

引文格式:李静文,吕熙睿,张洁.含稀土元素高熵硼化物陶瓷高温氧化性能研究[J].航空制造技术,2026,69(17):26010055.

LI Jingwen, LÜ Xirui, ZHANG Jie. Study on high temperature oxidation performance of rare earth-containing high-entropy diboride ceramic[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2026, 69(17): 26010055.

含稀土元素高熵硼化物陶瓷高温氧化性能研究

李静文^{1,2}, 吕熙睿¹, 张洁¹

(1. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016;

2. 中国科学技术大学材料科学与工程学院, 沈阳 110016)

[摘要] 高超声速飞行器服役的极端热环境对热防护材料提出了严苛要求,因此,过渡金属二硼化物陶瓷因自身具有优异的高温稳定性而成为关键候选材料。其中,材料在极端环境下的氧化行为演化机制已成为该领域的研究焦点。高熵化设计与稀土元素改性为提升二硼化物抗氧化性能提供了新思路。本研究采用硼/碳热还原法结合放电等离子烧结法制备了含稀土元素的高熵硼化物($\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}$) B_2 ,系统研究其在1400~1600℃的氧化行为,聚焦稀土元素对氧化产物演变与氧化膜微观结构的调控机制。结果表明,Sc与Yb的引入诱导生成了 $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{HfO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃相及稀土硼酸盐((Sc, Yb) BO_3),有效抑制了 B_2O_3 的挥发。同时,稀土元素与过渡金属的协同作用促进了多稀土共掺杂氧化锆固溶体(co-stabilized c-(Zr, Hf) O_2)及萤石相(Zr, Hf, Nb, Sc, Yb) O_{2-x} 氧化物的形成,高温下玻璃相与固相氧化物骨架稳定性优异。本研究为新型高温抗氧化高熵硼化物的成分设计与性能优化提供了理论依据。

关键词: 超高温陶瓷(UHTC); 高熵硼化物; 稀土元素; 高温氧化; 氧化机制

中图分类号: V2; TB332

文献标志码: A

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.26010055



李静文

博士研究生,研究方向为超高温硼化物陶瓷材料。

随着临近空间高超声速飞行器对更高速度、更长航时服役及可重复使用的新需求^[1-2],再入飞行器面临着极其严酷和复杂的力热耦合环境,气动加热效应使得鼻锥和翼缘部分的温度逐渐攀升至2000℃以上^[3-4],亟待开发能够在极端环境下保持高强度、抗氧化、可重复和长时使用的热防护系统。超高温陶瓷(Ultra-high temperature ceramics, UHTC)熔点超过3000℃,且在2000℃以上能保持良好的物理和化学稳定性,被认为是极具应用潜力的超高温材料体系^[5]。在有氧高温环境下,过渡金属碳化物和氮化物生成的气态产物(CO_x 和 NO_x)蒸气压高,会造成材料

持续尺寸衰退;而过渡金属二硼化物生成的液态 B_2O_3 产物有助于抑制由氧扩散主导的连续氧化过程,表现出更优异的高温氧化行为,有望满足严苛的气动热环境对材料抗氧化烧蚀性能的要求^[6-9]。

超高温二硼化物中,第IVB族过渡金属二硼化物 ZrB_2 和 HfB_2 的抗氧化性能最优,在1000℃以下有氧环境中,会生成由氧化硼玻璃相与氧化锆或氧化铪固体骨架构成的连续致密复合保护层。然而,玻璃相在高于1000℃时会迅速挥发,留下多孔的氧化物骨架,丧失对基体的有效保护^[10-11]。引入不低于20% SiC或者15%金属硅化物的多相超高温硼化

收稿日期:2026-04-09;退修日期:2026-04-20;录用日期:2026-05-11

通信作者:张洁,研究员,博士生导师,从事极端环境用先进涂层的应用基础研究。

物,能够在 1100 °C 氧化后生成高黏度的硼硅酸盐玻璃,起到良好的氧气扩散屏障作用,氧化动力学遵循抛物线规律^[12]。但当温度超过 1600 °C 后,第二相 SiC 发生活性氧化形成气态 SiO,抑制了硼硅酸盐玻璃形成,此时多孔过渡金属氧化物骨架起不到保护作用^[13]。面对更高的应用温度以及更恶劣的烧蚀环境,复杂成分超高温硼化物陶瓷通过控制不同特性氧化产物的生成,能够在更宽温度范围内展现出良好的抗氧化及耐烧蚀能力^[14-15]。此外,添加 La₂O₃、Yb₂O₃、Y₂O₃ 和 CeO₂ 等稀土氧化物的超高温硼化物^[16-19],在氧化过程中生成稀土钨酸盐/稀土硅酸盐等复杂氧化物,并伴随体积膨胀,使氧化膜结构稳定性和阻氧能力提升。

高熵陶瓷通过引入多种主元提高构型熵,显著扩展了成分设计空间和性能调控边界^[20-22]。近年来,研究人员在构筑含稀土高熵硼化物陶瓷方面做出了诸多尝试,成功在四主元 (Hf_{0.28}Zr_{0.28}Ta_{0.28}RE_{0.16})B₂^[23] 以及十主元 (TM_{0.9}RE_{0.1})B₂^[24] 高熵硼化物中引入了稀土元素。含稀土高熵硼化物陶瓷原子尺度上复杂的局域环境,有望通过多主元选择性氧化,协同调控反应产物组成。结构上本征晶格畸变导致的原子扩散迟滞,对于氧化层结构影响有待进一步探索。

为此,本研究设计了一种含稀土元素的五元高熵硼化物。聚焦于单组份硼化物体系中兼具最高熔点、高起始氧化温度以及对应的氧化物熔点高等优势的 ZrB₂ 和 HfB₂ 成分,在此基础上,在体系中同时引入 VB 族过渡金属元素 Nb 以及 Sc 和 Yb 两种稀土元素。高温下,Sc 和 Yb 元素的氧化物标准生成吉布斯自由能显著低于过渡金属 Zr 和 Hf,以期改善二硼化物高温氧化性能。进一步,依据单相形成判据^[25-26],计算得到等摩尔比高熵 (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Sc_{0.2}Yb_{0.2})B₂ 体系的晶格参数 c 的差异 (δ_c) 值为

4.21%,有望获得单相高熵二硼化物。为模拟超高温陶瓷氧化过程、抑制多主元中温选择氧化,拟采用快速加热方式至目标温度。具体地,采用硼/碳热还原法 (Boro/carbothermal reaction, BCTR) 结合放电等离子烧结 (Spark plasma sintering, SPS) 的工艺制备五元等摩尔比 (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Sc_{0.2}Yb_{0.2})B₂ 高熵陶瓷块体,系统研究 1400~1600 °C 下的氧化产物组成和氧化膜形貌随时间的演化过程,并阐明稀土元素与过渡金属元素在高温氧化过程中的协同氧化机制。

