

# B<sub>4</sub>C 含量对(Ti<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.25</sub>Hf<sub>0.25</sub>Ta<sub>0.25</sub>)B<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 陶瓷力学性能及抗氧化性能的影响

刘国昂, 王海龙, 方 成, 黄飞龙, 杨 欢

(郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001)

**摘 要:** 新型高熵硼化物陶瓷具有优异的高温稳定性、低热导率等优点, 在高温热防护领域具有广阔的应用前景。

本研究采用硼/碳热还原法结合热压烧结技术在 1900 °C 下制备了(Ti<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.25</sub>Hf<sub>0.25</sub>Ta<sub>0.25</sub>)B<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 高熵硼化物陶瓷, 并研究了 B<sub>4</sub>C 第二相含量对其力学及抗氧化性能的影响规律。结果表明, B<sub>4</sub>C 均匀分布在高熵基体中, 有效改善了高熵陶瓷的相对密度和力学性能。当 B<sub>4</sub>C 体积分数为 20% 时, 复相陶瓷的抗弯强度、断裂韧性以及维氏硬度均达到最高, 分别为(570.0±27.6) MPa、(5.58±0.36) MPa·m<sup>1/2</sup> 和(24.6±1.1) GPa。微观结构分析表明, B<sub>4</sub>C 能够钉扎晶界、细化晶粒, 并能够引入裂纹偏转、分支等增韧机制, 最终实现复相陶瓷的强化及韧化。此外, 利用静态氧化实验, 揭示了 B<sub>4</sub>C 含量对复相陶瓷 800~1400 °C 抗氧化性能的影响。当 B<sub>4</sub>C 体积分数不小于 20% 时, 其氧化生成的玻璃相 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够均匀包裹(Zr, Hf)O<sub>2</sub>、TiO<sub>x</sub> 及 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等高熵基体对应的氧化物, 从而在陶瓷表面形成均匀致密的氧化层, 抑制氧向基体内部扩散, 降低氧化层厚度并提升复相陶瓷的抗氧化性能。本工作能够为高熵硼化物陶瓷的力学及抗氧化性能研究提供实验依据和数据支撑。

**关 键 词:** 高熵硼化物陶瓷; B<sub>4</sub>C; 力学性能; 抗氧化性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)06-0697-10

## Effect of B<sub>4</sub>C Content on Mechanical Properties and Oxidation Resistance of (Ti<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.25</sub>Hf<sub>0.25</sub>Ta<sub>0.25</sub>)B<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C Ceramics

LIU Guoang, WANG Hailong, FANG Cheng, HUANG Feilong, YANG Huan

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** High-entropy boride ceramics (HEBs) consisting of four or more principle metallic elements rapidly develop in recent years due to their outstanding unique physical properties and excellent elevated temperature properties, showing extraordinary promise as potential thermal protection materials applied in extreme environments. However, on the basis of unclear role of each element on their oxidation reaction, HEBs are generally

收稿日期: 2023-11-28; 收到修改稿日期: 2024-01-27; 网络出版日期: 2024-01-31

基金项目: 国家自然科学基金(U23A20562, 52172075, 52302074); 河南省杰出青年基金(202300410355); 河南省高校科技创新团队支持计划(23IRTSTHN001); 河南省自然科学基金(232300421323); 中国博士后科学基金(2021M702931) National Natural Science Foundation of China (U23A20562, 52172075, 52302074); Outstanding Youth Foundation of Henan Province (202300410355); Program for Innovative Research Team in Science and Technology in Universities of Henan Province (23IRTSTHN001); Natural Science Foundation of Henan Province (232300421323); China Postdoctoral Science Foundation (2021M702931)

作者简介: 刘国昂(2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: liuguolang2022@163.com

LIU Guoang (2000-), male, Master candidate. E-mail: liuguolang2022@163.com

通信作者: 王海龙, 教授. E-mail: 119whl@zzu.edu.cn; 方 成, 博士. E-mail: fangcheng@zzu.edu.cn

WANG Hailong, professor. E-mail: 119whl@zzu.edu.cn; FANG Cheng, PhD. E-mail: fangcheng@zzu.edu.cn

difficult to densify because of their low self-diffusion coefficients and possible sluggish diffusion effect, resulting in limited mechanical properties and low oxidation resistance. In this work, a novel type of HEBs,  $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{B}_2\text{-B}_4\text{C}$  composites, were prepared by boro/carbothermal reduction method combined with hot-pressing sintering at 1900 °C. The effect of  $\text{B}_4\text{C}$  at the volume fractions ranging from 10% to 30% on the mechanical properties and oxidation resistance of the composites was systematically investigated. Microstructure analyses indicate that homogenously distributed  $\text{B}_4\text{C}$  can suppress grain growth of the HEBs matrix and promote toughening mechanisms such as crack deflection and crack branching, consequently resulting in strengthening and toughening composites. When the volume fraction of  $\text{B}_4\text{C}$  is 20%, the as-prepared composite shows a high relative density (96.1%) and good mechanical properties with Vickers hardness of  $(24.6 \pm 1.1)$  GPa, flexural strength of  $(570.0 \pm 27.6)$  MPa and fracture toughness of  $(5.58 \pm 0.36)$   $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . In addition, exploration on the oxidation resistance of  $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{B}_2\text{-B}_4\text{C}$  composites at temperatures ranging from 800 °C to 1400 °C shows that excellent oxidation resistance occurs at the chosen temperatures due to the formation of a dense and continuous oxidation scale, which acts as a barrier layer preventing oxygen inward diffusion. The main compositions of the oxide scale are  $\text{TiO}_x$ ,  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$  oxides and  $\text{B}_2\text{O}_3$  at 800 °C, while multicomponent oxidation products of  $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{O}_x$ ,  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$  and  $\text{TiTaO}_4$  are formed in the oxide scale at 1100 °C. As the temperature increased to 1400 °C, thickness of the oxide layer significantly increases due to their volatilization of  $\text{B}_2\text{O}_3$ , while continuous  $\text{B}_2\text{O}_3$  glassy phase plays a crucial role in the oxidation process of HEBs. When the  $\text{B}_4\text{C}$  volume fraction not less than 20%,  $\text{TiTa}_2\text{O}_7$  and  $\text{TiO}_2$  which were embedded in  $\text{B}_2\text{O}_3$  glass, could effectively insulate inward oxygen and interfacial oxide thickness and enhance oxidation resistance of the composites. In summary, the primary work can be used as a reference to the researches relating to optimizing mechanical properties and oxidation resistance for HEBs.

**Key words:** high-entropy boride ceramic;  $\text{B}_4\text{C}$ ; mechanical property; oxidation resistance

近年来,由四种或四种以上元素以等(近)摩尔比组成的新型高熵陶瓷受到了国内外研究学者的广泛关注<sup>[1-5]</sup>,由于其具有独特的“高熵效应”,被赋予比传统陶瓷材料更加优异的综合性能。其中,高熵硼化物(HEB)陶瓷是一种由二维硼原子层和金属阳离子层交替组成的独特固溶体,材料内部存在大量的晶格畸变,从而展现出优异的力学性能和抗氧化性能<sup>[6]</sup>。此外,HEB 具有灵活的组元可设计性,对材料组元进行针对性设计,可满足不同应用条件需求<sup>[7-9]</sup>。

2016 年, Gild 等<sup>[10]</sup>以单主元硼化物为原料,通过高能球磨和放电等离子烧结(SPS)首次制备了一系列具有更高硬度和更优异耐温特性的高熵硼化物,如  $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 、 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}_2$  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,但遗憾的是,所制备 HEB 的相对密度仅有 92%,其力学性能也未达到理想状态。对于结构陶瓷,优异的力学性能与致密化程度密切相关,然而硼化物陶瓷的强共价键和低扩散系数使得制备高致密的 HEB 面临极大挑战<sup>[11-14]</sup>。硼/碳热还原法是提高烧结活性和促进 HEB 致密化的有效方法<sup>[15]</sup>, Zhang 等<sup>[16-17]</sup>通过硼/碳热还原法成功制备了多种高熵硼化物,相对密度可达 96%~99%,

