

高压物理学报

高熵过渡金属二硼化物的高温高压合成

龙海东 陈杰 肖雄 彭放

High-Temperature and High-Pressure Synthesis of High-Entropy Transition Metal Diborides

LONG Haidong, CHEN Jie, XIAO Xiong, PENG Fang

引用本文:

龙海东, 陈杰, 肖雄, 等. 高熵过渡金属二硼化物的高温高压合成[J]. 高压物理学报, 2024, 38(6):063101. DOI: 10.11858/gywlb.20240790

LONG Haidong, CHEN Jie, XIAO Xiong, et al. High-Temperature and High-Pressure Synthesis of High-Entropy Transition Metal Diborides[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2024, 38(6):063101. DOI: 10.11858/gywlb.20240790

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20240790>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铜基稀土过渡金属钙钛矿 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 的高压合成

High-Pressure Synthesis of Copper-Based Rare-Earth Perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

高压物理学报. 2024, 38(1): 010104 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230784>

CuTe_2 单晶的高温高压合成和物性表征

High-Temperature and High-Pressure Synthesis and Characterization of CuTe_2 Single Crystal

高压物理学报. 2024, 38(2): 020104 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230841>

磷掺杂硅锗合金热电材料的高压合成及热电性能

Enhanced Thermoelectric Performance of P-Doped Silicon-Germanium Alloys Synthesized by High-Pressure Method

高压物理学报. 2022, 36(6): 061101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20220601>

HfZrTiTaNb系高熵合金的冲击反应释能定量确定

Quantitative Determination of Impact Reaction Energy Release for HfZrTiTaNb Based High-Entropy Alloys

高压物理学报. 2024, 38(1): 014103 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230817>

大块高纯 Fe_3C 的高温高压合成

Synthesis of Pure Bulk Fe_3C under High Temperature and High Pressure

高压物理学报. 2019, 33(4): 043302 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190715>

Pb系简单钙钛矿氧化物 PbMO_3 ($M=3d$ 过渡族金属) 的高温高压制备及物性研究

High Pressure Synthesis and Physical Properties Investigation of Pb-Based Simple Perovskite Oxides PbMO_3 ($M=3d$ transition metals)

高压物理学报. 2024, 38(1): 010102 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230786>

DOI: 10.11858/gywlxb.20240790

高熵过渡金属二硼化物的高温高压合成

龙海东, 陈 杰, 肖 雄, 彭 放

(四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 高熵过渡金属二硼化物因其优异的力学性能及热物理性能受到了人们的广泛关注。然而, 过去通过高温固相反应合成的效率较低。为此, 通过高温高压固相反应, 在 5.5 GPa、2 300 °C 的温压条件下合成了以 VB_2 、 NbB_2 、 TaB_2 为基底的 6 类高熵过渡金属二硼化物。高压提高了高温下的固相反应效率, 促进了高熵过渡金属二硼化物的合成。通过 X 射线衍射和能量色散 X 射线光谱仪表征并确认了 6 类高熵过渡金属二硼化物均由纯相组成, 不存在氧化物杂质或第二相, 且元素分布均匀, 不存在元素偏析, 证明了高温高压合成高熵过渡金属二硼化物的有效性和普适性。

关键词: 高熵过渡金属二硼化物; 固相反应; 高温高压; 高压合成

中图分类号: O521.2

文献标志码: A

高熵过渡金属二硼化物具有独特的层状 AlB_2 型晶体结构, 是近年来兴起的一类新型高熵陶瓷。在高熵过渡金属二硼化物中, 5 种过渡金属元素以等摩尔比或近等摩尔比随机占据阳离子亚晶格中的 Wyckoff 位点。无序分布在阳离子亚晶格的过渡金属原子使得高熵过渡金属二硼化物相较于传统二硼化物具有更高的构型熵, 从而提高了晶体结构的稳定性, 使其相对于外界具有更高的抵抗能力^[1]。与传统的固溶体陶瓷材料相比, 高熵过渡金属二硼化物不仅继承了传统二硼化物的优点, 即具备超高温陶瓷的特性, 还具有更优越的力学和热物理性能等^[2-6]。2021 年, Zhang 等^[3] 对五元及六元高熵过渡金属二硼化物 $(\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 和 $(\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})\text{B}_2$ 进行了高压原位同步辐射 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 研究, 发现其在 50 GPa 以内未发生相变, 通过三阶 B-M 状态方程 (equation of state, EOS) 拟合得到六元高熵过渡金属二硼化物的体弹模量为 (403.9 ± 14.2) GPa, 达到单晶金刚石近 90% 的不可压缩性。在热物理性能方面, Wen 等^[7] 制备了多孔结构的 9 组元高熵过渡金属二硼化物 $(\text{Hf}_{1/9}\text{Zr}_{1/9}\text{Ta}_{1/9}\text{Nb}_{1/9}\text{Ti}_{1/9}\text{Cr}_{1/9}\text{Mo}_{1/9}\text{V}_{1/9}\text{W}_{1/9})\text{B}_2$, 9PHEB, 在孔隙率约为 50% 的情况下, 其热导率低至惊人的 0.76 W/mK, 极为接近同样为多孔结构的过渡金属碳化物 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ (热导率 0.39 W/mK, 孔隙率 80.99%), 且 9PHEB 在经过 2000 °C 的退火后, 仅有 2.4% 的体积收缩, 展现了优异的热稳定性。