1 试验及方法

1.1 样品制备

试验选用商用 ZrO₂、HfO₂、Nb₂O₅、Sc₂O₃、Yb₂O₃ (1~2 μm, 纯度 99.9%, 定南大华新材料资源有限公司)、B₄C (2~3 μm, 纯度 99.5%, 上海麦克林生化科技股份有限公司) 和 C 粉末 (5~10 μm, 纯度 99.99 %, 上海麦克林生化科技股份有限公司), 将 5 种氧化物粉体按等摩尔比进行称量,并与 B₄C 和 C 粉末按照摩尔比 2 : 5 : 14 进行配料。将混合粉体加入氮化硅球磨罐中,以无水乙醇为介质球磨 24 h, 所得混合浆料在 80 °C 干燥箱中烘干 12 h。将烘干后的粉体冷压制成 $\phi 20$ mm × 4 mm 的圆片,以确保粉体之间的充分接触,随后使用真空碳管炉 (MT-18-22, 上海晨华科技股份有限公司) 以 5 °C /min 升温至 2000 °C 保温 1 h, 随后以 10 °C /min 降至室温得到 (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Sc_{0.2}Yb_{0.2})B₂ 粉体。采用放电等离子烧结炉 (FHP-828, 上海哈腾电炉设备有限公司) 将制备的高熵硼化物粉体致密化。烧结过程中升温速率为 50 °C /min, 烧结压力 50 MPa、烧结温度 1900 °C、保温时间 15 min, 烧结完成后随炉冷却至室温后取出样品。

1.2 氧化测试

将 (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Sc_{0.2}Yb_{0.2})B₂ 块体加工成尺寸为 4 mm × 4 mm × 3 mm 的

试样,表面经砂纸打磨后,在 1400 °C、1500 °C 和 1600 °C 下的空气气氛中进行 10 min、20 min 和 30 min 的等温氧化试验。为减少升温过程的影响,采用 CM 快速升温实验炉 (CM1610 BL, CM Furnaces Inc., 美国) 开展氧化测试。具体过程如下: 首先,以 170 °C /min 的速率升温至目标温度,利用设备自动升降系统将带试样坩埚迅速送入炉膛的中心恒温区; 约 3~5 min 后,炉温稳定即开始保温计时,氧化过程中温度基本保持不变; 保温结束后,升降系统自动复位,将样品快速移出高温区,空冷约 5 min 至室温。使用精度为 0.1 mg 的电子天平 (XS204, 瑞士梅特勒托利多国际公司, 瑞士) 对氧化试验前后的试样进行称重,结合样品尺寸计算得到单位面积的氧化增量。

1.3 表征方法

为表征 (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Sc_{0.2}Yb_{0.2})B₂ 高熵硼化物粉体和块体的晶体结构以及氧化后样品的物相组成,采用以 Cu K_α 射线为射线源的 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD; SmartLab) 进行测试,扫描范围为 10°~90°,扫描速度为 10°/min。块体样品的密度通过基于排水法原理的密度分析天平 (MS-TS, Mettler toledo) 进行测定。通过聚焦离子束 (Focused Ion beam, FIB, 型号 Helios NanoLab 600i) 技术在块体样品特定位置取样获得用于透射分析的样品。使用 200 kV 球差校正扫描透射电子显微镜 (Spherical aberration-corrected transmission electron microscope, TEM; 型号 JEM-ARM200F), 利用成像分辨率为 0.078 nm 的高角环形暗场 (High-angle annular dark-field, HAADF) 成像技术和积分差分相位衬度^[27] (Integrated differential phase contrast, iDPC) 技术表征 (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Sc_{0.2}Yb_{0.2})B₂ 块体的原子排布,并结合配备的能量色散 X 射线能谱仪 (Energy dispersive X-ray spectroscopy,

EDS, 型号 JED-2300T) 观察样品纳米尺度的元素分布, 其中 EDS 的能量分辨率为 133 eV (Mn-K α 特征 X 射线, 5.9 keV 光子能量)。为提高图像质量, 对制备态以及氧化后样品表面和截面进行喷金处理, 其中氧化后的样品截面需要使用冷镶树脂保护。使用场发射扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM; 型号 SUPRA 55) 的二次电子 (Secondary electron, SE) 模式和背散射电子 (Backscattered electron, BSD) 模式观察其微观形貌特征, 同时使用配套的能量色散 X 射线光谱仪 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS; X-Max) 对选定位置进行点扫描和面扫描, 以获得特定区域的物相成分及元素分布情况。针对含轻元素硼 (B) 的氧化产物, 使用电子探针分析仪 (Electron probe X-ray micro-analyzer, EPMA; JXA-lhp200f) 进行化学成分的定量分析, 加速电压设置为 20 keV。

2 结果与讨论

2.1 显微结构分析

图 1 所示为硼 / 碳热还原反应 (BCTR) 合成粉体与放电等离子烧结 (SPS) 制得块体的 XRD 图谱。可以看出, 合成粉体的衍射峰与 AlB_2 型硼化物对应 (PDF#89-3651), 未发现任何杂质相的衍射峰, 表明得到了单相高熵五元二硼化物。由图 1 (b) 所示局部放大图可知, $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 高熵粉体 (101) 峰位在 HfB_2 、 ZrB_2 、 NbB_2 、 ScB_2 和 YbB_2 峰位之间, 表明多种金属离子固溶导致峰位偏移。放电等离子烧结制备块体 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 的 XRD 图谱与粉体一致, 说明五元高熵硼化物粉末在高温下具有良好的相稳定性。

排水法测得放电等离子烧结样品相对密度为 92.1%。图 2 为 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 块体表面形貌及金属元素 EDS 面扫描结果, 表明

样品表面能观察到孔洞, 这可以归因于高熵陶瓷晶格畸变和迟滞扩散效应导致原子的扩散受阻, 完全致密化难以实现。EDS 元素分布图显示 Sc、Yb、Nb、Zr 和 Hf 5 种元素均匀分布, 未出现局部富集的现象, 说明高熵硼化物在微观尺度上具有良好的成分均匀性。

为深入探究 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 的元素分布, 使用球差校正透射电子显微镜进行表征。图 3 (a) 为金属二硼化物晶体结构示意图, AlB_2 型结构 (空间群: $\text{P6}/\text{mmm}$) 可以描述为由金属原子层与硼原子层沿 c 轴方向交替堆叠组成, 其中硼原子呈现六元环排列, 金属原子位于硼原子环中心投影位置^[28-29]。图 3 (b) 为 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 沿 $[11\bar{2}0]$

晶带轴方向的 HAADF 结果, 图像中原子列投影图与插入的二硼化物晶格中金属原子排布一致。先进的积分差分相位衬度扫描透射电子显微技术 (iDPC-STEM) 能够实现对轻、重元素同时清晰成像^[30], 得到更多的原子排布信息, iDPC 图像中能够在相邻的金属原子层间中观察到硼原子的周期排列, 如图 3 (c) 所示。在能谱元素分布结果中 (图 3 (d)), Zr、Hf、Nb、Sc 和 Yb 这 5 种金属元素亮度几乎无差别, 可以认为金属原子在 AlB_2 型六方结构中占位均匀, 呈现随机分布的状态。

2.2 高温氧化性能

为探究 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 的氧化机制, 采用快速加热方式升温至 1400 °C、1500 °C 和 1600 °C, 分别恒

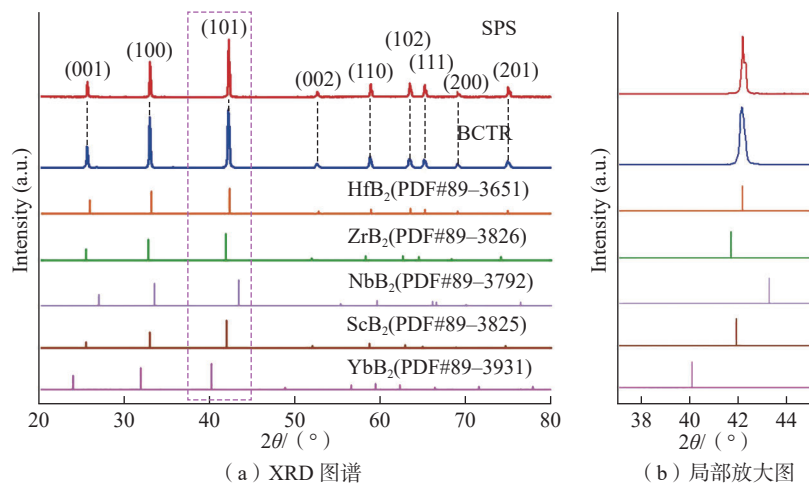


图 1 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 粉体和块体的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of as-synthesized $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ powder and bulk