与 Gild 等研究结果相比,高熵硼化物的力学特性得到显著提升。然而,在硼/碳热还原过程中  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、BO 等氧化物会挥发,因此需添加过量的  $\text{B}_4\text{C}$  才能确保反应彻底完成<sup>[5, 11]</sup>。

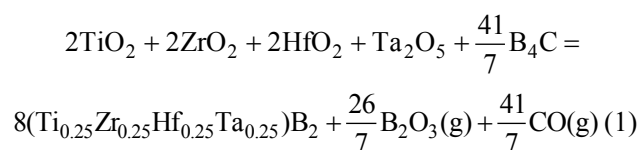
值得注意的是,  $\text{B}_4\text{C}$  本身也是一种高硬度、高熔点的第二相。在制备单主元硼化物陶瓷时,引入  $\text{B}_4\text{C}$  相可有效抑制基体晶粒生长,促进晶界扩散并提高陶瓷的相对密度和力学性能<sup>[18-19]</sup>。Zhao 等<sup>[20]</sup>在  $\text{TiB}_2$  陶瓷中添加了体积分数 20%的  $\text{B}_4\text{C}$ ,结果发现陶瓷的相对密度提高了 8%左右,并且材料的力学性能也得到了有效改善。另外,  $\text{B}_4\text{C}$  在高温下能够生成黏弹性的  $\text{B}_2\text{O}_3$  相,它可填充陶瓷表面的孔隙和裂缝,阻止氧进一步向材料内部扩散,从而有效增强陶瓷的抗氧化性能<sup>[21]</sup>。因此,在 HEB 陶瓷的制备过程中,将  $\text{B}_4\text{C}$  同时作为反应物和增强相,有望协同提升 HEB 的力学性能和抗氧化性能。

本工作采用硼/碳热还原法,通过添加不同含量的  $\text{B}_4\text{C}$ ,结合热压烧结工艺制备四种不同  $\text{B}_4\text{C}$  含量的  $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{B}_2\text{-B}_4\text{C}$  陶瓷,采用 XRD 和 SEM 等手段表征 HEB 陶瓷的物相、微观结构,揭示  $\text{B}_4\text{C}$  含量对材料力学性能和抗氧化性能的影响规律。

## 1 实验方法

### 1.1 陶瓷样品制备

以  $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Ta_2O_5$  四种氧化物粉体(纯度 99.9%, 粒径 1~3  $\mu m$ )作为原材料,以  $B_4C$  (纯度 99.9%, 粒径 1.5  $\mu m$ )作为硼源。首先将等摩尔比的  $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $HfO_2$  与  $B_4C$  进行配料,再经过滚筒球磨和旋转蒸发干燥后得到混合粉体。然后,将混合粉体置于石墨坩埚中,在 1900  $^{\circ}C$  真空烧结炉中制备  $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ta_{0.25})B_2$  陶瓷,反应机理如式(1)所示<sup>[11]</sup>:



为研究  $B_4C$  含量对材料性能的影响,实验分别添加了不同含量的  $B_4C$ ,依据反应机理(式(1)),最终制备的陶瓷材料中  $B_4C$  的体积分数分别达到 0、10%、20%和 30%,并将其分别命名为 HBC-0、HBC-1、HBC-2 以及 HBC-3。

### 1.2 性能测试与表征

采用阿基米德密度仪(DA-300R, 中国)表征陶瓷的相对密度。采用 XRD 衍射仪( $Cu-K\alpha$ , SmartLab SE, 日本)分析陶瓷的相组成。采用三点弯曲法测量材料的抗弯强度,试样的尺寸为 2 mm×3 mm×16 mm,加载速率为 0.5 mm/min,跨距为 10 mm。利用维氏硬度计(CMT4204, 中国)在抛光样品表面测量维氏硬度( $HV$ )并根据 Evans 公式(式(2))<sup>[22]</sup>计算材料的断裂韧性,施加载荷为 49 N,保荷时间为 15 s。采用场发射扫描电子显微镜(SEM; JSM-IT800, JEOL, 日本)观察材料的微观形貌。静态氧化实验在马弗炉(SX-Q18173, 中国)中进行,实验条件为 800、1100 和 1400  $^{\circ}C$  下氧化 1 h,氧化试样的尺寸为 5 mm×10 mm×10 mm。

$$K_{IC} = 0.16HV \cdot a^2 \cdot c^{-1.5} \quad (2)$$

其中,  $a$  为压痕半径,  $c$  为压痕裂纹扩展长度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ta_{0.25})B_2$ - $B_4C$ 陶瓷的相对密度、相组成及微结构特征

图 1 为不同陶瓷样品的 XRD 图谱,测量面垂直于热压面方向。由物相测试结果可知, HBC-0、HBC-1、HBC-2 和 HBC-3 的主相均为

$(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ta_{0.25})B_2$ 。相对于  $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ta_{0.25})B_2$  而言,  $B_4C$  的 X 射线散射因子较低,因此四种材料中均未出现  $B_4C$  所对应的衍射峰<sup>[11, 23]</sup>。

从图 1 还可以看出,当  $B_4C$  含量变化时, (101)、(100)以及(001)等晶面对应的主衍射峰均保持良好的对称性。采用 Jade 6.0 软件对其半峰宽(Full Width at Half Maxima, FWHM)和结晶度进行拟合计算,并将结果汇总于表 1 中。由表 1 可知,主衍射峰的结晶度基本保持不变,说明  $B_4C$  含量对高熵相的结晶度没有产生较大影响。

图 2 为不同陶瓷样品的表面微观结构及 EDS 图谱。从图中可以看出, HBC-0 样品中仅存在  $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ta_{0.25})B_2$  高熵相, Ti、Zr、Hf 和 Ta 四种元素分布均匀,没有明显的元素富集区域。而在 HBC-1、HBC-2 和 HBC-3 样品中则包含高熵相和  $B_4C$  相,分别呈现灰色和黑色,  $B_4C$  相均匀分布在高熵相基体中。随着  $B_4C$  相含量增加,高熵相基体依然保持均匀的元素分布,无元素偏析和富集现象出现,该结果与 XRD 图谱(图 1)分析结果保持一致,进一步证实引入  $B_4C$  相没有影响单相高熵固溶体的形成。

此外,考虑到扫描电镜对轻质原子 B 的分辨率限制,对 HBC-1 陶瓷样品进行了电子探针显微分析(EPMA)测试,如图 3 所示。从图中能够看出 HBC-1 陶瓷中包含两种物相,其中黑色相为  $B_4C$ ,与 B、C 元素对应;灰色相为  $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ta_{0.25})B_2$ ,与 Ti、Zr、Hf、Ta 元素对应,EPMA 结果与 SEM 结果保持一致,表明  $B_4C$  相均匀弥散分布在高熵相中。

不同陶瓷样品的相对密度和孔隙率如表 2 所示。单相高熵硼化物 HBC-0 的相对密度为 94.0%,引入  $B_4C$  第二相后,由于  $B_4C$  对材料的钉扎效应,降低了晶界的迁移速率,有利于气孔的排出<sup>[20]</sup>,因此 HBC-1、HBC-2 和 HBC-3 的相对密度随着  $B_4C$

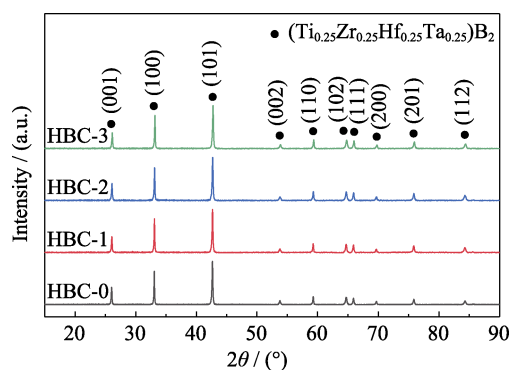


图 1 不同陶瓷样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of different ceramic samples

