

УДК 666.3.7:620.193

УМОВИ УТВОРЕННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ В СИСТЕМАХ (Ti, Zr, Hf)B₂, (Zr, Hf, Nb)B₂ та (Zr, Hf, Ta)B₂

Д. В. ВЕДЕЛЬ¹, П. В. МАЗУР¹, О. М. ГРИГОРЬЄВ¹, І. В. КОЗАК¹,
Л. М. МЕЛАХ¹, М. П. НАУМЕНКО², М. В. КАРПЕЦЬ², М. А. СКОРИК³,
Р. В. КОЗИН⁴, А. В. ЗАВДОВСЬВ⁴

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ;

² Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського";

³ Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ;

⁴ Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ

Досліджено формування твердих розчинів складу (Ti, Zr, Hf)B₂, (Zr, Hf, Nb)B₂ та (Zr, Hf, Ta)B₂. Показано, що в результаті гарячого пресування утворюється гетерофазна структура, яка складається з твердого розчину та включень на основі HfB₂ та TaB₂. Встановлено, що підвищення температури ущільнення інтенсифікує дифузійні процеси і, як наслідок, збільшує розчинність (найбільшу спостерігали за вакуумно-дугового переплаву, коли всі компоненти перебували у рідкому стані). Однак для складу (Zr, Hf, Ta)B₂ формуються окремі включення TaB₂ незалежно від температури гарячого пресування, оскільки енергія формування TaB₂ суттєво відрізняється від енергії інших компонентів.

Ключові слова: ультрависокотемпературна кераміка, дибориди, тверді розчини.

The process of formation of solid solutions of the (Ti, Zr, Hf)B₂, (Zr, Hf, Nb)B₂ and (Zr, Hf, Ta)B₂ composition was carried out. The heterophase microstructure is formed in this system, consisting of a solid solution and inclusions based on HfB₂ and TaB₂. It is shown that increasing the densification temperature it is possible to increase diffusion processes and, as a result, increase the elements solubility. The highest solubility was observed in the case of arc melting, when all components were in a liquid phase. However, for the (Zr, Hf, Ta)B₂ composition, the TaB₂ individual inclusions are formed. This is due to the fact that the energy of TaB₂ formation significantly differs from the energy of other components.

Keywords: ultra high-temperature ceramics, diborides, solid solutions.

Вступ. Розвиток технологій виготовлення матеріалів обумовлює розроблення та пошук нових методів їх отримання. Одним із таких напрямків є створення полікомпонентних матеріалів [1–4]. До них належать високоентропійні сплави та кераміки з кращими властивостями, ніж сплави на їх основі. Для розроблення таких матеріалів вибирають елементи, які в кінцевому виробі забезпечать надійні високотемпературні властивості [1–7]. Якщо для металевих полікомпонентних матеріалів існує велика кількість експериментальних і практичних даних, то для керамічних такі результати відсутні. Особливу увагу привертають високоентропійні керамічні матеріали на основі диборидів, оскільки вони можуть працювати за температур вище 1600°C в окиснювальному середовищі [8–10]. Однак для цієї кераміки характерним є формування областей зі збільшеною інтенсивністю окремих елементів у фазі [11–17]. Такі відмінності можливо спричинені технологією

отримання [13] або хімічною недосконалістю через різницю розмірів атомів та хімічного складу [14, 15]. Базовою високоентропійною керамікою на основі диборидів вважають $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$ [11, 14, 15, 17]. Більшість досліджень вказують, що у цій системі формується однофазний твердий розчин. Також показано [15, 17], що в $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$ утворюються області, які збагачені на Ta та Nb.

Як відомо, більшість праць з високоентропійної кераміки стосуються композицій, які складаються з п'яти та більше диборидів. Однак для встановлення причин формування неоднорідних матеріалів слід розглянути прості подвійні системи. Вперше дослідили [18] формування твердих розчинів у подвійних системах диборидів перехідних металів IV–VI групи. Метод їх отримання полягав у синтезі відповідних диборидів з подальшим їх змішуванням та гарячим пресуванням за температури плавлення. Для диборидів перехідних металів IV та V групи, окрім VB_2 , формується неперервний ряд твердих розчинів. Схожу ситуацію спостерігали у праці [19].