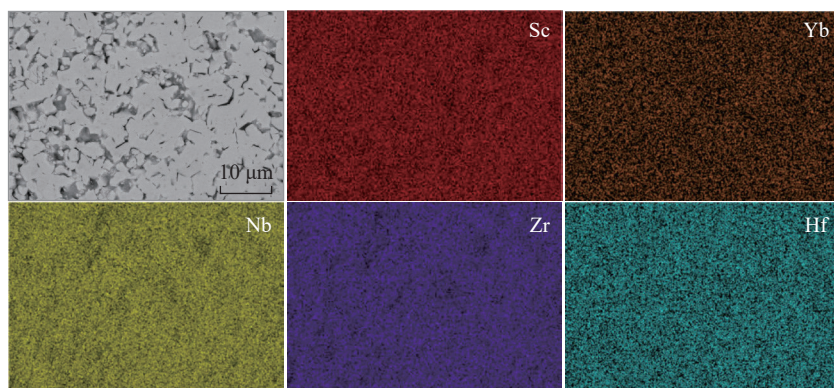


图 2 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 块体表面形貌及能谱图

Fig.2 SEM image and EDS mappings of $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ specimen

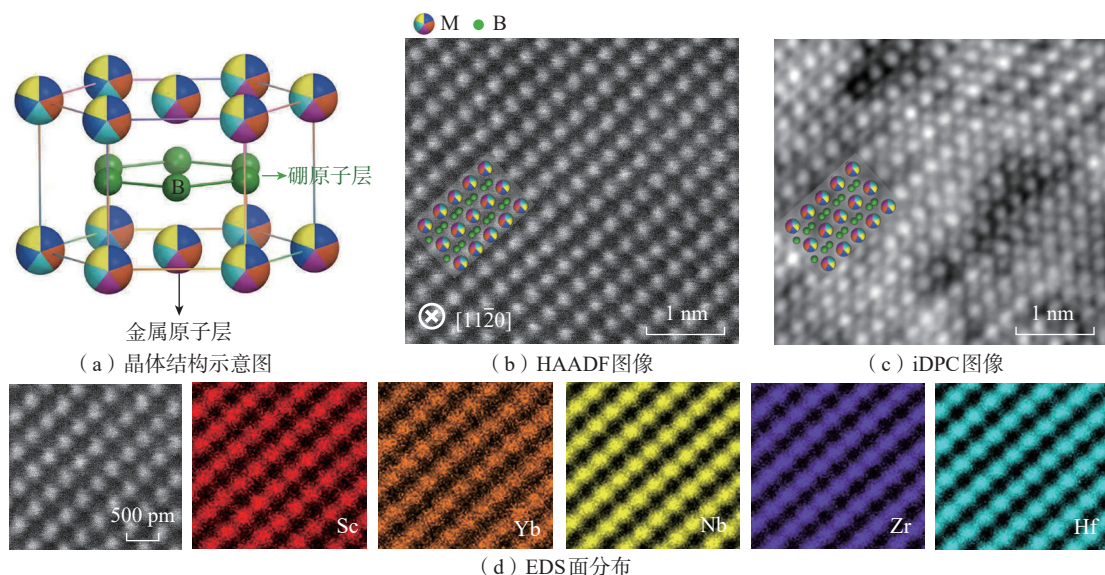


图3 AlB_2 型硼化物晶体结构与 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 样品透射表征结果

Fig.3 Illustrated crystal structure of transition metal diboride, TEM images and EDS mappings of $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$

温氧化 10 min、20 min 和 30 min。样品单位面积的氧化增重随着时间的延长而增大,如图 4 所示。其中,1400 °C 和 1500 °C 这 2 个的结果比较接近,氧化 10 min 样品单位面积的氧化增重分别为 7.24 mg/cm² 和 7.68 mg/cm²; 随时间延长至 30 min,增重分别为 13.11 mg/cm² 和 14.21 mg/cm²。当温度升高至 1600 °C,氧化增重加剧,10 min 样品增重达到 22.32 mg/cm²,且在 30 min 后增加到 36.42 mg/cm²。由此可以推测, $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 在 1600 °C 下可能发生氧化机制的转变。

$(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 高熵硼化物陶瓷在 1400 °C、1500 °C 和 1600 °C 下氧化不同时间的表面 XRD 图谱如图 5 所示。1400 °C 氧化后,仍能探测到高熵硼化物(HE Diboride, PDF#89-3651)衍射峰,说明氧化产物中混合有硼化物。10 min 和 20 min 的氧化产物主要包含多稀土共掺杂氧化锆铪固溶体(co-stabilized c- $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$, PDF#89-5485; 以及 co-stabilized m- $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$, PDF#89-5471)、稀土硼酸盐($(\text{ScYb})\text{BO}_3$, PDF#79-0097)和氧化硼玻璃($\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{HfO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, PDF#06-0297)。

该温度下氧化时间延长到 30 min,氧化产物种类无变化,氧化锆铪单斜相固溶体衍射峰强度增强,氧化硼玻璃相峰强度减弱,表明氧化物产物组成有所变化。在 1500 °C 下,二硼化物的衍射峰完全消失,氧化产物相与 1400 °C 类似,由此可知 1400 °C 和 1500 °C 的氧化机制相近。1500 °C 氧化时间延长到 30 min,稀土硼酸盐和氧化硼玻璃含量急剧降低,氧化锆铪单斜相固溶体为主要产物,同时还检测到少量 $\delta\text{-Al}_4\text{B}_3\text{O}_{12}$ 相($\delta\text{-(ScYb)}_4(\text{ZrHfNb})_3\text{O}_{12}$, PDF#76-1664)。1600 °C 氧化产物均以萤石相为主($(\text{ZrHfNbScYb})\text{O}_{2-x}$, PDF#81-1551),以及少量的 $(\text{ScYb})\text{BO}_3$ 。

$(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 高熵硼化物陶瓷表面形貌随着氧化温度和氧化时间的变化情况如图 6 所示。1400 °C 氧化后表面形成了平整的黑色氧化膜(图 6 (a)~(c))。高倍形貌显示,黑色区域内部分布有细小的灰色颗粒(点 B)和白色颗粒(点 C)。结合 EPMA (表 1)、EDS (表 2) 和 XRD (图 5) 结果分析,黑色区域为固溶少量 Sc_2O_3 、 Yb_2O_3 和 HfO_2 的氧化硼玻璃相(图 6 (a) 中点 A),灰色颗粒为稀土硼酸盐($(\text{ScYb})\text{BO}_3$),白色颗粒

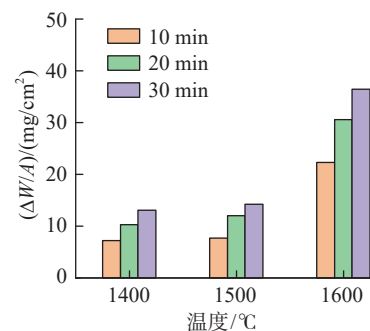


图4 1400~1600 °C 温度范围内, $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 单位面积增重随氧化时间变化趋势

Fig.4 Weight gain per unit area of $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ as a function of oxidation time in the temperature range of 1400~1600 °C