表 1 不同陶瓷样品对应衍射峰的半峰宽(FWHM)和结晶度

Table 1 FWHM and crystallinity of the corresponding diffraction peaks of different ceramic samples

|                        | Crystalline | HBC-0             | HBC-1             | HBC-2             | HBC-3             |
|------------------------|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| FWHM (2 $\theta$ )/(°) | (101)       | 0.187 $\pm$ 0.002 | 0.186 $\pm$ 0.002 | 0.194 $\pm$ 0.002 | 0.199 $\pm$ 0.002 |
|                        | (100)       | 0.119 $\pm$ 0.001 | 0.118 $\pm$ 0.002 | 0.131 $\pm$ 0.002 | 0.126 $\pm$ 0.002 |
|                        | (001)       | 0.153 $\pm$ 0.002 | 0.151 $\pm$ 0.003 | 0.163 $\pm$ 0.004 | 0.184 $\pm$ 0.003 |
| Crystallinity/%        | (101)       | 68.51 $\pm$ 0.55  | 70.30 $\pm$ 0.80  | 70.75 $\pm$ 0.85  | 68.93 $\pm$ 0.81  |
|                        | (100)       | 81.77 $\pm$ 0.85  | 81.85 $\pm$ 1.26  | 82.78 $\pm$ 1.31  | 81.92 $\pm$ 1.14  |
|                        | (001)       | 88.85 $\pm$ 1.04  | 89.39 $\pm$ 1.67  | 89.34 $\pm$ 1.86  | 90.85 $\pm$ 1.61  |

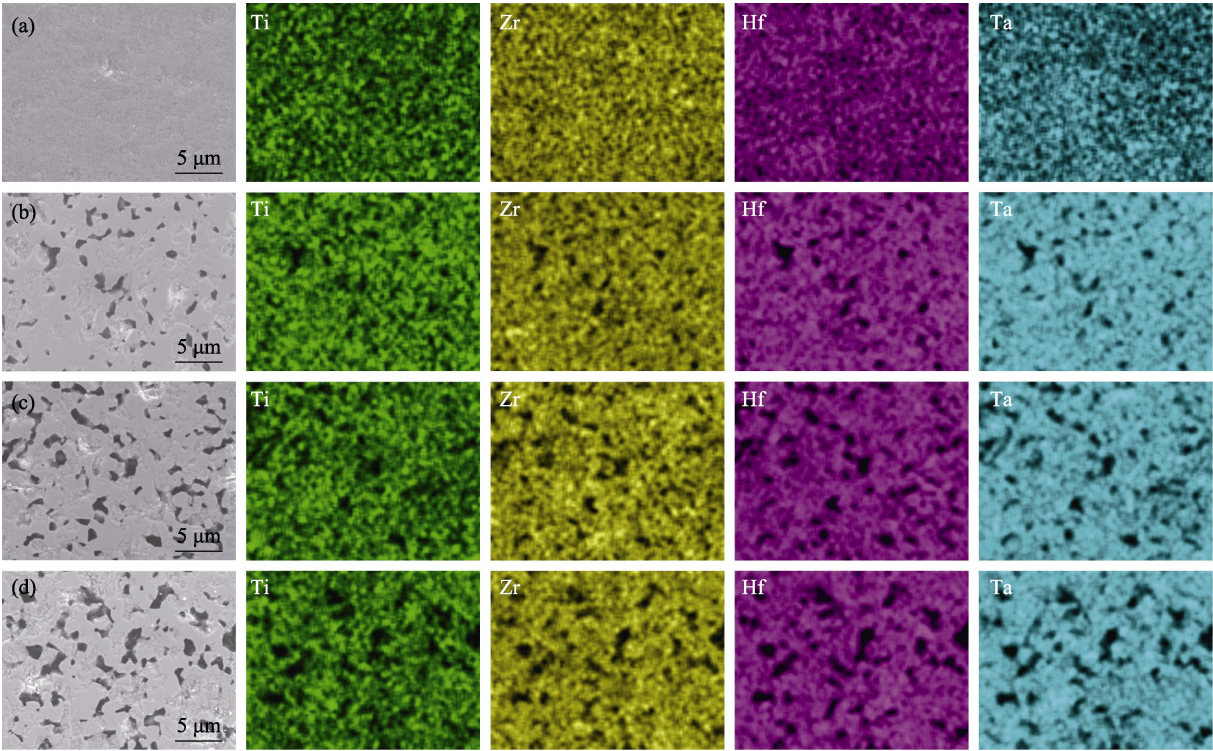


图 2 不同陶瓷样品的表面微观结构及 EDS 分析

Fig. 2 Surface morphologies and EDS analysis of different ceramic samples

(a) HBC-0; (b) HBC-1; (c) HBC-2; (d) HBC-3

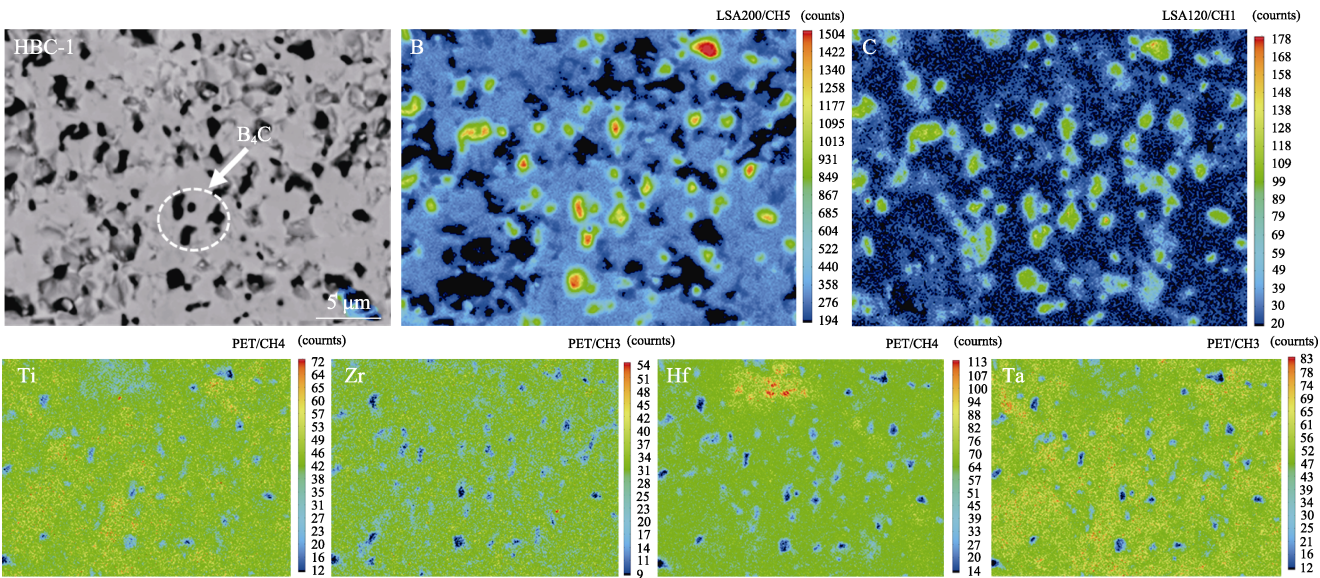


图 3 HBC-1 样品的表面形貌及其 EPMA 分析

Fig. 3 Surface morphology and EPMA analysis of HBC-1 sample

表 2 不同陶瓷样品的相对密度及孔隙率  
Table 2 Relative density and porosity of different ceramic samples

| Sample | Theoretical density/(g·cm <sup>-3</sup> ) | Bulk density/(g·cm <sup>-3</sup> ) | Relative density/% | Porosity/% |
|--------|-------------------------------------------|------------------------------------|--------------------|------------|
| HBC-0  | 8.59                                      | 8.07                               | 94.0               | 6.0        |
| HBC-1  | 8.03                                      | 7.66                               | 95.4               | 4.6        |
| HBC-2  | 7.78                                      | 7.50                               | 96.4               | 3.6        |
| HBC-3  | 7.54                                      | 7.40                               | 98.1               | 1.9        |