高熵过渡金属二硼化物有多种合成方式^[8-10]。最早关于高熵二硼化物的报道是, 2016 年, Gild 等^[8] 将 5 种不同成分的过渡金属二硼化物以等摩尔比混合并进行高能球磨, 通过放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 方法首次制备出 6 类具有单一相的高熵过渡金属二硼化物, 证明了 SPS 方法制备高熵过渡金属二硼化物的有效性, 基本表征结果表明, 其合成的高熵过渡金属二硼化物的硬度普遍在 20 GPa 以上, 相较于所使用的单组元过渡金属二硼化物提升 10% 以上, 高熵过渡金属二硼化物的热稳定性通常更高, 在 1200 °C 下充分氧化 1 h 后的质量增加小于 1%。2019 年, Tallarita 等^[11] 提出了一种两步法制备高熵二硼化物的新方式, 他们将自蔓延高温合成反应 (self-propagating high-temperature synthesis, SHS) 与 SPS 方法相结合, 制备了相对密度达 92.5% 的高熵二硼化物 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 。

* 收稿日期: 2024-04-15; 修回日期: 2024-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (12074273)

作者简介: 龙海东 (1998—), 男, 硕士研究生, 主要从事高压科学与凝聚态物理研究. E-mail: shen5149p@163.com

通信作者: 彭 放 (1960—), 男, 博士, 教授, 主要从事高压科学与凝聚态物理研究. E-mail: pengfang@scu.edu.cn

然而, 此时 SPS 合成或烧结的高熵二硼化物的纯度和相对密度始终不够高, 大多数样品中存在第二相或部分存在氧化物杂质, 进而影响高熵二硼化物后续的高温致密化过程^[12-13]。另外, 一部分高熵二硼化物合成研究则采用硼/碳热还原法, 通过过渡金属氧化物与 B_4C 或 B 粉充分混合, 在高温下由 B_4C 或 B 将过渡金属氧化物还原, 该方法的合成温度相较于通常的过渡金属二硼化物更低^[9, 13-17]。Feng 等^[14]对 HfO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 与 B_4C 及炭黑等初始材料进行球磨并充分混合, 烘干后在石墨电阻加热炉中加热至 $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保温 2 h , 得到了纯相的 $(Hf,Zr,Ti,Ta,Nb)B_2$ 高熵二硼化物。硼/碳热还原法虽然降低了高熵过渡金属二硼化物的合成条件, 但是氧化物杂质相较于 SPS 合成更高, 如何以更高效且纯净的方式合成高熵过渡金属二硼化物是当前亟待解决的问题。

高温高压法在烧结上具有优势, 高温与高压的联合作用将促进晶粒的塑性变形, 缩小原子扩散距离, 增强原子短程扩散程度, 从而促进高温固相反应效率。总体而言, 高温高压法相对于常压条件下的高温合成过程具有更大的优势。

本研究将提出一种新型的合成高熵过渡金属二硼化物的方法, 即将以化学计量比混合的过渡金属二硼化物粉末置于 $6\times 14\text{ MN}$ 国产铰链式六面顶压机大腔体高压装置中进行高温高压合成, 采用该方法合成 6 类高熵过渡金属二硼化物, 并通过 XRD、装载能量色散 X 射线谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 进行测试分析, 验证高温高压法合成高熵过渡金属二硼化物的有效性和普适性。