则为稀土共掺杂的氧化锆铪固溶体(co-stabilized c- $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$)。随着氧化时间的延长,氧化膜表面的颗粒状析出物含量明显增多,这表明金属元素在氧化过程中持续向外扩散。1500 °C 氧化后的氧化膜表面仍覆盖着黑色氧化硼玻璃相,颗粒相增多并长大(图 6 (d)~(f)); 氧化至 30 min 时,表面氧化硼玻璃相含量显著减少,大量的稀土共掺杂的氧化锆铪固溶体颗粒镶嵌于氧化硼中,且表层的氧化物颗粒出现团聚现象;当氧化温度升高至 1600 °C 时,氧化膜

形貌发生显著变化:氧化硼玻璃相消失,表面覆盖固相氧化产物,存在隆起并能观察到微裂纹(图 6 (g)~(i)),其中微裂纹可能是由于鼓包引起的局部应力集中导致的。随着氧化时间的延长,表面的隆起数量增

加,直至氧化膜发生破裂。结合 EDS (图 6 (g)中点 D)和 XRD (图 5)可知,该温度氧化膜成分与萤石相氧化物 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{O}_{2-x}$ 一致。

为进一步探究 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 在 1400~1600 °C 区间的氧

化机制,对截面形貌进行表征,结果如图 7 所示。依据氧元素分布深度,可以区分出样品氧化与未氧化部分的交界,如黄色虚线所示。氧化膜的厚度随着氧化时间的延长以及氧化温度的升高而逐渐增加,该趋势与图 4 所示氧化增重变化一致。从图 7 (a)~(c)中可以看出,1400 °C 氧化后,表面的氧化膜结构均匀平整;1500 °C 下,随着氧化时间的延长,氧化膜上部逐渐形成一层连续致密的白色衬度氧化层,内部氧化层则由细小氧化物颗粒组成,如图 7 (d)~(f)所示;温度升高至 1600 °C,氧化膜的截面形貌发生显著变化。氧化 10 min 后,氧化膜由含空腔的外部氧化层和疏松多孔的内部氧化层构成(图 7 (g))。其中,外部氧化层的空腔上方形成一层连续致密的氧化产物,随着氧化时间增加至 20 min,该层中的空腔数量增多,且连续致密氧化膜增厚(图 7 (h))。1600 °C 氧化后大量空腔的形成,可

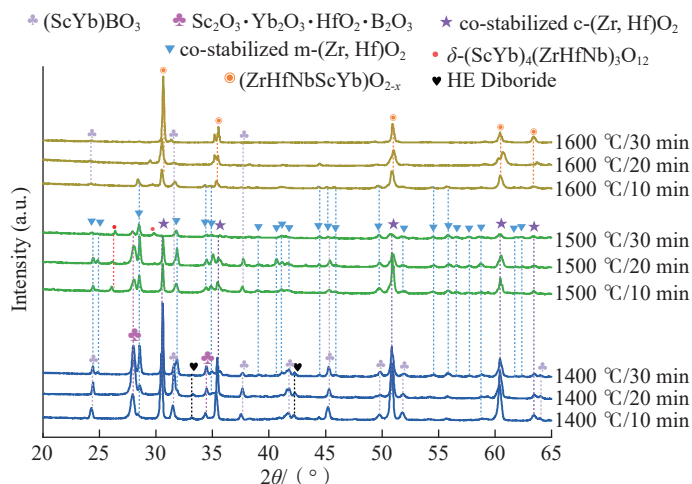


图 5 1400~1600 °C 氧化后, $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 陶瓷氧化层 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ in the temperature range from 1400 to 1600 °C

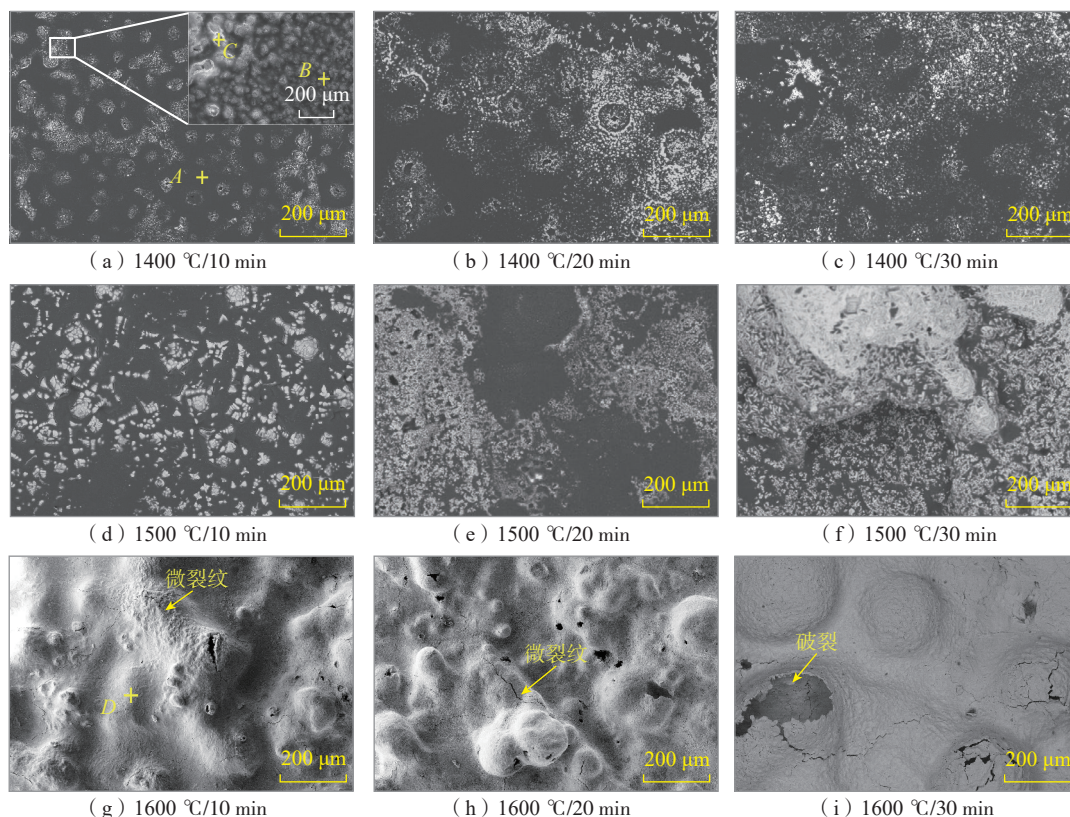


图 6 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 陶瓷在 1400~1600 °C 氧化不同时间后的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ after oxidation at 1400 to 1600 °C for different time

表 1 ($\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}$) B_2 陶瓷氧化后表面不同区域的 EMPA 结果
Table 1 EPMA results of the surface regions of ($\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}$) B_2 samples

区域	氧化产物原子数分数 /%							氧化产物
	O	B	Zr	Hf	Nb	Sc	Yb	
A	68.34 ± 5.28	24.35 ± 6.06	—	2.28 ± 0.34	—	3.10 ± 0.27	1.93 ± 0.79	$\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{HfO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
B	54.20 ± 3.62	21.14 ± 5.56	—	—	—	19.33 ± 2.23	6.33 ± 0.96	(ScYb) BO_3

表 2 ($\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}$) B_2 陶瓷氧化后表面不同区域的化学成分
Table 2 Chemical composition of the surface regions of ($\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}$) B_2 samples