含量的增加而不断提升。当 B<sub>4</sub>C 体积分数为 30%时, HBC-3 的相对密度达到最大值 98.1%, 孔隙率由 6.0%降低至 1.9%。以上结果表明, 引入 B<sub>4</sub>C 可有效降低高熵陶瓷的孔隙率, 提高其相对密度。

2.2 (Ti<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.25</sub>Hf<sub>0.25</sub>Ta<sub>0.25</sub>)B<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 陶瓷的力学性能

表 3 汇总了不同陶瓷样品的力学性能数据。单相高熵硼化物 HBC-0 的抗弯强度为(409.0±37.4) MPa, 引入 10%的 B<sub>4</sub>C 后, 其抗弯强度大幅降低, 仅为(273.0±11.2) MPa。而继续增大 B<sub>4</sub>C 的添加量, 其强度又出现了大幅度回升。值得注意的是, 当 B<sub>4</sub>C 的体积分数为 20%时, 抗弯强度可达(570.0±27.6) MPa, 远远优于 HBC-0 材料。

表 3 不同陶瓷样品的抗弯强度、断裂韧性和硬度  
Table 3 Flexural strength, fracture toughness and hardness of different ceramic samples

| Sample | Flexural strength/MPa | Fracture toughness/(MPa·m <sup>1/2</sup> ) | Vickers hardness/GPa |
|--------|-----------------------|--------------------------------------------|----------------------|
| HBC-0  | 409.0±37.4            | 3.22±0.13                                  | 21.5±0.5             |
| HBC-1  | 273.0±11.2            | 4.85±0.16                                  | 22.2±0.3             |
| HBC-2  | 570.0±27.6            | 5.58±0.36                                  | 24.6±1.1             |
| HBC-3  | 418.0±8.3             | 5.14±0.45                                  | 23.3±0.8             |

为分析四种材料抗弯强度出现巨大差异的原因, 表征不同陶瓷样品的断口形貌, 如图 4 所示。由图 4(a, e)可以看出, HBC-0 样品中存在大量孔隙, 而随着 B<sub>4</sub>C 的引入, 材料中的孔隙逐渐减少, 当 B<sub>4</sub>C 体积分数为 30%时(图 4(d, h)), HBC-3 中的孔隙含量达到最低, 与表 2 中开气孔率测试结果保持一致。同时, 从断口形貌可以发现 HBC-0 的晶粒尺寸较为细小, 而引入 B<sub>4</sub>C 会对陶瓷的晶粒尺寸产生较大影响。当 B<sub>4</sub>C 体积分数为 10%时, 其晶粒尺寸明显增大, 这是由于设备真空度的限制, 烧结过程中不可避免地形成了一些氧化产物, 而低熔点的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 副产物会促进相邻晶粒的异常生长, 使晶粒尺寸增大<sup>[11]</sup>。当 B<sub>4</sub>C 含量继续增加时, B<sub>4</sub>C 作为第二相的钉扎效应将发挥主导作用, 其抑制晶粒生长的机

制将减小晶粒的尺寸, 这可以从 HBC-1、HBC-2 以及 HBC-3 的断口形貌中得到证实。根据霍尔-佩奇公式可知, 材料的强度与晶粒尺寸成反比<sup>[24]</sup>, 因此随着 B<sub>4</sub>C 含量增加, 陶瓷材料的强度先降低后升高。与 HBC-2 样品相比, 引入 30%的 B<sub>4</sub>C 后, 复相陶瓷中两相的晶粒尺寸均明显增大(图 4), 材料强度出现下降。这是由于硼化物陶瓷与 B<sub>4</sub>C 存在热膨胀失配, 高温冷却过程中在两相界面处易产生微裂纹, 削弱(Ti<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.25</sub>Hf<sub>0.25</sub>Ta<sub>0.25</sub>)B<sub>2</sub> 与 B<sub>4</sub>C 的相界面, 从而抑制第二相的钉扎效果<sup>[4]</sup>, 导致材料强度下降。

利用压痕法计算了四种材料的断裂韧性, 其结果汇总于表 3 中。HBC-0 的断裂韧性为(3.22±0.13) MPa·m<sup>1/2</sup>, 共价键结合能力强是高熵陶瓷断裂韧性较低的主要原因<sup>[10]</sup>。引入 B<sub>4</sub>C 后, 材料的断裂韧性均得到显著提升, 在四种材料中 HBC-2 的断裂韧性最高, 可达(5.58±0.36) MPa·m<sup>1/2</sup>。图 4 的断口形貌能够揭示其韧性差异的原因: HBC-1 和 HBC-3 样品断口形貌光滑平坦, 主要为穿晶断裂, 而 HBC-2 样品断口形貌中存在大量凹陷, 断裂模式主要为沿晶断裂, 说明在 HBC-2 材料的断裂过程中, 主裂纹会发生有效的偏转。为进一步分析其断裂韧性较高的原因, 对硬度测试后 HBC-2 样品的压痕表面进行了微观形貌分析。如图 5 所示, 当裂纹经过 B<sub>4</sub>C 相时, 不仅可以发生偏转和分叉, 而且可以直接穿过 B<sub>4</sub>C 第二相, 这些行为能够有效吸收材料断裂过程中的能量, 增加裂纹扩展阻力, 最终提升材料的断裂韧性<sup>[20, 25]</sup>。

实验同时测量了不同陶瓷样品的硬度, 单相高熵硼化物 HBC-0 的硬度为(21.5±0.5) GPa。混合法则是预测复相材料硬度的经验准则, 但实际上, 材料的物相组成、相对密度和晶粒尺寸等因素均会影响复相材料的硬度<sup>[26]</sup>。B<sub>4</sub>C 陶瓷的硬度约为 26 GPa, 高于本研究中的单相高熵硼化物, 因此, 引入 B<sub>4</sub>C 后, 材料的硬度出现了上升趋势, HBC-1 和 HBC-2 硬度分别达到(22.2±0.3)和(24.6±1.1) GPa。但当继续增大 B<sub>4</sub>C 的引入量时, 硬度发生下降。这是由于受到晶粒尺寸的影响, 不同含量的 B<sub>4</sub>C 聚集程度存在较大差异。较 HBC-2 而言, HBC-3 的晶粒尺寸较大, 使材料变形时位错遇到的相界频率降低, 从而减小了变形阻力, 因此虽然 HBC-3 样品的相对密度最大, 但其硬度仍低于 HBC-2 样品<sup>[24]</sup>。

综合上述力学性能测试结果, 可以发现引入 B<sub>4</sub>C 可有效强化 HEB 陶瓷的各项力学性能, 其中, 当引入 B<sub>4</sub>C 的体积分数为 20%时, 材料的抗弯强度、断裂韧性和硬度均达到四种材料中的最高值。