1 实 验

1.1 高温高压合成实验

原料选择粒径为 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 的 VB_2 、 NbB_2 、 TaB_2 、 CrB_2 、 MoB_2 、 WB_2 以及粒径为 50 nm 的 TiB_2 过渡金属二硼化物粉末 (由秦皇岛一诺高新材料开发有限公司生产)。采用无水乙醇作为介质, 将预先以化学计量比称量配比的混合粉末放入密闭样品瓶中, 置于三维混料机中充分混合 12 h 。将混合好的粉末充分烘干, 即可得到用于高温高压合成的初始前驱体粉末。随后, 将均匀混合的粉末放入预压模具中, 利用千斤顶预压成直径为 8 mm 、高度为 8 mm 的圆柱块体, 便于开展后续高温高压实验。在 $6\times 14\text{ MN}$ 国产铰链式六面顶压机中, 高压腔体组装采用实验室的标 A 和标 Z 组装, 如图 1 所示。

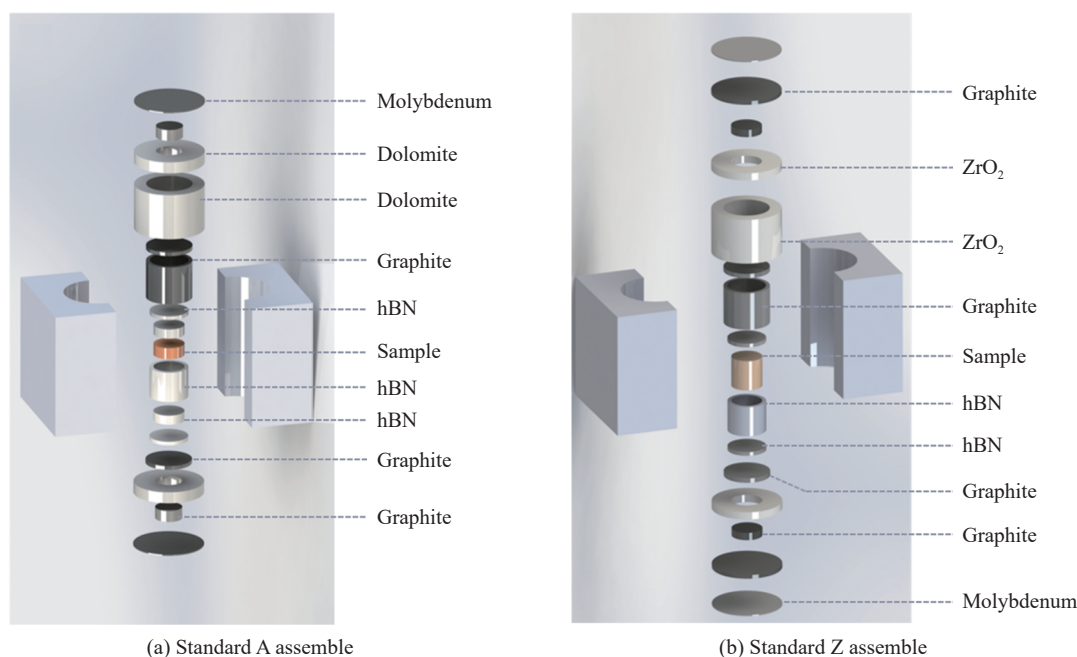


图 1 标 A 和标 Z 组装示意图

Fig. 1 Schematic diagram of standard A and standard Z assemblies

使用标 A 或标 Z 组装包裹隔绝样品, 然后将其置于 6×14 MN 国产铰链式六面顶压机中进行高温高压合成, 温压条件如下: 压力 5.5 GPa, 温度 1 600~2 300 °C, 保温 30 min。高温高压合成实验的温压工艺曲线如图 2 所示。

在高温高压合成实验过程中, 首先用 24 min 将腔体压力提升到 5.5 GPa 并保压, 然后以 100 °C/min 的加热速率将温度升至设定温度并保温 30 min, 保温结束后, 以与升温升压速率相同的速率降温降压至环境温度和压力。

1.2 表征与测试

通过 X 射线衍射仪(丹东, DX-2700 BH 衍射仪)表征高温高压合成样品的相组成, 衍射靶材为 Cu 靶, 辐射波长 $\lambda=1.540\ 51\ \text{\AA}$, 扫描角度范围为 $10^\circ\sim90^\circ$, 步长为 0.03° , 采谱时间为 1 s, 工作电流为 30 mA, 工作电压为 40 kV。

