

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2022.04.003

多元硼化物陶瓷的研究进展

龚雨波¹, 赵世鑫¹, 位旭光¹, 宋绍雷³, 杨治刚^{1,2}

(1. 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院 河北省超材料与微器件工程研究中心, 河北 石家庄 050043;

2. 石家庄铁道大学 低碳高效能量转换材料与器件研究所, 河北 石家庄 050043;

3. 徐州工程学院 土木工程学院, 江苏 徐州 221018)

摘要:近年来, 由于硼化物具有高强度、高硬度等优良性能, 硼化物被广泛应用于耐火材料、核工业、航天航空和切割刀具等领域, 硼化物陶瓷成为了世界各国研究的热门和重点。介绍包括二元硼化物、三元硼化物、四元硼化物以及高熵硼化物的陶瓷材料, 论述当前多元硼化物陶瓷的研究进展, 总结硼化物的结构、性能、制备和应用, 概述硼化物陶瓷的发展过程以及多元硼化物在性能方面的优化, 并对其在未来的发展与前景进行了展望。

关键词: 硼化物陶瓷; 性能; 研究进展; 高熵硼化物

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2022)04-0567-12

Research Progress of Polyboride Ceramics

GONG Yubo¹, ZHAO Shixin¹, WEI Xuguang¹, SONG Shaolei³, YANG Zhigang^{1,2}

(1. Hebei Provincial Engineering Research Center of Metamaterial and Micro-device, College of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, Hebei, China; 2. Institute of Materials for Energy

Conversion, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, Hebei, China; 3. School of Civil

Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221018, Jiangsu, China)

Abstract: In recent years, boride ceramics have become the hot topic and focus all over the world, due to their excellent properties, such as high strength and hardness and wide application in the fields of refractory materials, nuclear industry, aerospace and cutting tools. Ceramic materials including binary borides, ternary borides, quaternary borides and high-entropy borides will be introduced and the current research progress of multi-component borides ceramics will be discussed. The application and the development process of boride ceramics are summarized. The performance improvement strategies and prospects of multi-component borides are are prospected.

Key words: boride ceramics; performance; research progress; high entropy borides

0 引言

目前, 我国对新材料的研发十分重视, 科技、军事领域等对新型材料的需求日益增加。从 1952 年开始, 为了满足国防建设的需求, 各国相继开始研究硼化物^[1]。最初, 硼化物仅能通过轻金属还原氧化硼制备, 性能不佳, 随着研究的不断深入, 硼化物的制备技术与性能有了很大地改善和

提高。随着硼化物体系的不断扩展完善, 三元硼化物、四元硼化物以及高熵硼化物等陶瓷相继问世。硼化物作为重要的耐火材料之一, 其熔点高、耐腐蚀性强; 同时, 硼化物还具有硬度高和抗耐磨性好等优良性能, 因而备受研究者关注。但硼化物的烧结性差和种类单一限制了其发展。直到 20 世纪 80 年代, 三元硼化物的诞生才改变了这个现状。通过元素的掺杂和硼化物晶体的重构,

收稿日期: 2022-01-25。

修订日期: 2022-03-22。

基金项目: 石家庄铁道大学研究生创新资助项目(YC2022043);
河北省自然科学基金(E2019210042)。

通信联系人: 杨治刚(1988-), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2022-01-25.

Revised date: 2022-03-22.

Correspondent author: YANG Zhigang (1988-), Male, Ph.D.,
Lecturer.

E-mail: yangzhigang@stdu.edu.cn

调整硼化物陶瓷的某些特定性能,其应用范围也变得更加广阔。硼化物陶瓷及其多元硼化物材料因其良好的性能逐渐成为一个热门材料,不断满足航空航天、核工业等领域的发展需求。本文综述了硼化物及其多元硼化物的研究进展,并详细介绍了其制备方法和性能,最后,对其发展趋势进行了展望。

1 二元硼化物陶瓷

硼化物陶瓷是间隙化合物,硼化物晶格结构因原子配比不同而被分为贫硼硼化物(M_3B-MB_2)和富硼硼化物(MB_2-MB_{12})两类^[2]。富硼硼化物属于六方晶系,其晶格结构呈三棱柱特征,金属原子以六方密排形式排列,硼原子位于三棱柱的中心。以 ZrB_2 为例,其晶体结构为六方结构,如图 1(a)所示^[3]。而贫硼硼化物主要呈现刚性结构,其结构主要由刚性的硼共价键结合的网络决定。以 Fe_2B 为例,其结构为二维网状结构,图 1(b)为其结构示意图^[4]。大多数的硼化物陶瓷具有 M-M 金属键、B-B 共价键和 M-B 离子键,具有熔点高、硬度高、电磁性能好、抗腐蚀性强和抗氧化性强等优良性能。

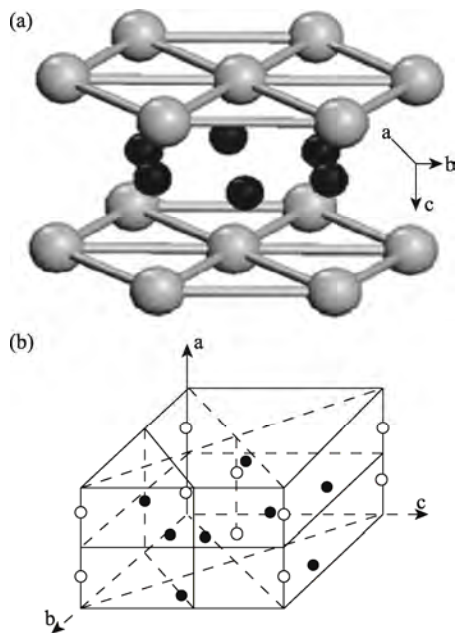


图 1 (a) ZrB_2 结构示意图(黑色、灰色小球分别代表 B、Zr)^[3]; (b) Fe_2B 原子结构示意图(黑色、白色小球分别代表 B、Fe)^[4]

Fig. 1 (a) Schematic diagram of ZrB_2 (the black and gray balls representing B and Zr)^[3], (b) Schematic diagram of Fe_2B (the black and white balls representing B and Zr)^[4]

由于 B 原子的直径较大、B 和 B 之间形成的共价键较强,使得硼化物陶瓷具有很高的熔点和硬度。例如: CrB_2 和 TaB_2 等硼化物的熔点均为 2000 °C 以上,莫氏硬度为 8~9。这种类似于石墨结构的硼原子面和金属(Zr、Ti)原子面交替出现构成二维网状结构使其具有良好的导电性^[5]。在高温下,硼化物表层可以形成阻止氧化的 B_2O_3 ,因而具有较好的抗氧化性和抗腐蚀性。