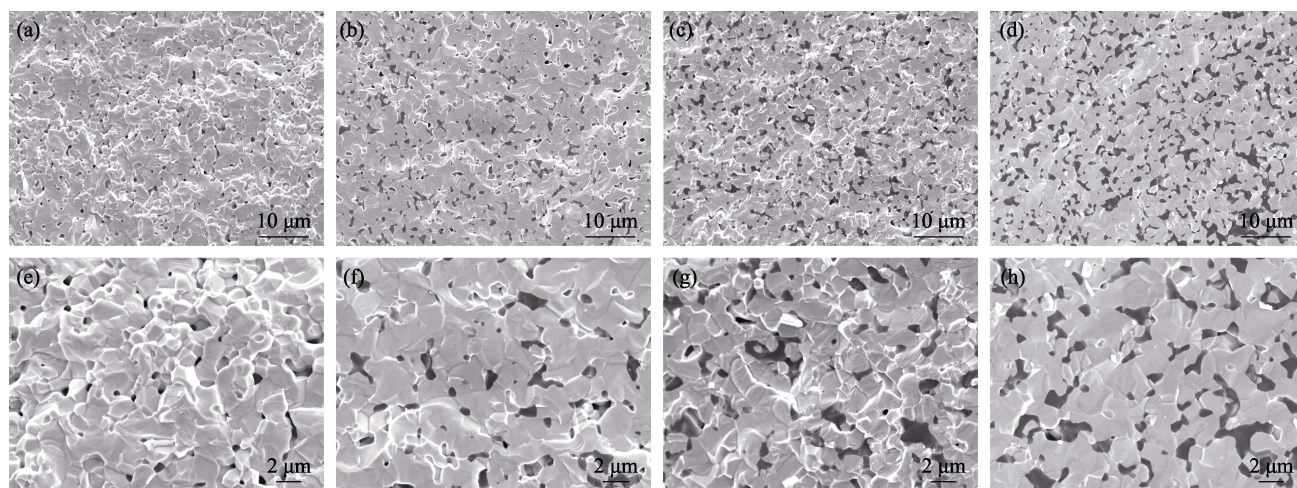


图 4 不同陶瓷样品的断口形貌

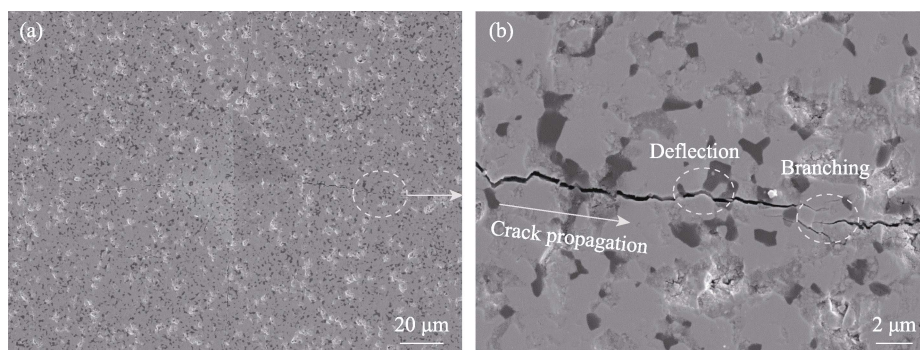
Fig. 4 Fracture morphologies of different ceramic samples  
(a, e) HBC-0; (b, f) HBC-1; (c, g) HBC-2; (d, h) HBC-3

图 5 HBC-2 样品的裂纹扩展的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of crack propagation of HBC-2 sample  
(a) Indentation morphology; (b) Crack propagation

### 2.3 $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{B}_2\text{-B}_4\text{C}$ 陶瓷的抗氧化性能

HEB 陶瓷的应用领域均涉及极端热/力/氧耦合环境<sup>[1,7,10]</sup>, 因此有必要研究不同材料的抗氧化行为, 从力学性能和抗氧化性能协同的角度, 筛选出最优的材料组分比例。对 HBC-1、HBC-2 和 HBC-3 三种陶瓷样品分别开展了静态氧化实验, 以对比其抗

氧化性能差异。

将不同陶瓷样品在 800、1100 和 1400 °C 静态氧化 1 h, 并对样品的氧化表面进行 XRD 分析, 其结果如图 6 所示。经过 800 °C 氧化 1 h 后, 三种材料氧化层表面的主相均为  $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{B}_2$ , HBC-1 表面还存在少量  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{TiO}_x$  (包括  $\text{TiO}$  和  $\text{TiO}_2$  等) 氧化物, 而在 HBC-2 和 HBC-3 样品表面则存在少量的  $\text{TiO}_x$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  氧化物,

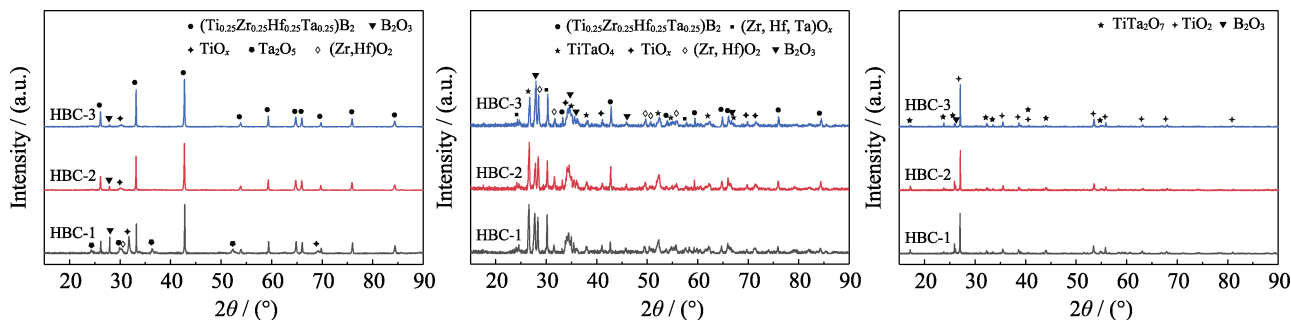


图 6 不同陶瓷样品静态氧化 1 h 后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of different ceramic samples after static oxidation for 1 h  
(a) 800 °C; (b) 1100 °C; (c) 1400 °C

如图 6(a)所示。三种材料的氧化程度均较小,氧化物含量较低,说明在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  静态氧化时,  $B_4C$  会氧化生成  $B_2O_3$  玻璃相<sup>[27]</sup>并覆盖在样品表面,从而阻碍氧进一步向内扩散,对  $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ta_{0.25})B_2$  基体具有较好的保护作用。当温度升高至  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $B_2O_3$  挥发<sup>[28]</sup>后,更多的  $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ta_{0.25})B_2$  相直接与氧接触,基体的氧化程度加剧,不同陶瓷样品的氧化表面主要由  $(Zr, Hf, Ta)O_x$ 、 $(Zr, Hf)O_2$ 、 $TiTaO_4$ 、 $B_2O_3$  等氧化物构成,如图 6(b)所示。当温度达到  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,三种陶瓷样品中高熵基体相对应的衍射峰完全消失,氧化表面产物仅由  $TiTa_2O_7$ 、 $TiO_2$  两种主相以及残余的  $B_2O_3$  相组成,如图 6(c)所示。

氧化层截面的微观形貌分析能够直观反映材料的抗氧化能力,三种材料在不同温度氧化后的截面形貌如图 7 所示。在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  下三种陶瓷样品的氧化层厚度均较小,其中 HBC-1 样品的氧化层厚度约为  $3.8\text{ }\mu\text{m}$ ,而 HBC-2 和 HBC-3 的氧化层厚度分别约为  $2.3$  和  $2.1\text{ }\mu\text{m}$ 。当温度提升至  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,三种材料的氧化层厚度均增加,且基本保持一致( $7.0\sim 7.5\text{ }\mu\text{m}$ )。但在  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  下静态氧化时,不同陶瓷样品的氧化层厚度差异较明显, HBC-2 和 HBC-3 的氧化层厚度分别为  $56.1$  和  $56.3\text{ }\mu\text{m}$ ,而 HBC-1 的氧化层厚度为

$66.4\text{ }\mu\text{m}$ ,表明 HBC-2 和 HBC-3 具有更加优异的抗氧化性能。

为了进一步对比不同陶瓷样品的抗氧化性能优劣,分析氧化层厚度变化的原因,表征其氧化层表面的微观形貌。图 8 为不同的陶瓷样品在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  静态氧化 1 h 后的表面微观形貌,三种材料表面  $B_2O_3$  玻璃相的分布存在差异。由于 HBC-1 样品中  $B_4C$  含量较少且分布不均匀,表面形成了两种特征区域,如图 8(a, d)所示。其中,区域 1 主要由  $B_2O_3$  玻璃相组成,区域 2 主要由  $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ta_{0.25})B_2$  的氧化物组成,主要包括  $TiO_x$  和少量的  $Ta_2O_5$ 、 $(Zr, Hf)O_2$ 。 $TiO_2$  比  $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Ta_2O_5$  的蒸气压更高<sup>[29]</sup>,会以  $TiO$  的形式先扩散到样品表面,从而在不同陶瓷样品表面形成  $TiO_x$ 。随着  $B_4C$  含量增加, HBC-2 样品表面形成了相对致密的  $B_2O_3$  玻璃相,如图 8(b, e)所示。而在 HBC-3 样品中,由于仍存在大量未氧化的  $B_4C$  相,其氧化表面出现了两相交替分布的结构,如图 8(c, f)所示。