采用日本 JSM-IT500HR 型 SEM 表征高温高压合成样品的表面形貌, 具体参数为: 加速电压 20 kV, 束斑大小 60 μm , 束流 92 mA, 工作距离 10 mm。此外, 采用 EDS 检测高温高压合成样品的元素分布。

2 结果与讨论

2.1 高熵过渡金属二硼化物相演变分析

高熵材料由 5 种或 5 种以上的过渡金属元素随机分布于阳离子亚晶格中, 具有很高的混合熵。从宏观上看, 有 2 个关键的必要条件可以作为高熵相生成的判据: 一是单一相的 XRD 谱; 二是在 EDS 能谱中各元素不出现偏析或聚集, 即元素随机分布。

为探究高熵过渡金属二硼化物的合成规律, 以 VB_2 、 NbB_2 、 TaB_2 为基底, 掺入 TiB_2 及 CrB_2 两类二硼化物, 探究其合成规律。图 3 显示了 $(\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})\text{B}_2$ (HEDB-1) 的前驱体经过 5.5 GPa、1 600~2 300 °C 的高温高压合成后的 XRD 谱。当温度为 1 600 °C 时, HEDB-1 中不同组元的二硼化物仍未处于单一相, (001)、(100) 及 (101) 3 个主峰存在明显向高角度方向扩展的宽化, 说明过渡金属二硼化物处于固溶阶段初期; 从 1 800 °C 开始, XRD 谱显示出较好的均一性, 说明此时的晶体结构趋于稳定; 2 000~2 200 °C 内, 衍射峰并未出现明显变化, 可见, 在 1 800 °C 以上时, HEDB-1 保持近乎稳定的晶格常数。

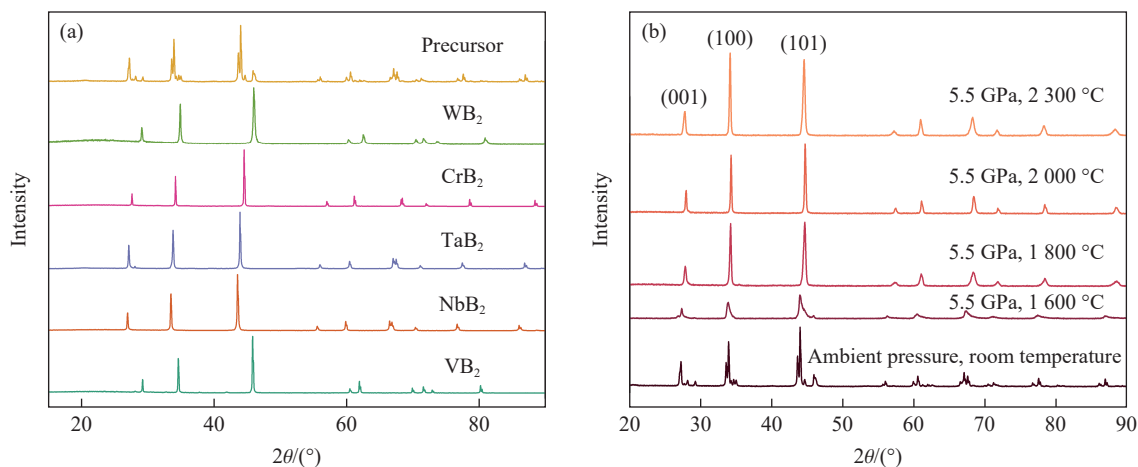


图 3 (a) HEDB-1 的前驱体及各单组元二硼化物样品的 XRD 谱, (b) 5.5 GPa、1 600~2 300 °C 条件下 HEDB-1 的 XRD 谱
Fig. 3 (a) XRD patterns of the mixing precursor powder of HEDB-1 and the single diborides powder contented in HEDB-1;
(b) XRD patterns of HEDB-1 synthesized at 5.5 GPa, 1 600~2 300 °C