二元硼化物陶瓷不仅具有很高的硬度、强度和熔点,还具有很好的抗氧化性和抗腐蚀性,如表 1 所示。由表 1 可以发现,硼化物陶瓷具有很好的力学性能,尤其是其硬度和熔点均很高,使得硼化物的应用范围广阔。

此外,部分硼化物陶瓷还具有超硬、超高温等特性。2007 年,Chung 等^[6]通过一种传统的电弧熔炼法合成出维氏硬度达到 55.5 GPa 的 ReB_2 。这在当时引起了很大的轰动,并认为过渡族金属硼化物可作为第三类超硬材料。而 HfB_2 陶瓷的熔点为 3250 °C,且具有很好的抗高温氧化性,可作为一种新型的超高温结构材料,亦可作为前两种高温结构材料的抗氧化涂层使用^[7]。

目前,二元硼化物陶瓷的制备方法较多,常见的有元素化合法、碳热还原法、自蔓延高温法和金属热还原法等^[3, 8-13]。元素化合法是通过金属单质和硼粉高温作用直接反应获得产物,该工艺较难控制,且产物纯度较低。还原法制备硼化物工艺较简单,使用镁、铝等轻金属对氧化硼进行还原得到硼化物。与元素化合法相比,还原法反应速率有了很大提高,但产物纯度低、制作成本高,限制了其产业化应用。后续发展的碳热还原法采用碳粉在高温下与氧化硼发生还原反应。该方法制备出的硼化物陶瓷纯度较高,但是颗粒粒径较大。自蔓延高温法利用物质间的化学反应放热,使反应自发进行,该方法生产成本低,产物纯度高且性能较好。自蔓延高温法制备的硼化物粉末纯度最高,可高达 98%~99%,其适用范围最广。Camurlu 等^[11]采用 SHS 自蔓延高温法以 Zr、B 和 NaCl 为原料制备了纳米级 ZrB_2 粉体,改变 NaCl 的添加量,粉体的晶粒尺寸也随之变化。不同方法制备产物的纯度和性能存在差异,目前,自蔓延高温法制备的硼化物陶瓷纯度较高、成本较低,可以满足工业化生产的要求。

硼化物陶瓷因其性能优良、性价比高,在金属涂层、航空航天、耐火材料、军事等领域发挥了重要的作用。例如: CrB_2 、 ZrB_2 等陶瓷材料被广泛用于耐磨和超高温涂层等领域; TiB_2 陶瓷常

表 1 三个体系二硼化物陶瓷的性能
Tab. 1 Properties of three groups of diboride ceramics

	Density/(g·cm ⁻³)	Melting point/°C	Vickers hardness/GPa	MOE/GPa	CTE/K ⁻¹	Bending strength/MPa	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
ZrB ₂ [8]	6.12	3245	23.0	489	6.9×10 ⁻⁶	460	60.0
TiB ₂ [9]	4.53	3225	34.0	530	4.6×10 ⁻⁶	400	78.1
CrB ₂	5.60	2200	26.9	307	—	—	—

被用作电流电极、导轨等，还因其高弹性模量被用作军用盔甲类材料，TiB₂ 也是目前二元硼化物研究最广的体系之一^[14-15]；ReB₂ 作为超硬材料广泛应用于航空航天。

虽然单相硼化物陶瓷具有较好的性能特征，但其烧结性差、常温易脆(K_{IC} 一般小于 4)和抗热冲击性差等缺陷阻碍了其广泛应用^[16]。

2 三元硼化物陶瓷

20 世纪 80 年代，日本的 ToYo Kohan 公司^[17]开发了一种原位反应液相烧结三元硼化物的新型烧结工艺，研制出了 Mo₂FeB₂、Mo₂NiB₂、WCoB 等三种三元硼化物基金属陶瓷。在烧结过程中，二元硼化物易与金属反应形成与金属基体共存的三元硼化物。制得三元硼化物陶瓷的硬度、强度均与硬质合金接近，但密度远低于硬质合金。采用活化烧结法制备的三元硼化物基金属陶瓷晶粒细小、元素分布均匀，具有很好的耐磨性，应用前景广阔。

目前，三元硼化物按照结构主要可分为以下四种：MAX 相三元硼化物^[18-25]、独特层状结构的 MAB 相三元硼化物^[26-34]、四方晶体结构的三元硼化物^[35-40]以及特殊结构的三元硼化物^[41]。MAX 相是通用式为 M_{n+1}AX_n 的三元金属碳化物、氮化物或硼化物，n = 1, 2, 3。其中：M 是过渡金属；A 是 A 族元素；X 是碳、氮或硼。同时，MAX 相具有独特的化学和物理性质^[31]，如图 2 所示。图 2 为具有 MAX 相的 M₂SB(M=Zr, Hf)结构。而 MAB 相硼化物可表示为 MAIB、M₂AlB₂、M₃AlB₄ 和 M₄AlB₆ 等。其中：M 为过渡金属；A 为 IIIA 和 IVA 族元素；B 为硼^[24, 32, 34]。其晶体结构如图 3 所示。四方晶体结构的三元硼化物则以 MAB(A=Fe, Co, Ni)为主，其晶格结构如图 4 所示。通常，MAB 相的键能强度比 MAX 强，这是因为 M-B 和 B-B 共价键比传统 MAX 键能强，且其稳定性更好，性能更优异，适用范围

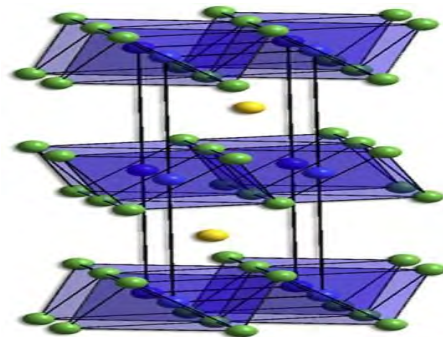


图 2 M₂SB(M=Zr, Hf)的晶体结构图(蓝色、黄色、绿色小球分别用代表 B、S、M)^[19]

Fig. 2 Crystal structure of M₂SB (M=Zr, Hf) (the blue, yellow and green balls representing B, S and M)^[19]

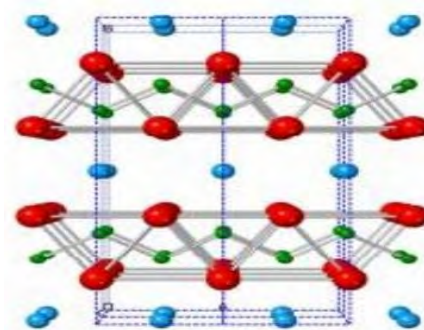


图 3 Cr₂AlB₂ 的晶格结构(蓝色、红色、绿色小球分别用代表 Al、Cr、B)^[34]

Fig. 3 Crystal structure of Cr₂AlB₂ (the blue, red and green balls representing Al, Cr and B)^[34]