由于在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  静态氧化时 HBC-1 的氧化产物较多,采用 SEM-EDS 进一步表征其氧化层的元素分布。如图 9 所示,在缺乏  $B_2O_3$  玻璃相的保护区域,  $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ta_{0.25})B_2$  发生初步氧化。Ti 和 Ta 元

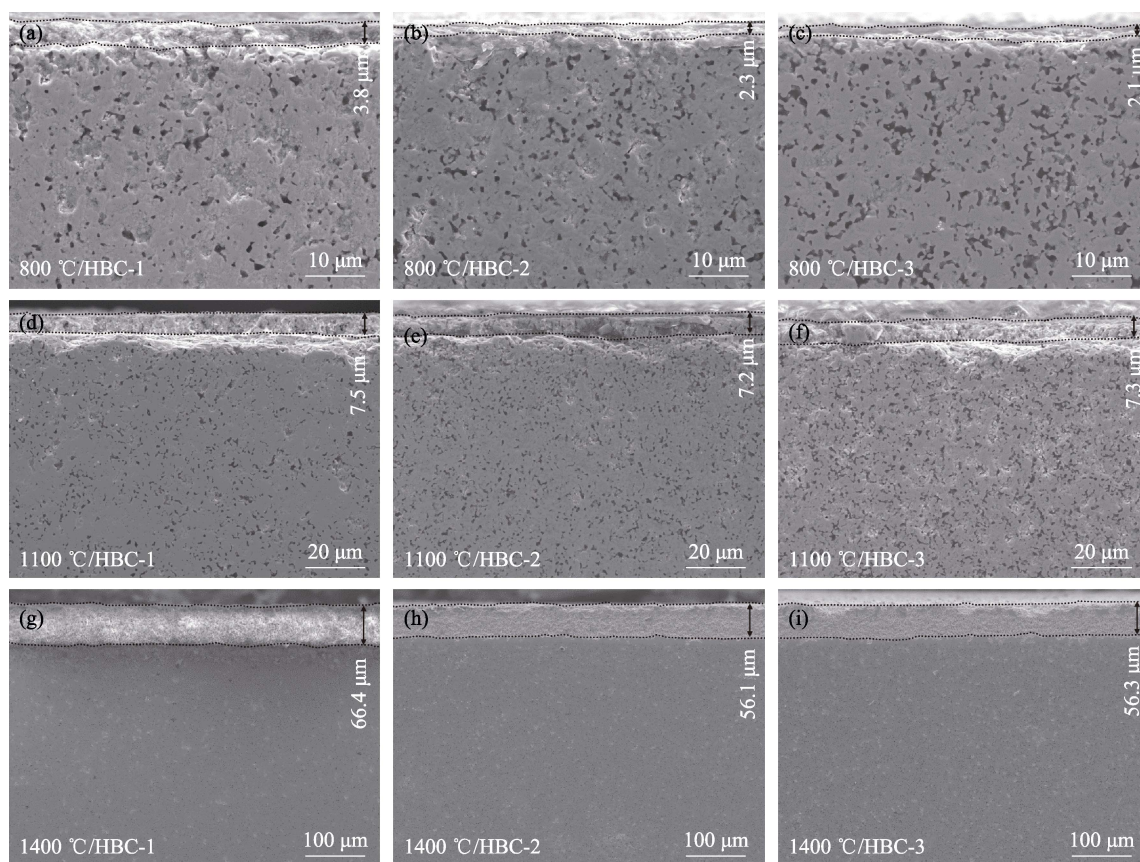


图 7 不同陶瓷样品在不同温度静态氧化 1 h 后的截面微观形貌

Fig. 7 Cross-sectional morphologies of different ceramic samples after static oxidation at different temperatures for 1 h

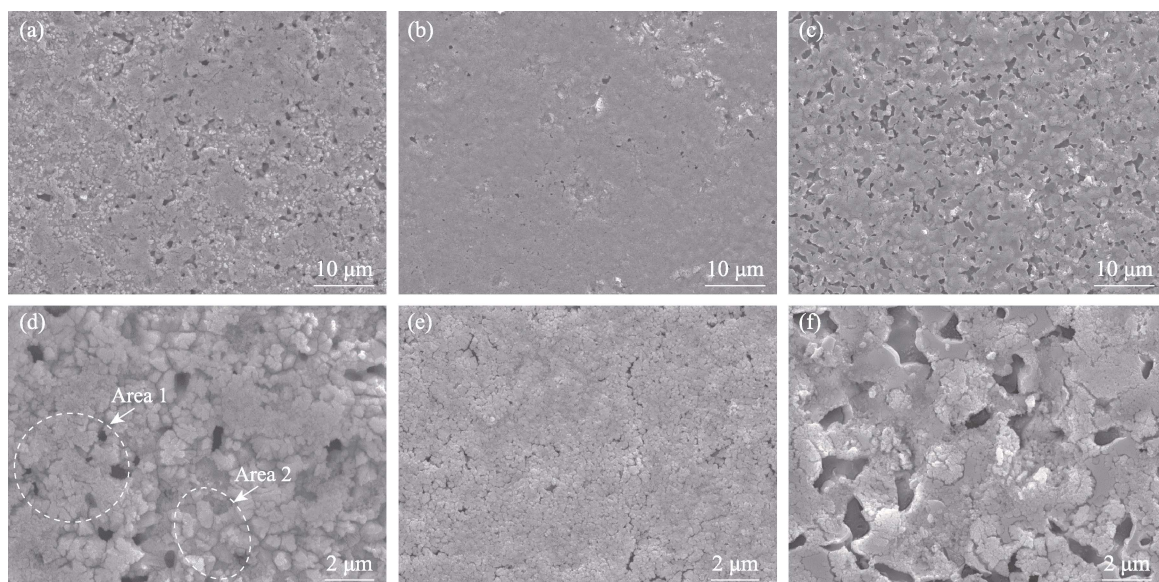


图 8 不同陶瓷样品 800 °C 静态氧化后的表面形貌

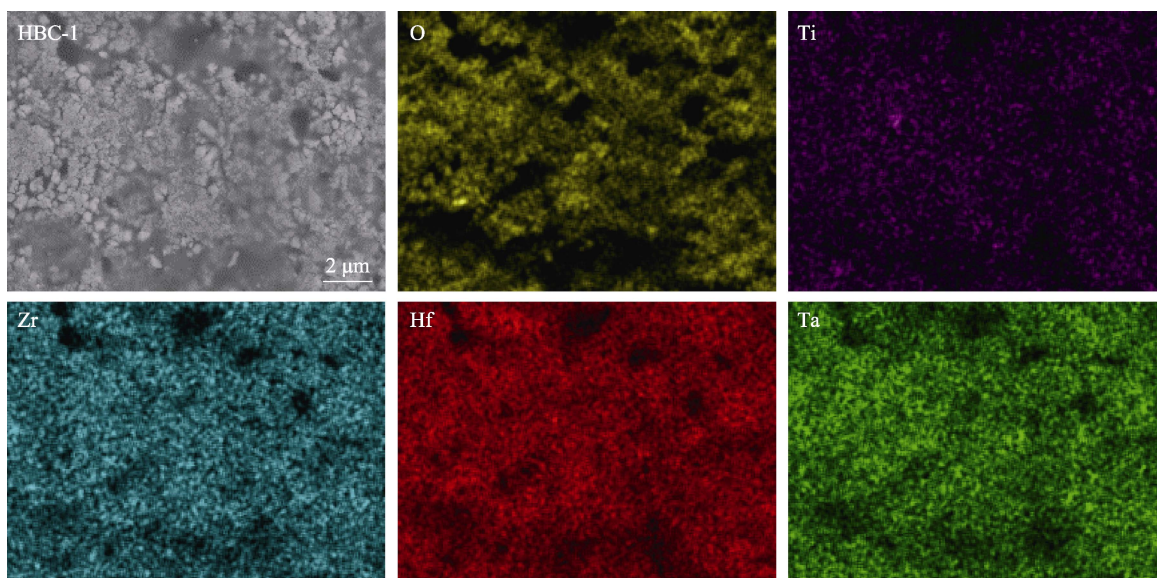
Fig. 8 Surface morphologies of different ceramic samples after static oxidation at 800 °C  
(a, d) HBC-1; (b, e) HBC-2; (c, f) HBC-3