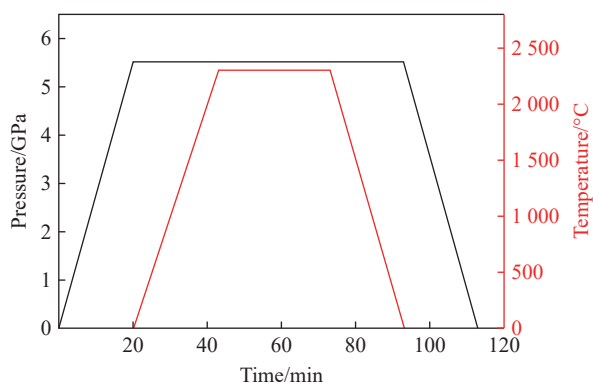


图 2 高温高压合成工艺曲线

Fig. 2 High-temperature and high-pressure process curves

纯净的 XRD 谱意味着 HEDB-1 表现出稳定的晶体结构, 证明此时的固溶程度较高, 但并未说明反应结束。这是由于过渡金属元素仍然可能出现偏析现象, 导致局部元素分布不均匀, 而 XRD 并不能完全捕捉到。因此, 通过 EDS 进一步确定元素的随机分布, 进而分析样品中熵的稳定性。在 1600~2300 °C 区间, 样品 HEDB-1 的 EDS 如图 4 所示。随着合成温度的上升, 元素分布更加均匀, 残余的富集相逐渐消失。1600 °C 时, EDS 分析结果与 XRD 谱一致, 此时未合成单一相, 但出现固溶趋势, Cr 已经趋于溶解。随着温度达到 1800 及 2000 °C, 如图 4 中红框所标注, Nb 及 Ta 元素在相同的区域出现局部偏析, 说明在此温度条件下仍然存在微量的第二相, 高熵相尚未完全形成。通过元素占比可以判断, 此时的微量富集相是以 TaB_2 富集和 NbB_2 富集为主的第二固溶相, 该富集相在 XRD 谱中并未发现, 但却被 EDS 观测到, 证明单纯通过 XRD 谱验证高熵相完全形成并不充分。此时, 并未如理想情况那样元素完全随机分布, 熵稳定趋势并未在整体中得到完全发挥, 材料性能也因内应力等原因而较差。当温度达到 2300 °C 时, 富集相已经难以被观察到, 证明此时高温高压法合成的高熵过渡金属二硼化物已经不存在微米尺度的元素富集或偏析, 元素分布较为均匀。