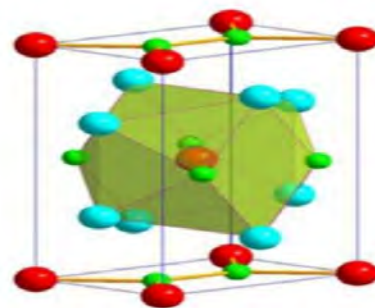


图 4 Mo₂AB₂(A=Fe, Co, Ni)的晶格结构图(蓝色、红色、绿色小球分别用代表 Mo、A、B)^[40]

Fig. 4 Crystal structure of Mo₂AB₂ (A=Fe, Co, Ni) (the blue, red and green balls representing Mo, A and B)^[40]

更广^[18, 26]。而且,四方晶体结构的 MAB(A=Fe, Co, Ni)三元硼化物可通过掺杂金属 Fe、Co、Ni 提升陶瓷的耐磨性、耐腐蚀性等^[42]。

表 2 给出了不同体系三元硼化物的性能参数,并针对体积模量、剪切模量、杨氏模量、Pugh's ratio (G/B)、泊松比和德拜温度等进行分析比较。三元硼化物较二元硼化物而言,通过填充元素可提升抗耐磨性和耐腐蚀性等机械性能,被广泛应用于耐磨、耐高温、耐腐蚀等特殊环境,在金属涂层领域发挥重要作用^[42]。

目前,三元硼化物陶瓷研究较多,体系较广,其制备方法也有所不同。制备 MAB 相和 MAX 相三元硼化物陶瓷的常用方法有高温自蔓延法、渗硼法、激光沉积法等^[29]。四方结构的三元硼化物多采用真空液相烧结法制备^[43],真空烧结有利于排除氧气等杂质气体,提高金属液相对硬质相的润湿性,有利于硬质相的均匀分布以及致密度的提高。

三元硼化物性能优良,被广泛应用于航天航空和耐磨涂层领域。目前,三元硼化物及其复合材料在涂层和薄膜领域发挥着重要的作用,通过在其表面进行三元硼化物镀覆,可以有效地保护基体材料,提高材料的使用寿命,拓展材料的使用范围。

3 四元硼化物陶瓷

通过添加适量的金属元素可改变晶体的结

构,提高黏结相的润湿性,进而细化硼化物的晶粒粒径,提升硼化物的性能。如在 Mo_2NiB_2 三元硼化物陶瓷中添加 V、Cr 等元素形成的四元硼化物陶瓷在性能上较三元硼化物陶瓷有很大的提升^[44-47]。

目前,四元硼化物陶瓷种类较少,其体系还不完善且多为不同元素与三元硼化物的复合材料。其体系主要分为两类:一类是将元素掺杂至三元硼化物中形成新型四元硼化物陶瓷^[44-48, 51-52];另一类则是富硼稀土四元硼化物^[49-50, 53]。新型四元硼化物陶瓷的晶体结构多为正方结构^[46]和 $\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2$ 型四方晶体结构^[51],也有其他不同的结构。例如: $\text{Sc}_2\text{Ir}_5\text{NiB}$ 四元硼化物为类钙钛矿结构; $\text{A}_2\text{MT}_5\text{B}_2$ (A=Zr/Hf, M=Mn/Fe, T=Ru)四元硼化物陶瓷为 $\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2$ 型结构,如图 5 所示。

由于主元素的掺杂,四元硼化物的性能较三元硼化物陶瓷有较为明显的提升。例如:相较硬质相,添加适量的 Mn 元素可以提高黏结相的润湿性,达到细化晶粒、提升性能的作用^[41];添加 Cr 元素可改变置换固溶的顺序,使得晶体结构发生变化,降低各向异性,引起晶粒球形细化,进而提升硼化物陶瓷的硬度、强度和耐磨性等^[44]。同时,四元硼化物在磁学性能方面表现出优异的应用潜力^[48]。

四元硼化物陶瓷的制备方法主要有电弧熔融法^[49]、真空液相烧结法^[46]、放电等离子烧结法^[45]等。电弧熔融法将金属单质在氩气气氛下进行电弧融化进而制备四元硼化物陶瓷,该方法制备的

表 2 不同体系的三元硼化物的性能参数
Tab. 2 Performance parameters of ternary borides in different systems

	Bulk moduli B/GPa	Shear moduli G/GPa	Young's moduli E/GPa	G/B	Poisson's ratios ν	Debey temperatures
Mo_2FeB_2 ^[35]	274	160	394	0.579	0.26	646
Mo_2NiB_2 ^[35]	295	164	393	0.520	0.28	639
Nb_2SB ^[19]	186	116	287	0.625	0.24	573
Zr_2SB ^[19]	142	102	247	0.719	0.21	548
Hf_2SB ^[19]	151	111	267	0.735	0.21	426
MoAlB ^[27]	213	146	357	0.685	0.22	—
WAlB ^[27]	232	146	362	0.629	0.24	—
Fe_2AlB_2 ^[28]	238	146	309	0.610	0.28	781
Cr_2AlB_2 ^[28]	241	191	431	0.790	0.21	923
Mo_2AlB_2 ^[28]	253	171	394	0.610	0.24	854

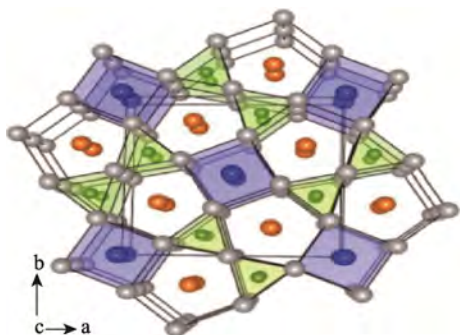


图 5 $A_2MT_5B_2$ ($A=Zr/Hf, M=Mn/Fe, T=Ru$) 的结构示意图 (橙色、蓝色、灰色和绿色小球分别代表 A、M、T、B)^[48]
Fig. 5 Crystal structure of $A_2MT_5B_2$ ($A=Zr/Hf, M=Mn/Fe, T=Ru$) (the orange, blue, gray and green balls representing A, M, T and B)^[48]

四元硼化物陶瓷纯度较低, 产物不易控制。真空液相烧结法通过将金属单质、硼粉和少量的碳粉进行高温烧结制备四元硼化物陶瓷, 该方法制备的硼化物陶瓷纯度较高, 但其烧结温度较高。SPS 烧结与真空液相烧结法所需原料一样, 但其烧结温度较低, 纯度更高。

四元硼化物通过金属掺杂和增加主元素可提高其性能。因此, 其应用范围也有了一定的拓展, 在耐磨涂层和航天航空领域有了更大的发挥空间。尤其是在铁磁材料方面, 稀土富硼硼化物展现出了较好的应用潜力。