区域	氧化产物原子数分数 /%						氧化产物
	O	Zr	Hf	Nb	Sc	Yb	
C	60.47 ± 2.22	14.73 ± 0.29	16.92 ± 1.18	0.21 ± 0.05	6.30 ± 0.45	1.37 ± 0.21	co-stabilized c- (ZrHf) O_2
D	61.77 ± 0.61	8.67 ± 0.27	10.34 ± 0.08	5.29 ± 0.62	11.62 ± 0.14	2.29 ± 0.22	(ZrHfNbScYb) O_{2-x}

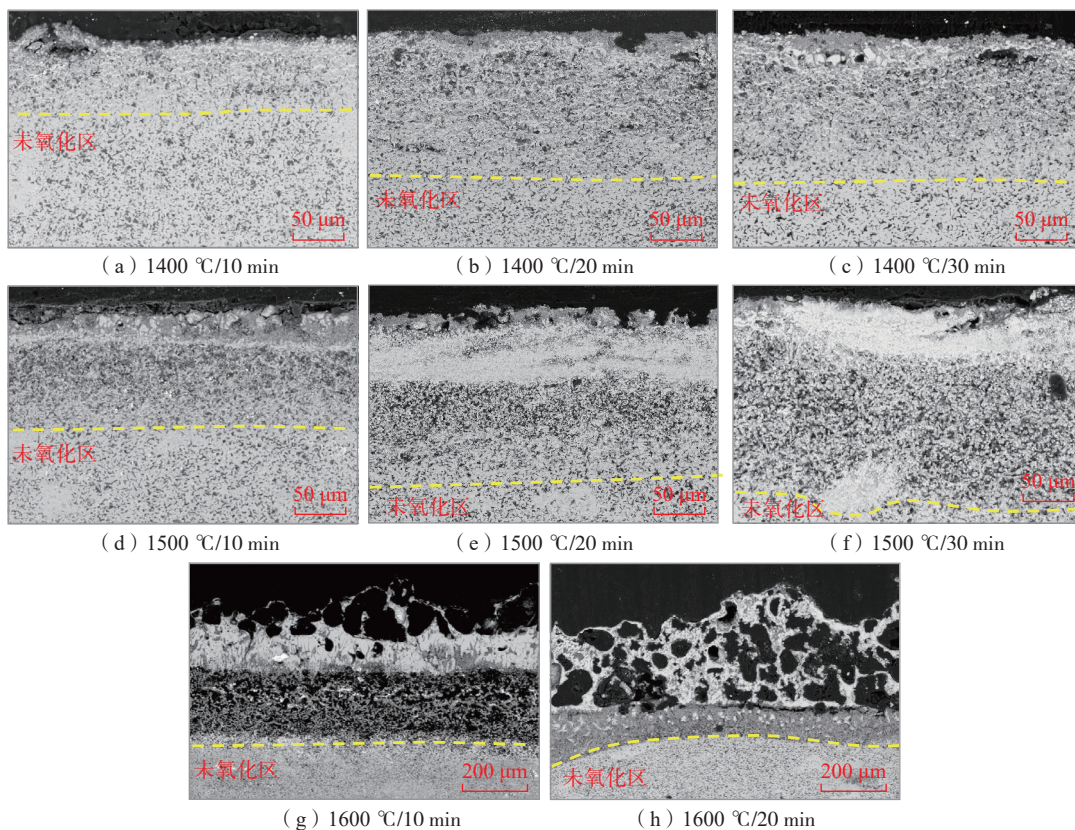


图 7 ($\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}$) B_2 陶瓷在 1400–1600 °C 下不同氧化时间的截面形貌

Fig.7 Cross-sectional morphologies of ($\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}$) B_2 after oxidation at 1400 to 1600 °C for different time

以归因于氧化硼蒸气压的显著提高^[31]。随着氧化时间的延长,氧化硼气体不断聚集,气泡鼓胀扩张并最终导致氧化膜破裂坍塌,在氧化 30 min 后氧化膜严重破损,未能获得完整的截面样品。

对高熵硼化物氧化截面进行了详细的分析,图 8 (a)展示了 1400 °C 氧化 20 min 后试样截面中氧化膜的高倍形貌,可以看出氧化膜呈现出明暗交替的衬度特征,其细节形貌如图 8 (b)中进一步放大图像所示。

图 8 (c)能谱面扫描元素分布结果表明,氧化膜最外层主要富集稀土元素 Sc 和 Yb,证实表层为 (ScYb) BO_3 。内部明暗交替的衬度对应不同的物相,其中白色区域为富 Hf 和 Zr 元素的 co-stabilized (Zr, Hf) O_2 , 灰色区

域为富 Sc 和 Yb 元素的 $(\text{ScYb})\text{BO}_3$ 。另外,在图 8 (c) 中还观察到氧化膜内部 Nb 元素的富集区,且该区域与氧信号不重叠,说明该区域为未完全氧化的硼化物。Backman 等^[32-33]的研究中也发现类似的现象,由于

Nb_2O_5 的标准生成吉布斯自由能显著高于 HfO_2 和 ZrO_2 , 多元体系中 Nb 的氧化反应驱动力最弱, 表现出明显的滞后氧化行为, 因此在含 IVB 族、VB 族过渡金属高熵硼化物的氧化过渡层中发现 Nb、Ta 等 VB 族元素倾向

于以金属硼化物的形式残留, 而非优先形成氧化物。1500 °C 氧化 20 min 后截面的高倍形貌(图 9 (a))呈现出层状结构特征, 局部放大形貌如图 9 (b) 和(c) 所示。元素分布结果证实了多层氧化膜结构的形成, 如

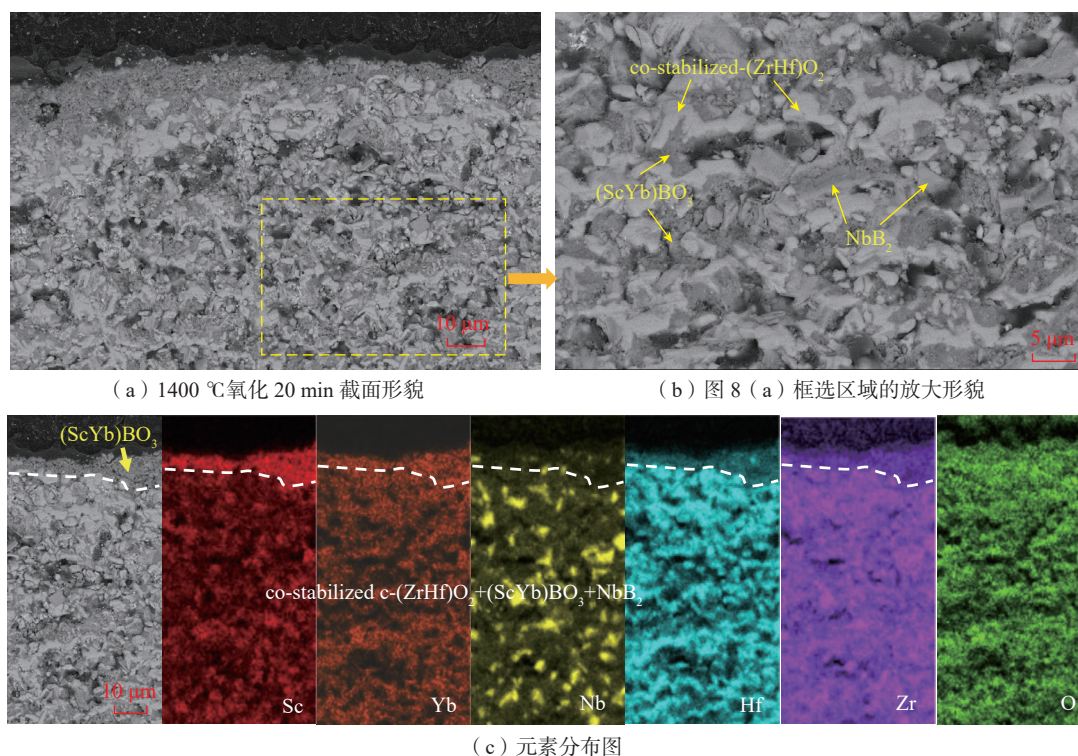


图 8 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 块体在 1400 °C 氧化 20 min 后氧化膜截面和内部典型区域的放大形貌以及截面的 EDS 面扫描元素分布
Fig.8 Cross-sectional and magnified morphologies of oxidized $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ after 20 min at 1400 °C, and corresponding EDS elemental mappings