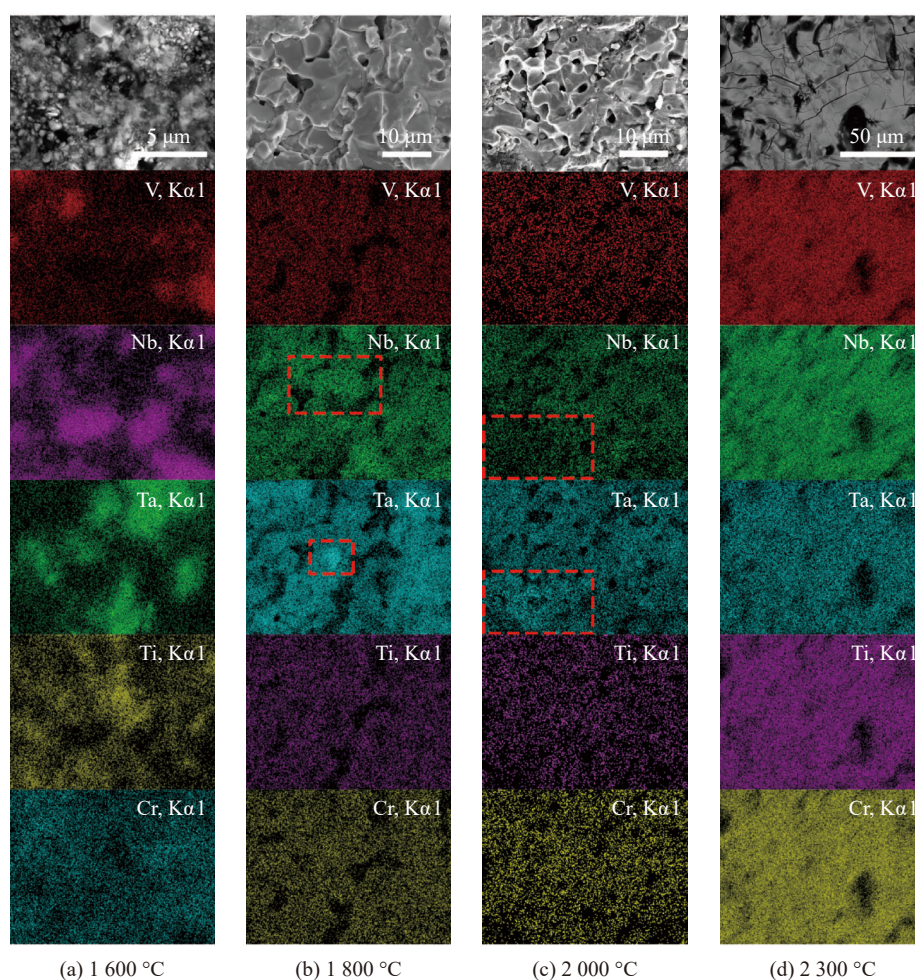


图 4 在 5.5 GPa、1600~2300 °C 条件下采用高温高压法合成的 HEDB-1 样品的 EDS
Fig. 4 EDS of HEDB-1 synthesized via high-temperature and high-pressure processing under conditions of 5.5 GPa and temperatures ranging from 1600 °C to 2300 °C

2.2 6 类高熵过渡金属二硼化物单一相表征

由 2.1 节可知, 高熵过渡金属二硼化物的合成可以通过 XRD 与 EDS 协同判定, 进而证明高熵相的过渡金属元素在微米尺度下具有足够高的无序性。总体而言, 本研究认为, 若存在同时满足 XRD 谱显示为单一相、在微米尺度下元素分布均匀 2 个条件的高熵二硼化物固溶体, 可视为成功合成高熵过渡

金属二硼化物。为了证明高温高压法合成高熵过渡金属二硼化物的有效性及实用性, 根据此标准, 在相同条件 (5.5 GPa、2300 °C) 下成功通过高温高压固相反应在 6×14 MN 国产铰链式六面顶压机中制备了 6 类高熵过渡金属二硼化物, 即 $(V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Cr_{0.2})B_2$ (HEDB-1)、 $(V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Mo_{0.2})B_2$ (HEDB-2)、 $(V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})B_2$ (HEDB-3)、 $(V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2})B_2$ (HEDB-4)、 $(V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}W_{0.2})B_2$ (HEDB-5)、 $(V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$ (HEDB-6), 以相同方法检验了其合成后的 XRD 谱和元素分布情况, 结果如图 5 和图 6 所示, XRD 主峰峰位信息列于表 1。

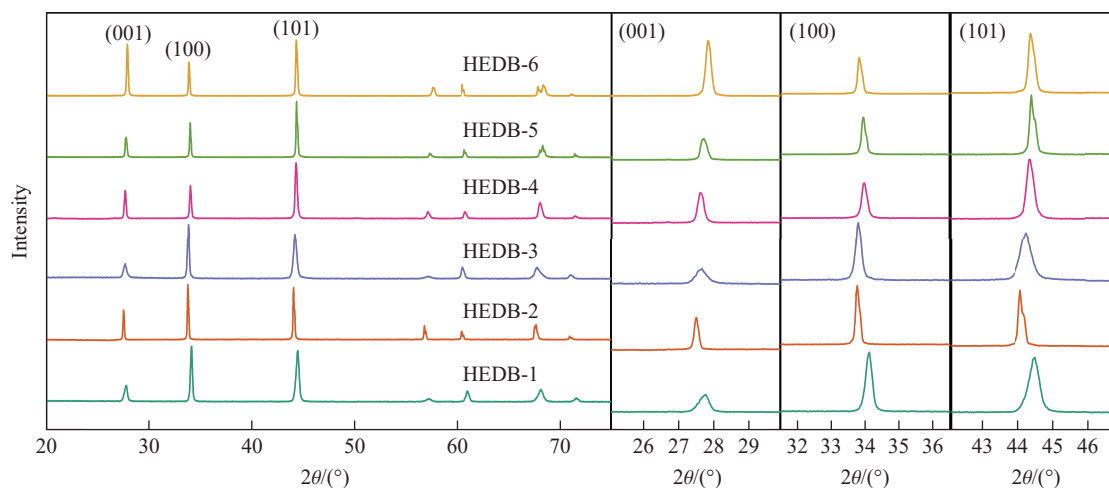


图 5 在 5.5 GPa、2300 °C 下由高温高压法合成的样品 HEDB-1~HEDB-6 的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of sample HEDB-1~HEDB-6 synthesized via high-temperature and high-pressure processing under conditions of 5.5 GPa and 2300 °C