4 高熵硼化物陶瓷

高熵硼化物的晶体结构为六方晶体结构, 如图 6 所示。五种主元元素分别随机分布在晶格表面, 整体形成了二维刚性硼网和二维金属阳离子层交替的叠层结构^[54]。

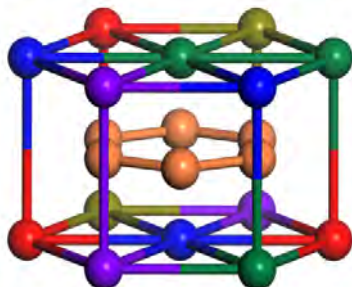


图 6 高熵硼化物的结构示意图 (橙色小球代表 B, 其他颜色小球分别代表不同主元元素)^[54]

Fig. 6 Crystal structure of high entropy borides (the orange balls representing B and the other colored balls representing different pivot elements)^[54]

目前, 高熵硼化物陶瓷通常定义为由五种或五种以上的元素等原子比或近似等原子比组成

的多主元固溶体硼化物。此定义是通过高熵合金演变而来的, 对于高熵固溶体陶瓷而言, 高熵陶瓷的定义范围可能会有所波动。2021 年, Dippo 等^[55]通过亚晶格模型计算熵值并建立了一种全新的熵度量 (EM), 认为在高熵陶瓷中并非每个亚晶格都具有高熵, 并取消了对每个亚晶格都必须具有五个原子种类的要求。高熵硼化物相较其他多元硼化物, 其最大的区别是高熵硼化物中的高熵效应可改变材料的性能。高熵效应主要有以下四大特点^[56]: 热力学的高熵效应、晶格畸变效应、动力学上的迟滞扩散效应和性能上的“鸡尾酒”效应。由于受组元元素的特性以及高熵效应的影响, 高熵硼化物陶瓷展现出了更加复杂的特性, 也在特定方面对硼化物陶瓷的性能起到了提升和强化作用。

目前, 高熵硼化物体系主要有高熵金属二硼化物、高熵金属一硼化物和稀土高熵六硼化物等三个陶瓷体系, 研究较广的是高熵金属二硼化物陶瓷。

4.1 高熵硼化物的制备

高熵金属二硼化物陶瓷的制备方法主要有一步法和两步法。一步法将氧化物或者金属单质等原料混合后, 通过 SPS 烧结法^[54, 57-62]、电弧法^[63]等进行烧结, 直接制备出高熵硼化物陶瓷; 两步法则先通过硼碳热还原法制备出高熵硼化物陶瓷粉体^[64-69], 再将粉末烧结成高熵硼化物陶瓷块体^[70-76]。

2016 年, Gild 等^[54]在高速球磨辅助下, 将五种不同硼化物粉末通过 SPS 烧结制备出的六种高熵硼化物陶瓷, 在 2000 °C 保温 5 min 后生成了六方 AlB_2 的固溶体硼化物相。制备的高熵金属二硼化物的致密度为 92.4%, 相较同类方法制备的 ZrB_2 、 TaB_2 等二元硼化物, 其力学性能更好, 这也验证了高熵效应可提升金属二硼化物性能。随着研究的不断深入, SPS 制备的高熵金属二硼化物体系越来越多, 其性能呈现出多元化的趋势。2020 年, Failla 等^[63]运用一种全新的方法制备出高熵金属二硼化物陶瓷, 将二元硼化物原料粉末在研钵中混合, 在 1600 °C 下通过电弧反复熔炼制备出了高熵金属二硼化物固溶体陶瓷, 但是其固溶体多为四元固溶体。

一步法制得高熵金属二硼化物陶瓷的致密度虽有提升, 但多数仍低于 99%。相较而言, 两步法制得高熵金属二硼化物陶瓷的致密度提升幅度

较大。

两步法制备高熵金属二硼化物陶瓷首先需要制备高熵金属二硼化物粉体。目前,高熵金属二硼化物粉末的制备方法主要有:自蔓延高温合成法、硼热还原法、硼碳热还原法和镁热还原法等^[56]。表3为不同方法制备高熵硼化物粉体的工艺参数及性能。从表3可以看出,镁热还原法和自蔓延高温合成法制备的粉体纯度较低。

硼热还原法将氧化物和硼粉等原料进行球磨混合后,利用高温烧结进行硼热还原反应,制备出高纯度的高熵金属二硼化物粉体。2019年,Qin等^[57]通过硼热还原制备获得 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 高熵金属二硼化物陶瓷粉体,并对粉体进行了组成、结构分析,确定其为元素分布均匀、高纯度、高熵金属二硼化物陶瓷粉末,如图7所示。

表3 高熵硼化物粉体的制备工艺及其参数
Tab. 3 Preparation technology and parameters of high entropy boride powders

	Preparation method	T/°C	Lattice constant a/c	Particle size/nm	Density/(g·cm ⁻³)	Purity/%
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ ^[64]	borothermal reduction method	1700	3.113/3.379	310	—	—
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})\text{B}_2$ ^[65]	Carbo/boro-thermal reduction	1950	3.102/3.371	450	8.32	—
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{B}_2$ ^[66]	Carbo/boro-thermal reduction	1700	3.106/3.378	5–500	8.25	—
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ ^[71]	SHS	2000	3.100/3.313	300	8.56	96.0
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{B}_2$ ^[72]	Carbo/boro-thermal reduction	1650	3.108/3.368	300	8.24	98.6
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{B}_2$ ^[75]	Carbo/boro-thermal reduction	1650	3.170/3.540	310	—	99.4
$(\text{Zr}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{B}_2$ ^[69]	MMR	1000	—	28–56	—	94.0