图 9 HBC-1 样品 800 °C 静态氧化后的表面形貌及 EDS 图谱

Fig. 9 Surface morphology and EDS mappings of HBC-1 sample after static oxidation at 800 °C

素出现了少量的偏聚现象, 与 XRD 结果中存在的  $\text{TiO}_x$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  氧化物相对应; 而 Zr、Hf 两种元素的分布保持一致, 但是由于氧化温度较低, 形成的氧化物尺寸和含量均较小, 很难从图中区分  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$  相。结合 XRD 和 SEM-EDS 结果可知, 800 °C 静态氧化后陶瓷样品的主相仍为  $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{B}_2$  高熵相, 氧化物的尺寸和含量均较小, 且均匀分布在氧化层表面。

随着氧化温度升高, 1100 °C 静态氧化时  $\text{B}_2\text{O}_3$  开始挥发, 不同陶瓷样品氧化后的表面微观形貌发生了显著变化, 如图 10 所示。在 HBC-1 样品表面发现了大量方形的氧化物(图 10(a, d)), 结合 XRD 图

谱(图 6(b))和 EDS 图谱分析确定其为  $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{O}_x$  相, 而由于原始高熵陶瓷基体相晶粒尺寸差异, 所形成的  $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{O}_x$  相的尺寸也相差较大。同时, 随着  $\text{B}_4\text{C}$  含量增加, HEB-2 和 HBC-3 氧化层的连续性和均匀性均得到有效改善, 如图 10(b, c)所示。

当氧化温度继续提升至 1400 °C 时, 氧化层的表面形貌如图 11 所示。在 1400 °C 氧化时, 由于  $\text{B}_2\text{O}_3$  的剧烈挥发, 三种材料表面的  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒基本消失, 仅存在少量黏稠状的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 。由图 11(a~c)可知, 三种材料的表面氧化层的形貌基本一致, 这也与 XRD 结果(图 6(c))相对应。但三种材料的氧化物尺

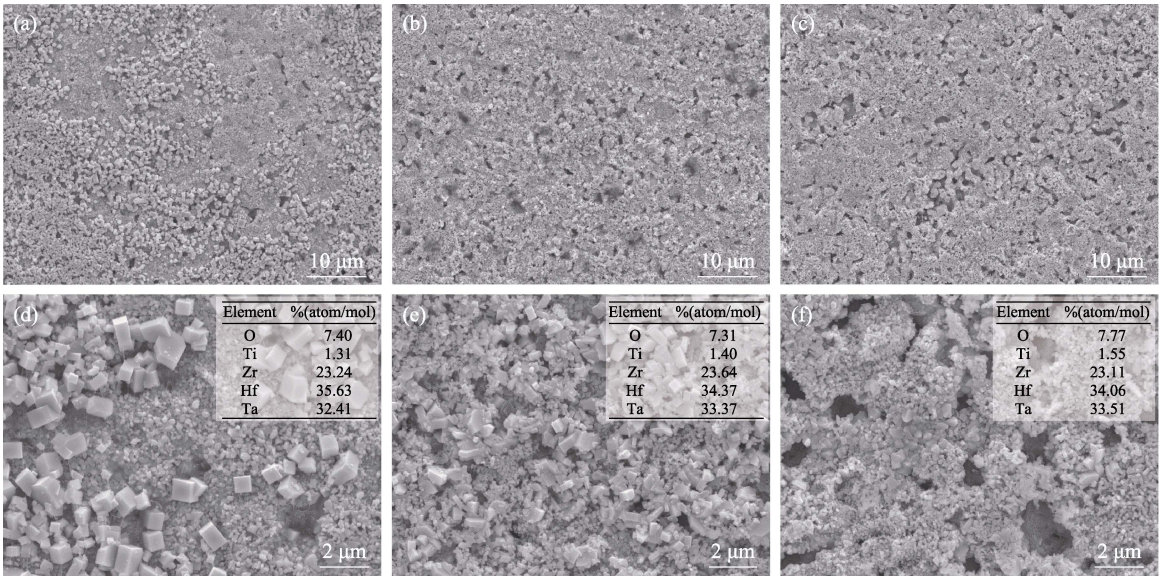


图 10 不同陶瓷样品 1100 °C 静态氧化后的表面形貌

Fig. 10 Surface morphologies of different ceramic samples after static oxidation at 1100 °C  
(a, d) HBC-1; (b, e) HBC-2; (c, f) HBC-3

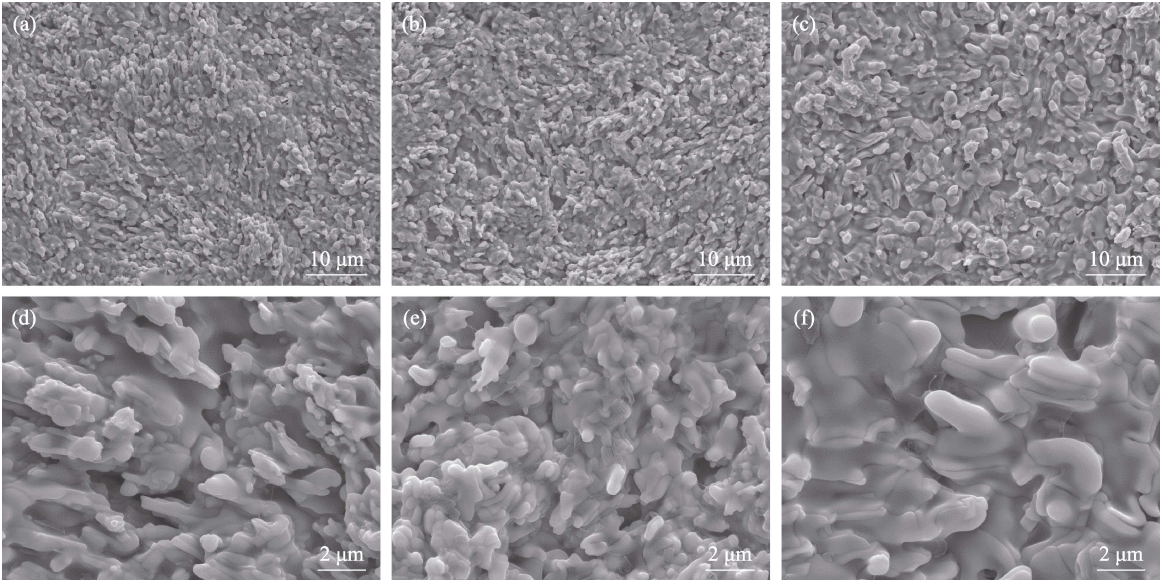


图 11 不同陶瓷样品 1400 °C 静态氧化后的表面形貌

Fig. 11 Surface morphologies of different ceramic samples after static oxidation at 1400 °C  
(a, d) HBC-1; (b, e) HBC-2; (c, f) HBC-3