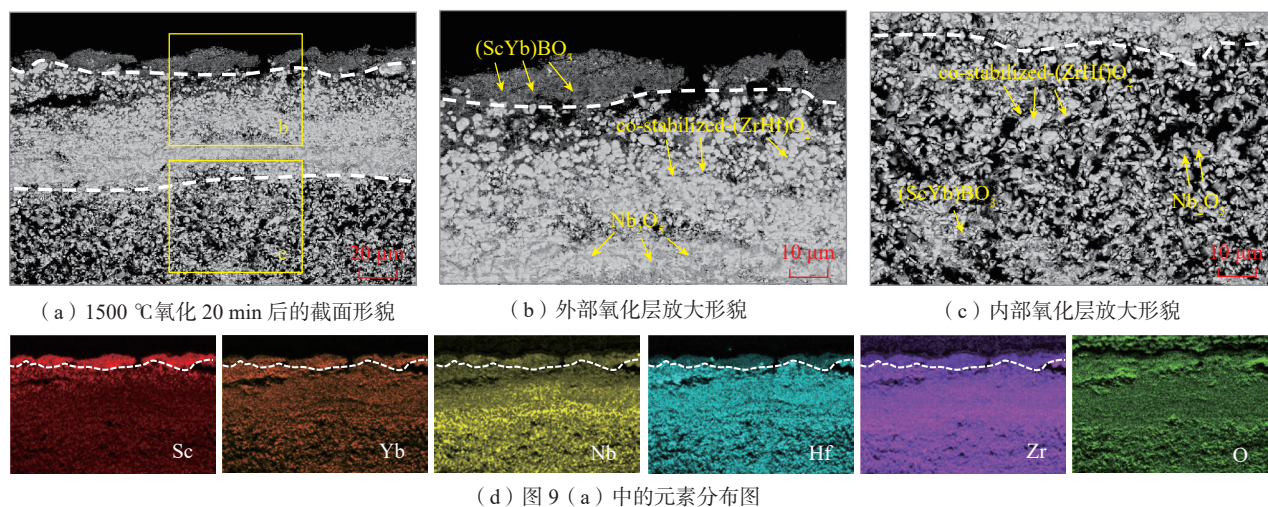


图 9 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 块体在 1500 °C 氧化 20 min 后氧化膜截面形貌、不同氧化层的放大形貌以及截面的 EDS 面扫描元素分布
Fig.9 Cross-sectional morphology of oxidized $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ after 20 min at 1500 °C, magnified morphologies under different oxide layers and corresponding EDS elemental mappings

图9(d)所示,氧化膜的外层仍能检测到元素Sc和Yb富集,与稀土硼酸盐($\text{ScYb})\text{BO}_3$ 层对应;中间层主要富集Zr和Hf元素、稀土的含量明显降低,对应于多稀土稳定的氧化锆锆固溶体;下层观察到Nb元素富集现象,分析认为由滞后氧化形成的氧化铌颗粒以及少量的多稀土稳定的氧化锆锆固溶体颗粒混合组成。

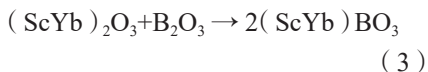
2.3 高温氧化机制

综合前文所述的多尺度微观表征结果可知,在 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 高熵硼化物中,由于引入稀土元素Sc和Yb,在1400℃和1500℃氧化后生成了氧化硼玻璃相、稀土硼酸盐相以及多稀土稳定的氧化锆锆固溶体相,并形成了以玻璃相填充固相氧化物骨架为特征的氧化膜结构;而在1600℃下,氧化产物转变为萤石相为主,并形成了连续致密的外部氧化膜。这种随温度变化的相组成与微观结构演变,影响了材料的高温氧化行为。本节将分析氧化温度对微观结构演变与内在机制的影响,并重点探讨稀土元素对高熵硼化物材料高温氧化过程的关键作用。

图10为 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 在1400℃、1500℃和1600℃下的氧化机制,其氧化机制呈现出明显的温度依赖性,发生从氧化硼玻璃相与氧化物骨架相结合控制氧化向复杂成

分氧化膜控制氧化的转变。具体的机制演变过程阐述为:在氧化初期,孔隙作为氧气向内快速扩散的通道,使氧化增重加速;随着氧化的进行,表面逐渐生成连续的氧化产物,孔隙对 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 氧化产物种类及其演化规律影响较为有限。1400℃和1500℃氧化后,表面均形成了氧化硼玻璃相,其具有较低的氧扩散率^[34]和良好的流动性,在氧化过程中能够不断填充氧化膜中的孔隙或裂纹,表现出优异的自修复能力,从而维持氧化膜的致密性,减缓了氧气的向内扩散。同时氧化过程中还存在着选择性氧化过程^[35-37],由于稀土氧化物的标准生成吉布斯自由能最低^[38],导致Sc和Yb主元优先氧化(式(1)和(2)),并与氧化硼发生反应(式(3))生成连续分布的 $(\text{ScYb})\text{BO}_3$ 稀土硼酸盐层,并在氧化膜表面聚集(图8和9)。伴随着Sc、Yb元素的消耗,吉布斯自由能次之的Hf、Zr组分被动富集^[39],最终形成富Zr、Hf氧化物骨架。在此过程中会发生互扩散现象,一部分稀土氧化物协同作用将氧化锆锆固溶体稳定于立方相。随着氧化温度的升高和氧化时间的延长,选择性氧化与扩散加剧,氧化物呈现出明显的分层特征:表层为稀土硼酸盐,co-stabilized m- $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$ 在中间层富集;Nb

元素的氧化滞后,在下部形成富Nb氧化层。氧化硼发生部分的挥发,更多的稀土氧化物倾向于形成有序的 $(\text{ScYb})_4(\text{ZrHf})_3\text{O}_{12}$ ^[40],从而导致周围的稀土氧化物稳定剂减少,出现了较多的单斜相 co-stabilized m- $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$ 。而Nb由于氧化滞后性在内部形成了富Nb氧化层。



当温度进一步升高至1600℃,氧化机制发生转变。由于氧化硼的蒸汽压急剧升高^[31],生成后迅速挥发,导致氧化硼玻璃相和稀土硼酸盐均未能形成。Sc、Yb、Hf和Zr元素同时氧化形成外层萤石相产物,由于Nb元素的氧化滞后性,形成了疏松多孔的富Nb的氧化内层。其中,萤石氧化物 $(\text{ZrHfNbScYb})\text{O}_{2-x}$ 结构稳定性好,而且严重的晶格畸变可以显著降低氧气向内扩散的速率。然而,膜内氧化硼挥发会导致氧化膜破裂,形成大量的空腔,从而破坏了氧化膜的完整性。与1400~1500℃不同,1600℃下抗氧化机制主要依赖于外层萤石相。

综合来看,稀土元素Sc和Yb对 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 高熵硼化物的高温氧化过程发挥着关键性的作用。一方面,与Hf元素一起,固