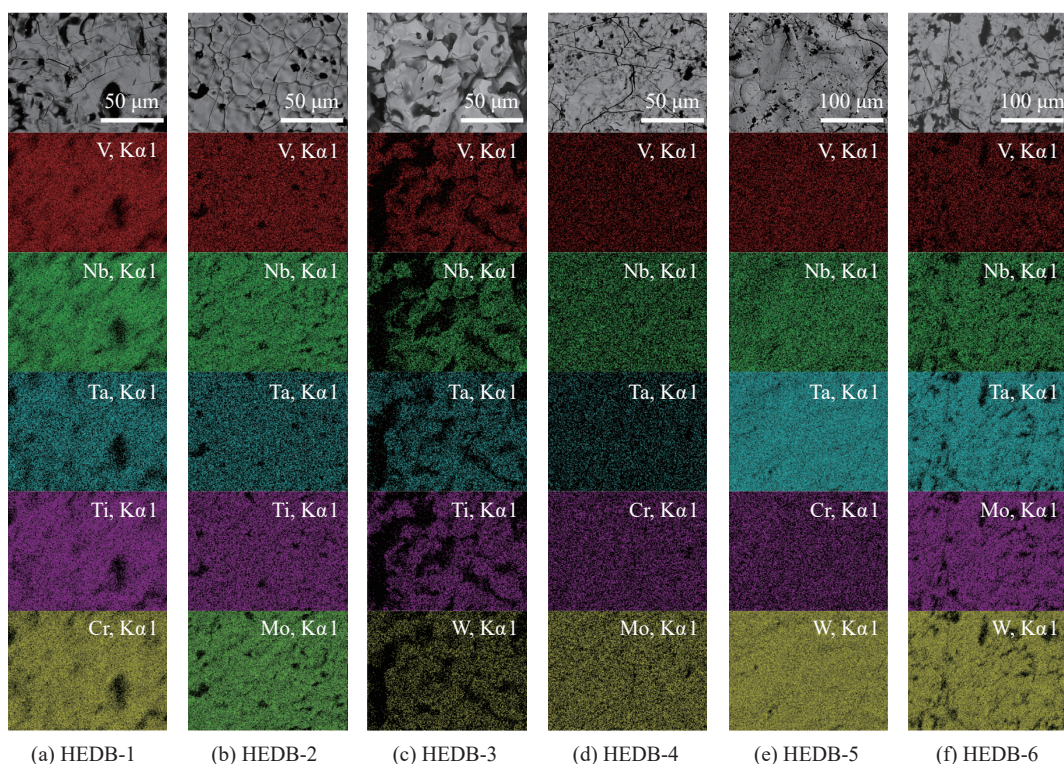


图 6 在 5.5 GPa、2300 °C 条件下采用高温高压法合成的样品 HEDB-1~HEDB-6 的 EDS

Fig. 6 EDS of sample HEDB-1~HEDB-6 synthesized via high-temperature and high-pressure processing under conditions of 5.5 GPa and 2300 °C

表 1 高熵过渡金属二硼化物的主峰峰位
Table 1 Main peak position of high-entropy transition metal diborides

Sample	High-entropy transition metal diborides	Peak position/(°)		
		(001)	(100)	(101)
HEDB-1	(V _{0.2} Ta _{0.2} Cr _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	27.7	34.1	44.4
HEDB-2	(V _{0.2} Ta _{0.2} Mo _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	27.5	33.7	44.1
HEDB-3	(V _{0.2} Ta _{0.2} W _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	27.6	33.8	44.2
HEDB-4	(V _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2} Cr _{0.2} Mo _{0.2})B ₂	27.6	34.0	44.3
HEDB-5	(V _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2} Cr _{0.2} W _{0.2})B ₂	27.7	34.0	44.4
HEDB-6	(V _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2} Mo _{0.2} W _{0.2})B ₂	27.9	33.8	44.4