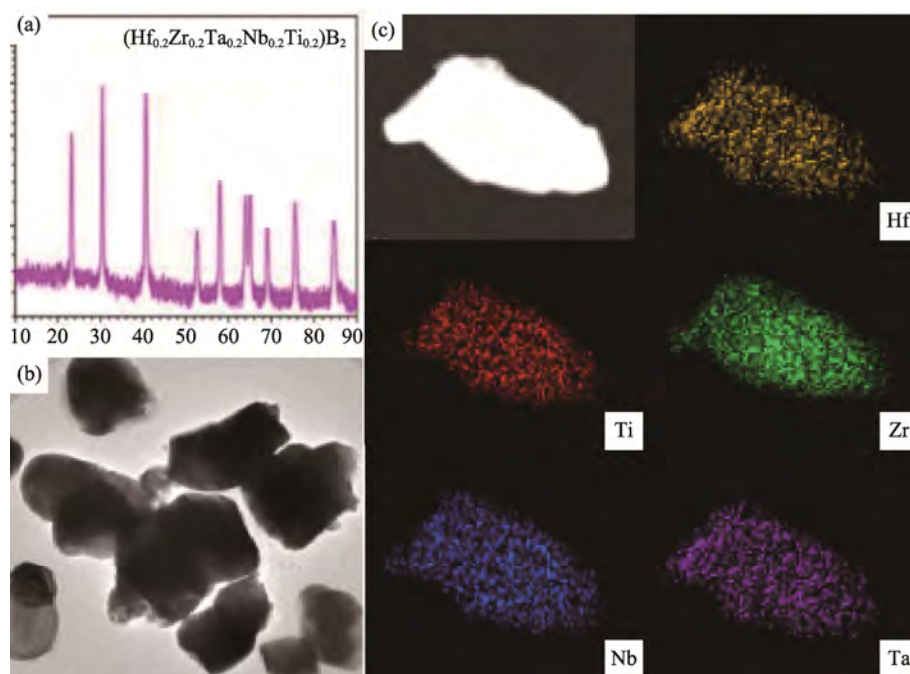


图7 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 陶瓷粉末的XRD图谱(a)、TEM图像(b)、STEM图像及其对应的EDS能谱图(c)^[64]
Fig. 7 Properties of the $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ ceramic powders^[64]: (a) XRD image; (b) TEM image; (c) STEM image and EDS compositional maps

硼热还原法在制备过程中也可能会形成双相的高熵金属二硼化物陶瓷^[64], 影响其纯度, 导致性能不可控。为此, 很多学者通过添加 C 元素来避免出现双相, 此即为硼碳热还原法。硼碳热还原法主要通过氧化物原料、碳粉、硼粉或者碳化硼粉末在高温下发生氧化还原反应生成高熵硼化物的固溶体, 碳元素将以一氧化碳的形式散发出去^[72]。该方法操作简单、应用广泛, 制备出的高熵金属二硼化物陶瓷粉体纯度较高。

高熵二硼化物陶瓷粉末的块体烧结方法主要有 SPS 烧结法^[72]和 SHS 自蔓延高温烧结法^[70]等。高熵硼化物粉体的性能对于块体的致密度影响较大, 在一步法制备过程中, 气体的排除会导致块体的致密度下降、性能变差。Feng 等^[72]通过两步法制备高熵金属二硼化物陶瓷, 图 8(a) 为高熵硼化物粉末的 SEM 图片。由图 8 可知, 粉体的粒径约为 0.3 μm , 且粒径较均匀; 图 8(b) 为高熵硼化物块体的 SEM 扫描图, 块体致密度为 99.9%。通过两步法制备的高熵硼化物块体的致密度较一步法有了一定的提升, 其性能上也有相应改善。

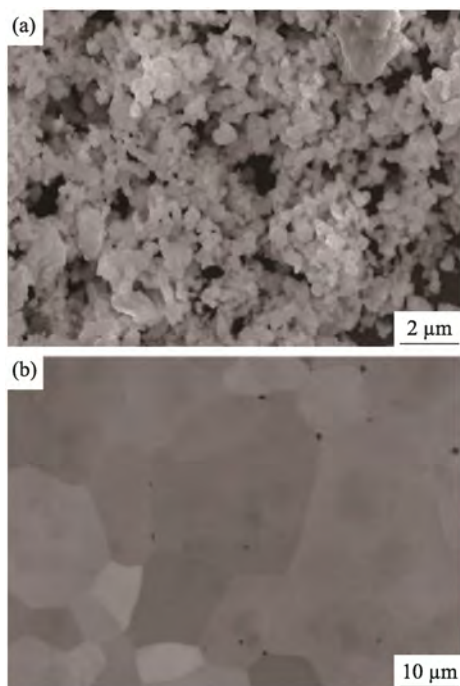


图 8 高熵硼化物陶瓷(a)粉体 SEM 扫描图;
(b)块体 SEM 扫描图^[72]

Fig. 8 SEM images of the high entropy boride ceramics:
(a) powder and (b) bulk^[72]

目前, 除了高熵金属二硼化物外, 高熵硼化物陶瓷体系还包含高熵一硼化物陶瓷^[73]和高熵

稀土六硼化物陶瓷^[77]。2021 年, Zhang 等^[73]采用两步法制备了高熵金属一硼化物, 通过高温元素反应法和 SPS 烧结法制备出了相对密度为 90% 且导电性能良好的 $(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}$ 高熵金属一硼化物。同时, Qin 等^[77]利用稀土元素单质和硼粉发生原位反应成功制备出了高熵金属六硼化物陶瓷, 并对其成分和性能进行相关检测, 证实了高熵金属六硼化物单相的存在。

4.2 高熵硼化物的性能

高熵硼化物陶瓷因其主元较多且各主元元素的特性不同, 使得高熵硼化物的力学性能和热学性能表现各异。

高熵硼化物不仅具有二元及多元硼化物的高熔点、高硬度、高强度等性能, 而且由于高熵效应的存在, 导致晶粒内出现了大量的晶格畸变, 其性能较二元硼化物有较大提升^[78], 如表 4 所示。相同体系高熵硼化物制备方法的不同会导致其相对密度和维氏硬度有所差别, 同时, 不同主元元素对高熵金属二硼化物的相对密度和硬度也有一定影响, 但制备方法对其性能影响显著。因此, 选择合适的制备方法显得尤为重要。随着对材料电磁性能和断裂韧性研究的不断深入, 高熵硼化物陶瓷展现出优秀的电磁抗干扰能力。目前, $(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}$ 块体^[73]在 18.0 GHz ~ 26.5 GHz (k 波段) 表现出较好的电磁干扰屏蔽性能, SET、SER 和 SEA 的平均值分别为 23.3 dB、13.9 dB 和 9.4 dB。同时, 通过硼碳热还原法制备的超细 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ ^[58] 表现出良好的断裂韧性, 在 SS 面和 TS 面分别为 $(3.56 \pm 0.32) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 $(4.63 \pm 0.19) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 通过裂纹长度和断裂韧性对比, 细长的取向晶粒(有利于 TS 表面)可增强断裂韧性, 防止缺陷裂纹的形成, 增加裂纹桥接和挠曲事件。

虽然, 关于高熵金属硼化物陶瓷热学性能方面研究较少, 但其依旧表现出了较高的抗氧化性和抗耐磨性, 这可能是由内部迟滞的扩散所致^[79]。

目前, 高熵硼化物陶瓷作为超高温材料^[56, 80-82]和超硬材料^[83-85]备受关注。通过对 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{M}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Cr}$) 弹性刚度常数、体积模量、剪切模量和杨氏模量与德拜温度等进行研究, 发现 Nb 含量的对高熵硼化物体系的高温稳定性有一定的提升作用^[83]。采用两步法较一步法制备的 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 高熵金属二硼化物陶瓷, 其硬度由 21.0 GPa^[54]提升