寸存在差异, 与 HBC-1 和 HBC-2 相比, HBC-3 表面的氧化物尺寸明显增大, 这不仅与三种材料的原始晶粒尺寸有关, 也与氧化层中  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量密切相关。在 HBC-3 中, 由于内部扩散到表面的  $\text{B}_2\text{O}_3$  较多,  $\text{B}_2\text{O}_3$  的蒸发-凝聚和溶解-析出引起了氧化产物的粗化<sup>[30]</sup>。但综合来看, 三种陶瓷的氧化层都很致密, 均能有效缓解氧化气氛向基体内部的扩散。综上所述, 与 HBC-1 材料相比, HBC-2 和 HBC-3 材料在 800~1400 °C 均表现出更优异的抗氧化性能, 加入  $\text{B}_4\text{C}$  有利于提升 HEB 陶瓷的抗氧化性能。

### 3 结论

本研究以  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{B}_4\text{C}$  为原料, 采用硼/碳热还原法和热压烧结工艺, 制备了四种不同  $\text{B}_4\text{C}$  含量的 $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{B}_2\text{-B}_4\text{C}$  陶瓷材料, 探究了  $\text{B}_4\text{C}$  含量(10%、20%、30%)对 HEB 力学性能和抗氧化性能的影响规律, 主要结论如下:

1) 加入  $\text{B}_4\text{C}$  使  $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{-B}_4\text{C}$  陶瓷的相对密度得到有效改善, 这是由于  $\text{B}_4\text{C}$  的钉扎效

应降低了晶界的迁移速率, 更加有利于排出气孔;

2)  $B_4C$  含量对 HEB 陶瓷性能产生显著影响, 当  $B_4C$  含量为 20% 时, 复相陶瓷展现出最优异的力学性能, 其抗弯强度、断裂韧性和硬度分别为  $(570.0 \pm 27.6)$  MPa、 $(5.58 \pm 0.36)$   $MPa \cdot m^{1/2}$  和  $(24.6 \pm 1.1)$  GPa;

3) 在高温下  $B_4C$  能够氧化生成玻璃相  $B_2O_3$ ,  $B_2O_3$  均匀覆盖在陶瓷表面, 从而增强了 HEB 陶瓷的抗氧化性能。当  $B_4C$  含量不小于 20% 时, 材料氧化层的致密性和均匀性均得到显著改善。

## 参考文献:

- [1] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, *et al.* Processing of dense high-entropy boride ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(12): 3815.
- [2] MAYRHOFER P H, KIRNBAUER K, ERTELTHALER P, *et al.* High-entropy ceramic thin films; A case study on transition metal diborides. *Scripta Materialia*, 2018, **149**: 93.
- [3] XIANG H M, XING Y, DAI F Z, *et al.* High-entropy ceramics: present status, challenges, and a look forward. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10**(3): 385.
- [4] ZHAO P B, ZHU J B, LI M L, *et al.* Theoretical and experimental investigations on the phase stability and fabrication of high-entropy monoborides. *Journal of European Ceramic Society*, 2023, **43**(6): 2320.
- [5] ZHANG W M, DAI F Z, XIANG H M, *et al.* Enabling highly efficient and broadband electromagnetic wave absorption by tuning impedance match in high-entropy transition metal diborides (HE TMB<sub>2</sub>). *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10**(6): 1299.
- [6] BACKMAN L, GILD J, LUO J, *et al.* Part I: theoretical predictions of preferential oxidation in refractory high entropy materials. *Acta Materialia*, 2020, **197**: 20.
- [7] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, BRENNER D W, *et al.* High-entropy ultra-high-temperature borides and carbides: a new class of materials for extreme environments. *Annual Review of Materials Research*, 2021, **51**(1): 165.
- [8] STORR B, MOORE L, CHAKRABARTY K, *et al.* Properties of high entropy borides synthesized via microwave-induced plasma. *APL Materials*, 2022, **10**(6): 061109.
- [9] ZHAO P B, ZHU J B, YANG K J, *et al.* Outstanding wear resistance of plasma sprayed high-entropy monoboride composite coating by inducing phase structural cooperative mechanism. *Applied Surface Science*, 2023, **616**: 156516.
- [10] 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. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 37946.
- [11] QIAO L J, LIU Y, GAO Y, *et al.* First-principles prediction, fabrication and characterization of  $(Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Zr_{0.2})B_2$  high-entropy borides. *Ceramics International*, 2022, **48**(12): 17234.
- [12] TALLARITA G, LICHERI R, GARRONI S, *et al.* High-entropy transition metal diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering: a comparative investigation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **40**(4): 842.
- [13] WUCHINA E, OPILA E, OPEKA M, *et al.* UHTCs: ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications. *The Electrochemical Society Interface*, 2007, **16**(4): 30.
- [14] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I, *et al.* Refractory diborides of zirconium and hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(5): 1347.
- [15] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, *et al.* Two-step synthesis process for high-entropy diboride powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103**(2): 724.
- [16] ZHANG Y, GUO W M, JIANG Z B, *et al.* Dense high-entropy boride ceramics with ultra-high hardness. *Scripta Materialia*, 2019, **164**: 135.
- [17] ZHANG Y, JIANG Z B, SUN S K, *et al.* Microstructure and mechanical properties of high-entropy borides derived from boro/carbothermal reduction. *Journal of European Ceramic Society*, 2021, **39**(13): 3920.
- [18] MA H B, LIU H L, ZHAO J, *et al.* Pressureless sintering, mechanical properties and oxidation behavior of  $ZrB_2$  ceramics doped with  $B_4C$ . *Journal of European Ceramic Society*, 2015, **35**(10): 2699.
- [19] MEUMAN E W, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G. Processing, microstructure, and mechanical properties of zirconium diboride-boron carbide ceramics. *Ceramics International*, 2017, **43**(9): 6942.
- [20] ZHAO J, LI Q G, CAO W X, *et al.* Influences of  $B_4C$  content and particle size on the mechanical properties of hot pressed  $TiB_2$ - $B_4C$  composites. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2021, **9**(3): 1239.
- [21] HAO J J, LI J Y, ZOU B L, *et al.* Effect of phase composition on the oxidation resistance of  $ZrB_2$ -SiC coatings. *Journal of European Ceramic Society*, 2022, **42**(5): 2097.
- [22] MA M D, YE B L, HAN Y J, *et al.* High-pressure sintering of ultrafine-grained high-entropy diboride ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103**(12): 6655.
- [23] MONTEVERDE F, SARAGA F, GABOARDI M. Compositional disorder and sintering of entropy stabilized (Hf, Nb, Ta, Ti, Zr) $B_2$  solid solution powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **40**(12): 3807.
- [24] MOSHTAGHIOUN B M, GOMEA-ARCIA D, DOMING-RODRIGUEZ A, *et al.* Grain size dependence of hardness and fracture toughness in pure near fully-dense boron carbide ceramics. *Journal of European Ceramic Society*, 2016, **36**(7): 1829.
- [25] ZHANG Y, SUN S K, GUO W M, *et al.* Optimal preparation of high-entropy boride-silicon carbide ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10**(1): 173.
- [26] LIU J X, SHEN X Q, WU Y, *et al.* Mechanical properties of hot-pressed high-entropy diboride-based ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, **9**(4): 503.
- [27] SONG Q, ZHANG Z H, HU Z Y, *et al.* Influences of the pre-oxidation time on the microstructure and flexural strength of monolithic  $B_4C$  ceramic and  $TiB_2$ -SiC/ $B_4C$  composite ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **831**: 154852.
- [28] FAHRENHOLTZ W G. Thermodynamic analysis of  $ZrB_2$ -SiC oxidation: formation of a SiC-depleted region. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(1): 143.
- [29] YE B L, WEN T Q, CHU Y H. High-temperature oxidation behavior of  $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C$  high-entropy ceramics in air. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103**(1): 500.
- [30] ZENG L Y, LIU Q Y, SUN S K. Microstructure evolution of  $MeB_2$  ( $Me=Zr, Ti$ ) powders prepared by borothermal reduction during heat treatment at 1000 °C–1800 °C. *Ceramics International*, 2020, **45**(17): 23794.