 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]. *Ceramics International*, 2020, 46 (5): 6906-6913.
- [54] YE Beilin, FAN Che, HAN Yangjie, et al. Synthesis of high-entropy diboride nanopowders via molten salt-mediated magnesiothermic reduction [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(9): 4738-4741.
- [55] MAYRHOFER P H, KIRNBAUER A, ERTELHALER P, et al. High-entropy ceramic thin films: A case study on transition metal diborides [J]. *Scripta Materialia*, 2018, 149: 93-97.
- [56] CHEN Heng, XIANG Huimin, DAI Fuzhi. Porous high entropy ($Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$) B_2 : A novel strategy towards making ultrahigh temperature ceramics thermal insulating [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(10): 2404-2408.
- [57] 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]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(3): 588-593.

(编辑:胥橙庭)