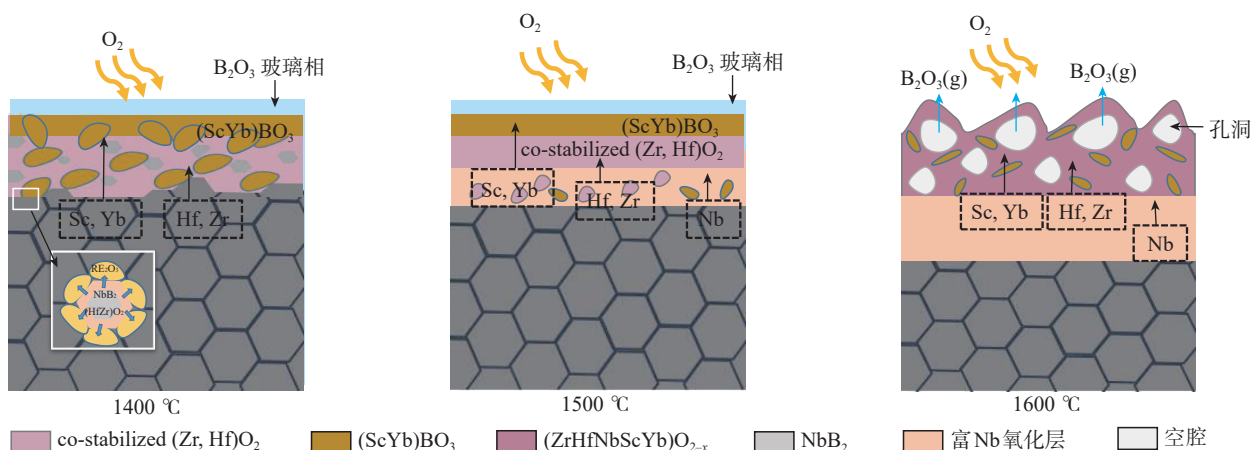


图10 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ 在1400~1600℃下微观组织演变示意图

Fig.10 Schematic diagram of microstructure evolution of $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_2$ at 1400~1600 °C

溶于氧化硼玻璃中,能够在原子尺度上强化氧化硼玻璃相的网络结构^[41],在1500℃以下保持良好的结构稳定性和较低的挥发速率。Majerus^[42]和Wen^[43]等的研究证实,碱金属离子和稀土离子的加入可使 B_2O_3 玻璃网络结构中部分的 $[BO_3]$ 结构转变为 $[BO_4]$ 四面体, $[BO_4]$ 四面体能够起到紧密连接 $[BO_3]$ 四面体的效果,从而显著增强了玻璃网络之间的相互作用。同时,稀土氧化物与氧化硼反应生成硼酸盐,将易挥发的 B_2O_3 转化为稳定的晶体相,减少 B_2O_3 的损失。稀土硼酸盐具有优异的化学稳定性^[44],能在氧化膜内部起到坚固的结构支撑作用,提升氧化层的整体稳定性。此外,稀土元素与过渡金属的协同作用显著增强了氧化膜的结构稳定性。一般地,氧化锆及氧化钪在降温过程中会发生四方相/立方相向单斜相的相变,并伴随一定的体积膨胀,极易导致氧化膜开裂^[45]。而 $(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Sc_{0.2}Yb_{0.2})B_2$ 在1400~1500℃氧化后, Sc_2O_3 与 Yb_2O_3 共掺杂可以有效稳定高温立方相^[46-47],并在宽温域内抑制相变导致的体积变化。1600℃形成的高稀土含量的缺陷型萤石相,其稳定区间可扩展至2500℃以上。这种协同作用在不同温度下形成了结构稳定的氧化产物,从而对宽温域下的氧化过程起到有利的作用。

3 结论

本研究通过硼/碳热还原反应成功合成了 $(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Sc_{0.2}Yb_{0.2})B_2$ 高熵硼化物粉体,并利用放电等离子烧结制备块体。系统研究了该材料在1400℃、1500℃和1600℃下的氧化行为及微观结构的演变,分析了 $(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Sc_{0.2}Yb_{0.2})B_2$ 在不同温度下的氧化机制,并重点揭示了稀土元素对氧化产物组成、氧化层微观结构的影响,得出以下主要结论。

(1) $(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Sc_{0.2}Yb_{0.2})B_2$

在1400℃和1500℃氧化时形成的氧化膜具有保护性,氧化增重随温度升高变化较小;当温度升至1600℃时,氧化增重明显加剧,表明氧化机制发生显著变化。

(2) $(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Sc_{0.2}Yb_{0.2})B_2$ 在1400℃和1500℃的氧化过程由氧化硼玻璃相与 $(ScYb)BO_3$ 和多稀土共掺杂的氧化锆固溶体的复合骨架相协同主导,形成了致密完整的保护性氧化膜;当温度升至1600℃,氧化硼剧烈挥发,氧化机制转变为由萤石相 $(ZrHfNbScYb)O_{2-x}$ 氧化膜控制,随着氧化时间延长,氧化硼剧烈挥发导致氧化膜内产生空腔并引发微裂纹的生成,最终导致氧化膜破裂。

(3) 稀土元素Sc和Yb在氧化过程中,稳定了氧化硼玻璃,促使了稀土硼酸盐的生成,高效抑制了氧化硼在高温下的挥发。同时,稀土氧化物共掺杂 $(Zr, Hf)O_2$,形成高温稳定的立方相或者萤石相,抑制了因相变引起的氧化膜结构失效,表现出良好的高温稳定性。

参考文献

- [1] BAIOTTO P. Overview of reusable space systems with a look to technology aspects[J]. *Acta Astronautica*, 2021, 189: 10–25.
- [2] 徐超, 务颖欣, 许宇字, 等. 可重复使用运载器热防护系统健康监测技术研究综述[J]. *航空制造技术*, 2025, 68(21): 24–39.
- [3] XU Chao, WU Yingxin, XU Suyu, et al. Review of health monitoring technology for thermal protection system of reusable launch vehicle[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2025, 68(21): 24–39.
- [4] PAUL A, BINNER J, VAIDHYANATHAN B. UHTC composites for hypersonic applications[J]. *American Ceramic Society bulletin*, 2014: 144–166.
- [5] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(8): 804–809.
- [6] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G

E. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 129: 94–99.

[7] WYATT B C, NEMANI S K, HILMAS G E, et al. Ultra-high temperature ceramics for extreme environments[J]. *Nature Reviews Materials*, 2024, 9(11): 773–789.

[8] SQUIRE T H, MARSHALL J. Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(11): 2239–2251.

[9] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(5): 1347–1364.

[10] VAN WIE D M, DREWRY D G, KING D E, et al. The hypersonic environment: Required operating conditions and design challenges[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(19): 5915–5924.

[11] GOLLA B R, MUKHOPADHYAY A, BASU B, et al. Review on ultra-high temperature boride ceramics[J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 111: 100651.

[12] PARTHASARATHY T A, RAPP R A, OPEKA M, et al. A model for the oxidation of ZrB_2 , HfB_2 and TiB_2 [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(17): 5999–6010.

[13] REZAIE A, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500℃[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(6): 2495–2501.

[14] FAHRENHOLTZ W G. Thermodynamic analysis of ZrB_2 -SiC oxidation: Formation of a SiC-depleted Region[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(1): 143–148.

[15] CHENG G, LIU J X, QIN Y, et al. Thermal conductivity of equiatomic high-entropy diboride ceramics with 5–9 cations[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2023, 20(5): 2708–2716.

[16] ZHANG P, CHENG C Y, XU M, et al. High-entropy $(Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ti_{0.25}Cr_{0.25})B_2$ ceramic incorporated SiC-Si composite coating to protect C/C composites against ablation above 2400 K[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(18): 27106–27119.