表 4 高熵硼化物陶瓷的性能
Tab. 4 Properties of high entropy boride ceramics

	Preparation method	T/°C	Relative density/%	Vickers hardness/GPa
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ [54]	SPS	2000	92.4	—
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ [54]	SPS	2000	92.4	—
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ [54]	SPS	2000	92.3	21.9±1.7
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ [54]	SPS	2000	92.2	22.5±1.7
$(\text{Mo}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ [54]	SPS	2000	92.1	—
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ [54]	SPS	2000	92.2	21.0±2.8
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ [57]	SPS	2000	98.1	20.9±1.1
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{B}_2$ [57]	SPS	2000	97.5	26.0±1.5
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ [58]	Carbo/boro-thermal reduction+SPS	2000	99.1	29.3±0.9
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ [58]	Carbo/boro-thermal reduction+SPS	2050	97.9	26.8±1.7
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{B}_2$ [60]	Carbo/boro-thermal reduction+SPS	2000	99.5	20.5±1.0
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})\text{B}_2$ [63]	Arc-melting	1600	—	19.0–23.0
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ [70]	Carbo/boro-thermal reduction+hotpressing	1800	99.8	23.7±0.7
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ [71]	SHS+SPS	1950	92.5	22.5±1.7
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{B}_2$ [72]	SPS+SPS	2000	98.9	25.4±0.5
$(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}$ [73]	SHS+SPS	1600	90	12.3±0.5

至 28.3 GPa [83], 已经属于超硬陶瓷范围。随着高熵硼化物的制备工艺不断改进, 其硬度甚至可能达到更高水平。

5 结语及展望

对二元、三元和四元硼化物的结构、性能、制备方法及应用进行了简单介绍, 着重介绍了高熵硼化物。二元硼化物陶瓷具有的高熔点、高硬度等性能在军事方面发挥着重要的作用; 三元硼化物陶瓷通过金属元素的掺杂有效提升了其自身的脆性和断裂韧性; 四元硼化物较三元硼化物性能得到较大提升, 同时在铁磁材料领域有着广阔的应用; 高熵硼化物陶瓷因其自身的高熵效应引起了其性能的改善, 尤其是在硬度方面有了较大的提升, 在超高温和超硬材料方面展现出极大的应用前景。目前, 硼化物陶瓷体系仍不完善且高熵硼化物研究还相对较少, 针对高熵硼化物的断裂韧性、电磁性能等, 还有很大的发展空间。

(1) 二元硼化物陶瓷体系较为狭窄, 应当针对

硼化物的更多体系进行深入研究, 同时挖掘硼化物自身更多的性能, 拓展其应用范围。

(2) 三元硼化物陶瓷的制备方法比较局限, 体系较少, 应用范围也较窄, 可针对其高强度、高抗氧化性和抗耐磨性等性能拓展至更加广阔的应用领域。

(3) 高熵硼化物陶瓷的研究目前多集中于粉体、块体的制备以及硬度等力学性能的研究, 对其比热容、热膨胀系数等研究较少, 应加强对高熵硼化物复合材料及其性能的研究。

参考文献:

- [1] 毛建国, 孙惠湘. 国外硼化物技术进展简况[J]. 无机盐工业, 1985(7): 25–29.
MAO J G, SUN H X. Inorganic Chemicals Industry, 1985(7): 25–29.
- [2] 陈昌明, 张立同, 周万诚, 等. 硼化物陶瓷及其应用[J]. 兵器材料科学与工程, 1997, 20(2): 68–71.
CHEN C M, ZHANG L T, ZHOU W C, et al. Ordnance Material Science and Engineering, 1997, 20(2): 68–71.
- [3] 骆吉源, 肖国庆, 丁冬海, 等. 二硼化锆粉体合成研

- 究现状与展望[J]. 材料导报, 2021, 35(21): 21159–21168.
- LUO J Y, XIAO G Q, DING D H, et al. Materials Reports, 2021, 35(21): 21159–21168.
- [4] 钟凤兰, 王荣泰, 张瑞林. 富铁硼化物 Fe_2B 的电子理论研究[J]. 科学通报, 1996, 41(8): 758–760.
- ZHONG F L, WANG R T, ZHANG R L. Chinese Science Bulletin, 1996, 41(8): 758–760.
- [5] 贾成科, 张鑫, 彭浩然, 等. 硼化物陶瓷及其复合材料的研究进展[J]. 热喷涂技术, 2011, 3(1): 1–7.
- JIA C K, ZHANG X, PENG H R, et al. Thermal Spray Technology, 2011, 3(1): 1–7.
- [6] CHUNG H Y, WEINBERGER M B, LEVINE J B, et al. Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure [J]. Science, 2007, 316(5823): 436–439.
- [7] 彭易发, 李争显, 陈云飞, 等. 硼化物超高温陶瓷的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2018, 39(2): 119–126.
- PENG Y F, LI Z X, CHEN Y F, et al. Journal of Ceramics, 2018, 39(2): 119–126.
- [8] 宋杰光, 罗红梅, 杜大明, 等. 二硼化锆陶瓷材料的研究及展望[J]. 材料导报, 2009, 23(2): 43–46, 52.
- SONG J G, LUO H M, DU D M, et al. Materials Reports, 2009, 23(2): 43–46, 52.
- [9] 崔正浩, 李宗家, 程焕武, 等. 二硼化钛陶瓷研究进展及展望[J]. 陶瓷, 2021(9): 12–18.
- CUI Z H, LI Z J, CHENG H W, et al. Ceramics, 2021(9): 12–18.
- [10] 尤姝黎, 于志强, 杨振国. 硼化物陶瓷及其复合材料的研究进展[J]. 理化检测(物理分册), 2007, 43(1): 27–31.
- YOU S L, YU Z Q, YANG Z G. Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing), 2007, 43(1): 27–31.
- [11] ÇAMURLU H E, MAGLIA F. Preparation of nano-size ZrB_2 powder by self-propagating high-temperature synthesis [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(8): 1501–1506.
- [12] ZHAO H, HE Y, JIN Z Z. Preparation of zirconium boride powder [J]. Journal of the American Chemical Society, 1995, 78(9): 2534–2536.
- [13] SETOUDEH N, WELHAM N J. Formation of zirconium diboride (ZrB_2) by room temperature mechanochemical reaction between ZrO_2 , B_2O_3 and Mg [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 420(1–2): 225–228.
- [14] 殷姝雅, 李松, 李家华, 等. 二硼化钛防弹陶瓷的作用机理与烧结工艺进展[J]. 中国陶瓷工业, 2021, 28(5): 6–10.
- YIN S Y, LI S, LI J H, et al. China Ceramic Industry, 2021, 28(5): 6–10.
- [15] 鲁明远, 韩保红, 赫万恒, 等. 陶瓷/金属抗侵彻冲击材料研究进展[J]. 飞航导弹, 2021(11): 142–149.
- LU M Y, HAN B H, HE W H, et al. Aerodynamic Missile Journal, 2021(11): 142–149.
- [16] 向军辉, 肖汉宁. TiB_2 材料的研究现状及其应用[J]. 陶瓷工程, 1996, 29(4): 40–44+39.
- XIANG J H, XIAO H N. Ceramics Science & Art, 1996, 29(4): 40–44+39.
- [17] IVANOV M B, VERSHININA T N, IVANISENKO V V. The effect of alloying on the microstructure and mechanical properties of Mo-Fe-B boride hard alloys [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2018, 1115(4): 042047.
- [18] LI S H, SUN W W, LUO Y, et al. Pushing the limit of thermal conductivity of MAX borides and MABs [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 97: 79–88.
- [19] RACKL T, JOHRENDT D. The MAX phase borides Zr_2SB and Hf_2SB [J]. Solid State Sciences, 2020, 106: 106316.
- [20] ALI M A, HOSSAIN M M, ISLAM A K M A, et al. Ternary boride Hf_3PB_4 : Insights into the physical properties of the hardest possible boride MAX phase [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 857: 158264.
- [21] ALI M A, HOSSAIN M M, UDDIN M M, et al. Physical properties of new MAX phase borides M_2SB ($\text{M} = \text{Zr, Hf and Nb}$) in comparison with conventional MAX phase carbides M_2SC ($\text{M} = \text{Zr, Hf and Nb}$): Comprehensive insights [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 11: 1000–1018.
- [22] MIAO N X, WANG J J, GONG Y T, et al. Computational prediction of boron-based MAX phases and MXene derivatives [J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(16): 6947–6957.
- [23] ALI M A, HOSSAIN M M, UDDIN M M, et al. Understanding the improvement of thermo-mechanical and optical properties of 212 MAX phase borides Zr_2AB_2 ($\text{A} = \text{In, Tl}$) [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 2227–2241.
- [24] ROSLI N F, NASIR M Z M, ANTONATOS N, et al. MAX and MAB phases: Two-dimensional layered carbide and boride nanomaterials for electrochemical applications [J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(9): 6010–6021.
- [25] HOSSAIN M S, ALI M A, HOSSAIN M M, et al. Physical properties of predicted MAX phase borides Hf_2AB ($\text{A} = \text{Pb, Bi}$): A DFT insight [J]. Materials Today Communications, 2021, 27: 102411.