由图 5 可知, 在本实验的温压条件下, HEDB-1~HEDB-6 均表现出单一相结构, 未发现对应的金属氧化物或第二相的衍射峰, 证明了高温高压法对于合成高熵过渡金属二硼化物的有效性。观察图 5 可以发现, HEDB-2 和 HEDB-4 的 (001) 晶面衍射峰左侧出现了 2 个小峰, 经过比对, 确定该峰属于 hBN, 这是合成后对样品抛光时未处理完全导致的。另外, 通过 HEDB-1~HEDB-6 的 XRD 谱可以发现, 尽管 6 类高熵过渡金属二硼化物的三强峰所处的峰位近乎相同, 但是高角度下的小峰则存在不同的宽化或劈裂现象, 这是不同过渡金属原子固溶时引起的严重晶格畸变所致^[18]。从图 6 所示的块体表面 EDS 可以看到, 在 5.5 GPa、2 300 °C 条件下合成的 HEDB-1~HEDB-6 的元素分布均匀。以上结果证明: 在高温高压下合成的高熵过渡金属二硼化物具有单一相, 未发现氧化物杂质或第二相, 并且元素分布均匀; 高温高压法是合成高熵过渡金属二硼化物的有效手段, 具有较高的应用价值。

3 结 论

以 VB₂、NbB₂、TaB₂ 为基底, 创新性地用高温高压法合成出了 6 类新型高熵过渡金属二硼化物 (V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Cr_{0.2})B₂、(V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Mo_{0.2})B₂、(V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})B₂、(V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2})B₂、(V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}W_{0.2})B₂、(V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B₂。在高熵过渡金属二硼化物的合成中, 探索了在 5.5 GPa、1 600~2 300 °C 的压力温度区间内 (V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Cr_{0.2})B₂ 高熵二硼化物随温度变化的相形成过程, 通过 XRD、EDS 等手段进行表征, 确认了其在 5.5 GPa、2 300 °C 下可以合成出单一相的高熵过渡金属二硼化物, 并且合成样品中不含相应的过渡金属氧化物及第二相, 由此证明高温高压法在合成高熵过渡金属二硼化物方面具有有效性及普适性。

参考文献:

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

[2] HE Q F, WANG J G, CHEN H A, et al. A highly distorted ultraelastic chemically complex Elinvar alloy [J]. *Nature*, 2022, 602(7896): 251–257.

[3] ZHANG X L, LI W W, TIAN H, et al. Ultra-incompressible high-entropy diborides [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(12): 3106–3113.

[4] 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. Progress in research on high-entropy ceramics [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2021, 51(1): 1–9.

[5] 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. Research progress of transition metal non-oxide high-entropy ceramics [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(7): 748–758.

[6] 张伟明, 向会敏, 戴付志, 等. 高熵陶瓷: 吸波材料设计新策略 [J]. *宇航材料工艺*, 2022, 52(2): 13–25.

ZHANG W M, XIANG H M, DAI F Z, et al. High-entropy ceramics: a new strategy for electromagnetic wave absorbing

- materials [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2022, 52(2): 13–25.
- [7] WEN Z H, TANG Z Y, LIU Y W, et al. Ultrastrong and high thermal insulating porous high-entropy ceramics up to 2000 °C [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(14): 2311870.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] MURCHIE A C, WATTS J L, FAHRENHOLTZ W G, et al. Room-temperature mechanical properties of a high-entropy diboride [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, 19(4): 2293–2299.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Two-step synthesis process for high-entropy diboride powders [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(2): 724–730.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] SHEN X Q, LIU J X, LI F, et al. Preparation and characterization of diboride-based high entropy ($\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}$) B_2 -SiC particulate composites [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(18): 24508–24514.
- [18] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448–511.

High-Temperature and High-Pressure Synthesis of High-Entropy Transition Metal Diborides

LONG Haidong, CHEN Jie, XIAO Xiong, PENG Fang

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China*)

Abstract: High-entropy transition metal diborides have been extensively studied due to their high mechanical and thermodynamic properties. However, the conventional synthesis methods of these materials are inefficient. In this paper, we synthesized six types of high-entropy transition metal diborides based on VB_2 , NbB_2 , and TaB_2 by high-temperature and high-pressure solid-state reactions at 5.5 GPa and 2300 °C. The high pressure promoted the efficiency of solid-state reaction and facilitated the synthesis of high-entropy transition metal diborides. The X-ray diffraction and energy dispersive X-ray spectroscopy results have been confirmed that the six types of high-entropy transition metal diborides possessed pure phase compositions without oxide impurities or second phases, and exhibited uniform elemental distribution without elemental segregation. These results demonstrate that the synthesis of high-entropy transition metal diborides by using high-temperature and high-pressure solid-state reaction method is effectiveness and practicality.

Keywords: high-entropy transition metal diborides; solid state reaction; high-temperature and high-pressure; high-pressure synthesis