[17] CHEN M M, YAO X Y, FENG G

H, et al. Anti-ablation performance of La_2O_3 -modified ZrB_2 coating on SiC-coated carbon/carbon composites[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(18): 28758–28766.

[17] PAN X H, LI C, NIU Y R, et al. Effect of Yb_2O_3 addition on oxidation/ablation behaviors of ZrB_2 - MoSi_2 composite coating under different environment[J]. *Corrosion Science*, 2020, 175: 108882.

[18] JIANG C, JI X, CHEN Y X, et al. Oxidation resistance and protective mechanism of ZrB_2 -SiC coating modified by Y_2O_3 at 1700 °C[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, 45(9): 117293.

[19] HE C L, SHANG Z C, WANG W G, et al. Improving the oxidation resistance of HfB_2 -SiC coatings on carbon/carbon composites by CeO_2 doping[J]. *New Carbon Materials*, 2025, 40(3): 688–701.

[20] OSES C, TOHER C, CURTAROLO S. High-entropy ceramics[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(4): 295–309.

[21] XIANG H M, XING Y, DAI F Z, et al. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10(3): 385–441.

[22] ZHANG J H, FU Y Q, LV J S, et al. Tailoring ablation resistance of (Hf, Zr, Ta) C coatings above 2000 °C: Critical role of Ta content[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2026, 15(1): 9221207.

[23] TANG H F, WEN Z H, LIU Y W, et al. Rare-earth compositional screening of high-entropy diborides for improved oxidation resistance[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2025, 108(1): e20123.

[24] ZOU Z F, XU L, ZOU J, et al. Screen and discovery of 10-component high-entropy borides composed of IV – VI group transition metals and rare earth elements[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2026, 242: 226–237.

[25] ZHANG Z, ZHUA S Z, LIU Y B, et al. Phase stability, mechanical, and thermal properties of high-entropy transition and rare-earth metal diborides from first-principles calculations[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, 106(1): 582–595.

[26] WEN T Q, YE B L, LIU H H, et al. Formation criterion for binary metal diboride solid solutions established through combinatorial

methods[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(5): 3338–3348.

[27] LAZIĆ I, BOSCH E G T, LAZAR S. Phase contrast STEM for thin samples: Integrated differential phase contrast[J]. *Ultramicroscopy*, 2016, 160: 265–280.

[28] 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: 37946.

[29] QURESHI T, KHAN M M, PALI H S. Review: High-entropy borides—challenges and opportunities[J]. *Journal of Materials Science*, 2024, 59(34): 15921–15991.

[30] COOKMAN J, CONROY M, BANGERT U. High resolution analytical electron microscopy of ceramics and glasses[M]// *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Amsterdam: Elsevier, 2021: 600–617.

[31] FAHRENHOLTZ W G. The ZrB_2 Volatility diagram[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(12): 3509–3512.

[32] BACKMAN L, GILD J, LUO J, et al. Part II: Experimental verification of computationally predicted preferential oxidation of refractory high entropy ultra-high temperature ceramics[J]. *Acta Materialia*, 2020, 197: 81–90.

[33] BACKMAN L, HUNTER B M, WEAVER M L, et al. Invited Article: The oxidation kinetics and mechanisms observed during ultra-high temperature oxidation of $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}$ and $(\text{HfZrTiTaNb})\text{B}_2$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 2024, 136(5): 055106.

[34] SHEEHAN J E, BUESKING K W, SULLIVAN B J. Carbon-carbon composites[J]. *Annual Review of Materials Science*, 1994, 24: 19–44.

[35] 马静, 何业东, 陈维视, 等. 合金选择氧化理论研究进展[J]. *河北工业科技*, 2005, 22(3): 167–170.

MA Jing, HE Yedong, CHEN Weishi, et al. Development of selective oxidation theory[J]. *Hebei Journal of Industrial Science & Technology*, 2005, 22(3): 167–170.

[36] YOUNG D J. High temperature oxidation and corrosion of metals[M]. London: Elsevier, 2008.

[37] YE Z M, HU J, ZENG Y, et al. Probing solid-state diffusion and its synergistic role with preferential oxidation in enhancing the ablation performance of multiphase multicomponent carbide[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2025, 14(5): 9221078.

[38] ELLINGHAM H J T. Reducibility of oxides and sulfides[J]. *J. Soc. Chem. Ind.*, 1944, 63: 186–195.

[39] YE Z M, ZENG Y, XIONG X, et al. Elucidating the role of preferential oxidation during ablation: Insights on the design and optimization of multicomponent ultra-high temperature ceramics[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(12): 1956–1975.

[40] ROBERT C A. Atomic scale simulations for waste form applications[D]. London: Imperial College London, 2006

[41] SOPPE W, VAN DER MAREL C, VAN GUNSTEREN W F, et al. New insights into the structure of B_2O_3 glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, 103(2–3): 201–209.

[42] MAJÉRUS O, CORMIER L, CALAS G, et al. Temperature-induced boron coordination change in alkali borate glasses and melts[J]. *Physical Review B*, 2003, 67(2): 024210.

[43] WEN Z H, LIU Y W, YU H L, et al. Sm-composition engineering of (Hf, Zr, Ta, Sm) B_2 high-entropy diborides for superior oxidation resistance[J]. *Corrosion Science*, 2024, 227: 111753.

[44] FEDOROV P P. Morphotropism of rare-earth orthoborates RBO_3 [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2019, 60(5): 679–691.

[45] PARTHASARATHY T A, RAPP R A, OPEKA M, et al. Effects of phase change and oxygen permeability in oxide scales on oxidation kinetics of ZrB_2 and HfB_2 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(5): 1079–1086.

[46] JOHNSON B, JONES J L. Structures, phase equilibria, and properties of HfO_2 [M]/Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices. Amsterdam: Elsevier, 2019: 25–45.

[47] ANDRIEVSKAYA E R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(12): 2363–2388.

Study on High Temperature Oxidation Performance of Rare Earth-Containing High-Entropy Diboride Ceramic

LI Jingwen^{1,2}, LÜ Xirui¹, ZHANG Jie¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

[ABSTRACT] Hypersonic vehicles operating under extreme thermal environments impose more demands on thermal protection materials. Transition metal diboride ceramics are the materials of choice due to their excellent high-temperature stability. Much effort has been aimed at improving the oxidation resistance. High-entropy design enables the joint solubility of ions with a large ionic radius difference; thus it has been proposed to incorporate rare earth elements in diborides aiming at enhance oxidation resistance. In this work, high-entropy diboride ($\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}$) B_2 was synthesized in the combination of the boron/carbothermal reduction reaction with spark plasma sintering. The oxidation behavior was systematically investigated over the temperature range of 1400–1600 °C focusing on the variation of oxidation products and the microstructure of oxide scale. It has been revealed that with the formation of $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{HfO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ glass and rare earth borate (ScYb) BO_3 , the volatilization of B_2O_3 was effectively retarded. The synergistic oxidation effect associated with rare earth and transition metal elements facilitated the formation of co-stabilized c- (Zr,Hf) O_2 and, fluorite (ZrHfNbScYb) O_{2-x} . The well-established the multicomponent skeletal MO_2 and glassy B_2O_3 exhibited significantly high temperature capability and hindered oxidation behavior. It is expected to provide the compositional design strategy for oxidation-resistant high-entropy diborides.

Keywords: Ultra-high temperature ceramic (UHTC); High-entropy diboride; Rare earth element; High temperature oxidation; Oxidation mechanism

(责编 晓月)