- [26] RICHARDSON P J, KEAST V J, CUSKELLY D T, et al. Theoretical and experimental investigation of the W-Al-B and Mo-Al-B systems to approach bulk WAIB synthesis [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(3): 1859–1868.
- [27] XIANG H M, FENG Z H, LI Z P, et al. Theoretical investigations on mechanical and dynamical properties of MAIB (M = Mo, W) nanolaminated borides at ground-states and elevated temperatures [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 738: 461–472.
- [28] LIU Y Z, SUN L, ZHENG B C, et al. Anisotropic elastic, thermal properties and electronic structures of M_2AlB_2 (M=Fe, Cr, and Mn) layer structure ceramics [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(1): 1421–1428.
- [29] ZHANG H M, DAI F Z, XIANG H M, et al. Crystal structure of Cr_4AlB_4 : A new MAB phase compound discovered in Cr-Al-B system [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(4): 530–534.
- [30] KOTA S, SOKOL M, BARSOUM M W. A progress report on the MAB phases: Atomically laminated, ternary transition metal borides [J]. *International Materials Reviews*, 2019, 65(4): 226–255.
- [31] KADAS K, IUSAN D, HELLSVIK J, et al. AlM_2B_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni): A group of nanolaminated materials [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017, 29(15): 155402.
- [32] ADE M, HILLEBRECHT H. Ternary borides Cr_2AlB_2 , Cr_3AlB_4 , and Cr_4AlB_6 : The first members of the series $(CrB_2)_nCrAl$ with $n = 1, 2, 3$ and a unifying concept for ternary borides as MAB-phases [J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(13): 6122–6135.
- [33] RASTOGI A, RAJPOOT P, VERMA U P. Study of structural, electronic, optical and thermal properties of refractory material (CrAlB) [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 211: 242–248.
- [34] KOTA S, WANG W Z, LU J, et al. Magnetic properties of Cr_2AlB_2 , Cr_3AlB_4 , and CrB powders [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 767: 474–482.
- [35] JIAN Y X, HUANG Z F, LIU X T, et al. Comparative investigation on the stability, electronic structures and mechanical properties of Mo_2FeB_2 and Mo_2NiB_2 ternary borides by first-principles calculations [J]. *Results in Physics*, 2019, 15: 102698.
- [36] GVOZDETSKYI V, HANRAHAN M P, RIBEIRO R A, et al. A hydride route to alkali metal borides: A case study of lithium nickel borides [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2019, 25(16): 4123–4135.
- [37] TAKAGI K I. Development and application of high strength ternary boride base cermets [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(9): 2809–2818.
- [38] ZHANG J J, ZHENG Y, CHEN J X, et al. Microstructures and mechanical properties of Mo_2FeB_2 -based cermets prepared by two-step sintering technique [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, 72: 56–62.
- [39] SHI Z T, YIN H Q, XU Z F, et al. Microscopic theory of hardness and optimized hardness model of MX_1B and $M_2X_2B_2$ (M=W, Mo; $X_1=Fe, Co, X_2=Fe, Co, Ni$) transition-metal ternary borides by the first-principles calculations and experimental verification [J]. *Intermetallics*, 2019, 114: 106573.
- [40] HE T W, JIANG Y H, ZHOU R, et al. The electronic structure, mechanical and thermodynamic properties of Mo_2XB_2 and MoX_2B_4 (X = Fe, Co, Ni) ternary borides [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(7): 075902.
- [41] KURBATKINA V V, PATSERA E I, LEVASHOV E A, et al. Self-propagating high-temperature synthesis of refractory boride ceramics $(Zr,Ta)B_2$ with superior properties [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(4): 1118–1127.
- [42] 罗致, 李小波, 谢浪, 等. Mo_2NiB_2 基金属陶瓷的研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 30(4): 86–90.
- LUO Z, LI X B, XIE L, et al. *Materials Reports*, 2016, 30(7): 86–90.
- [43] 承新, 郑勇, 于海军, 等. 三元硼化物基金属陶瓷的研究进展[J]. *材料导报*, 2007, 21(7): 52–54, 58.
- CHENG X, ZHENG Y, YU H J, et al. *Materials Reports*, 2007, 21(7): 52–54, 58.
- [44] LI J M, LI X B, GAO H Y, et al. First-principles study on the electronic structure and elastic properties of Mo_2NiB_2 doped with V [J]. *Modern Physics Letters B*, 2018, 32(10): 1850065.
- [45] WATANABE J, OTA T, MARUYAMA S. Synthesis and crystal structure of $Mo_2Ni_{1-x}Cr_xB_2$ hard materials [J]. *Solid State Sciences*, 2020, 108: 106373.
- [46] 张良, 李文虎, 艾桃桃, 等. Nb 对 Mo_2NiB_2 基金属陶瓷组织和力学性能的影响[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2020, 48(5): 29–33.
- ZHANG L, LI W H, AI T T, et al. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2020, 48(5): 29–33.
- [47] 李文虎, 张良, 艾桃桃, 等. W 对 Mo_2NiB_2 基金属陶瓷组织和力学性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(6): 1089–1093.
- LI W H, ZHANG L, AI T T, et al. *Journal of Synthetic Crystals*, 2019, 48(6): 1089–1093.
- [48] SHANKHARI P, BAKSHI N G, ZHANG Y M, et al. A delicate balance between antiferromagnetism and

- ferromagnetism: Theoretical and experimental studies of $A_2MRu_5B_2$ ($A=Zr, Hf$; $M=Fe, Mn$) metal borides [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2020, 26(9): 1979–1988.
- [49] FOKWA B P T, GOERENS C, GILLENBEN M. New quaternary complex borides, $Ti_9M_2Ru_{18}B_8$ (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn): Synthesis, crystal structure and bonding analysis [J]. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 2010, 225(5): 180–186.
- [50] ÖZDEMİR A, DUBENKO I, SAMANTA T, et al. Magnetic properties of $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$ ($R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$ and Dy) borides [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324(6): 1258–1261.
- [51] BURGHHAUS J, DRONSKOWSKI R, MILLER G J. Slater-Pauling behavior within quaternary intermetallic borides of the $Ti_3Co_5B_2$ structure-type [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182(10): 2613–2619.
- [52] XIE W W, FUCCILLO M K, PHELAN B F, et al. Stabilization of the $Ti_3Co_5B_2$ -type structure for $Ti_{3-x}Si_xRu_5B_2$ through Si-Ti substitution [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 227: 92–97.
- [53] KERVAN N, KERVAN S, DUBENKO I, et al. Crystal structures and magnetic properties of the $R_3Co_{29}Ge_4B_{10}$ ($R=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$, and Dy) borides [J]. *Journal of Superconductivity & Novel Magnetism*, 2014, 28(5): 1645–1648.
- [54] GILD J, ZHANG Y 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.
- [55] DIPPO O F, VECCHIO K S. A universal configurational entropy metric for high-entropy materials [J]. *Scripta Materialia*, 2021, 201: 113974.
- [56] 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 H, XING C Y, CAO Y P. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2021, 53(S): 112–121.
- [57] QIN M D, GILD J, WANG H R, 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]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(12): 4348–4353.
- [58] ZHANG Y, SUN S K, GUO W M, et al. Fabrication of textured $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ high-entropy ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(1): 1015–1019.
- [59] 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]. *Science China Materials*, 2019, 62(12): 1898–1909.
- [60] 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.
- [61] CHEN H, XIANG H M, DAI F Z, et al. 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.
- [62] IWAN S, BURRAGE K C, STORR B C, et al. High-pressure high-temperature synthesis and thermal equation of state of high-entropy transition metal boride [J]. *AIP Advances*, 2021, 11(3): 035107.
- [63] 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.
- [64] LIU D, WEN T Q, YE B L, et al. Synthesis of superfine high-entropy metal diboride powders [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 167: 110–114.
- [65] 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]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 824: 153930.
- [66] MONTEVERDE F, SARAGA F, GABOARDI M, et al. Compositional pathways and anisotropic thermal expansion of high-entropy transition metal diborides [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(13): 6255–6266.
- [67] LIU D, LIU H H, NING S S, et al. Synthesis of high-purity high-entropy metal diboride powders by boro/carbothermal reduction [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(12): 7071–7076.
- [68] MONTEVERDE F, SARAGA F, GABOARDI M. Compositional disorder and sintering of entropy stabilized $(Hf, Nb, Ta, Ti, Zr)B_2$ solid solution powders [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(12): 3807–3814.
- [69] YE B L, FAN C, HAN Y J, 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.
- [70] LIU J X, SHEN X Q, WU Y, et al. Mechanical properties of hot-pressed high-entropy diboride-based ceramics [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, 9(3): 503–510.
- [71] TALLARITA G, LICHERI R, GARRONI S, et al. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 158: 100–104.
- [72] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Processing of dense high-entropy boride ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(12): 3815–3823.
- [73] ZHANG H M, ZHAO B, DAI F Z, et al. ($\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}$)B: A novel high-entropy monoboride with good electromagnetic interference shielding performance in K-band [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 77: 58–65.
- [74] MAYRHOFER P H, KIRNBAUER A, ERTELTHALER P, et al. High-entropy ceramic thin films; A case study on transition metal diborides [J]. *Scripta Materialia*, 2018, 149: 93–97.
- [75] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Two-step synthesis process for high-entropy diboride powders [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 103(2): 724–730.
- [76] 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]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 14299–14303.
- [77] QIN M D, YAN Q Z, LIU Y, et al. Bulk high-entropy hexaborides [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(12): 5775–5781.
- [78] 陈磊, 王恺, 苏文韬, 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 L, WANG K, SU W T, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(7): 748–758.
- [79] 徐亮, 王红洁, 苏磊. 高熵陶瓷研究进展 [J]. *宇航材料工艺*, 2021, 51(1): 1–9.
- XU L, WANG H J, SU L. *Aerospace Materials & Technology*, 2021, 51(1): 1–9.
- [80] WANG Y P, GAN G Y, WANG W, et al. Ab initio prediction of mechanical and electronic properties of ultrahigh temperature high-entropy ceramics ($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{M}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$)B₂ (M = Nb, Mo, Cr) [J]. *Physica Status Solidi B*, 2018, 255(8): 1800011.
- [81] GOLLA B R, MUKHOPADHYAY A, BASU B, et al. Review on ultra-high temperature boride ceramics [J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 111: 100651.
- [82] DAI F Z, SUN Y J, WEN B, et al. Temperature dependent thermal and elastic properties of high entropy ($\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}$)B₂: Molecular dynamics simulation by deep learning potential [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 72: 8–15.
- [83] ZHANG Y, GUO W M, JIANG Z B, et al. Dense high-entropy boride ceramics with ultra-high hardness [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 164: 135–139.
- [84] QIN M D, YAN Q Z, WANG H R, et al. High-entropy monoborides: Towards superhard materials [J]. *Scripta Materialia*, 2020, 189: 101–105.
- [85] FENG L, MONTEVERDE F, FAHRENHOLTZ W G, et al. Superhard high-entropy AlB₂-type diboride ceramics [J]. *Scripta Materialia*, 2021, 199: 113855.

(编辑 梁华银)