Найвивченішою подвійною системою серед диборидів є ZrB_2 – HfB_2 . Відомо, що у ній формується неперервний ряд твердих розчинів [20–22]. Однак у системі ZrB_2 – TaB_2 не спостерігаємо утворення однорідного твердого розчину, оскільки температура ущільнення була 2300°C , що менше, ніж температура плавлення у ній. Таким чином, температура отримання пов'язана із можливістю формування однофазного твердого розчину [23]. Підтверджено [24] припущення, що технологія отримання впливає на формування твердого розчину. Також відмічено, що для цієї системи із вмістом до 12 mol.% TaB_2 у ZrB_2 можливе розділення фаз за кристалізацією.

З одного боку, введення HfB_2 в еквімолярній кількості до ZrB_2 – TaB_2 призвело до збільшення розчинності у системі та формування двох твердих розчинів (близького до стехіометричного складу та збагаченого на $\text{HfB}_2/\text{TaB}_2$) [25]. З іншого, введення NbB_2 в нееквімолярній кількості до ZrB_2 – TaB_2 спричинило утворення однофазного твердого розчину [26]. Отже, на формування твердого розчину впливає низка чинників: хімічний склад, температура отримання та взаємодія диборидів між собою. Мета роботи – виявити причини виникнення багатофазності матеріалів.

Методи дослідження. Однофазні дибориди (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 , TaB_2) використовували для отримання різних твердих розчинів (табл. 1). Ентропійну кераміку $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{B}_2$, $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb})\text{B}_2$, $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{B}_2$, $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$ (табл. 2) змішували способом мокрого кульового помелу в ПЕТ-тиглі з використанням розмельних куль WC–6Co в ацетоні зі швидкістю обертання 400 rot/min упродовж 5 h (САНД-1). Суспензії сушили за допомогою роторного випарника та просівали через сито 60 меш. Порошкові суміші безпосередньо засипали в графітову пресформу з покриттям із BN. Консолідували гарячим пресуванням в атмосфері CO/CO₂. Швидкість нагріву $100^\circ\text{C}/\text{min}$ до температури 2000°C , після її досягнення прикладали тиск 32 МПа з подальшою витримкою 15 min. Охолоджували до температури 1400°C зі швидкістю $100^\circ\text{C}/\text{min}$, а потім до кімнатної температури разом із гарячим пресом.

Плазмово-дуговий перепплав виконували в печі TIG-200P (AC/DC) (Dongguan Hanhuang Welding and Cutting Equipment Co., Ltd, Китай) у потоці аргону з чистотою 99,999%, подаючи струм 100 А впродовж 10...20 s. Зразки повторно розплавляли 5 разів, щоб максимально гомогенізувати суміш під час утворення розплаву.

Мікроструктуру спеченої та перепплавленої кераміки досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) Mira 3 (Tescan Co., Чехія) з прискорювальною напругою 10 та 20 keV з енергодисперсійним спектроскопічним детектором Oxford X-Max (INCA, Oxford instruments, Великобританія) з активною площею аналізу 80 mm^2 , що дає змогу визначати хімічний склад елементів з

точністю до 2 at.%. Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконували дифрактометром Rigaku Ultima IV (Японія) з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, кроком $0,1^\circ$ та витримкою 10 s у точці. Теоретичний період ґратки розрахований як середнє арифметичне з індивідуальних диборидів, що добре узгоджується з результатами, наведеними раніше [24].

Таблиця 1. Характеристики вихідних матеріалів, відповідно до сертифікатів EnoMaterial (Китай)

Порошок	Середній розмір частинок, μm	Період ґратки, nm		Вміст кисню, wt%
		<i>a</i>	<i>c</i>	
TiB_2	3,9	0,30299	0,32287	1,2
ZrB_2	3,3	0,31680	0,35305	0,8
HfB_2	6,1	0,31411	0,34751	1,5
NbB_2	6,5	0,30998	0,33006	1,2
TaB_2	19,3	0,30880	0,33430	1,4

Результати та їх обговорення. Відповідно до РФА, отримані матеріали $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{B}_2$ та $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb})\text{B}_2$ є багатофазні (рис. 1). Додаткова фаза має період ґратки, близький до чистого HfB_2 ($a = 0,3141 \text{ nm}$; $c = 0,347 \text{ nm}$) (рис. 1b, c). Вимірюваний період ґратки твердого розчину у цих системах мав відмінне від теоретичного значення (табл. 2).

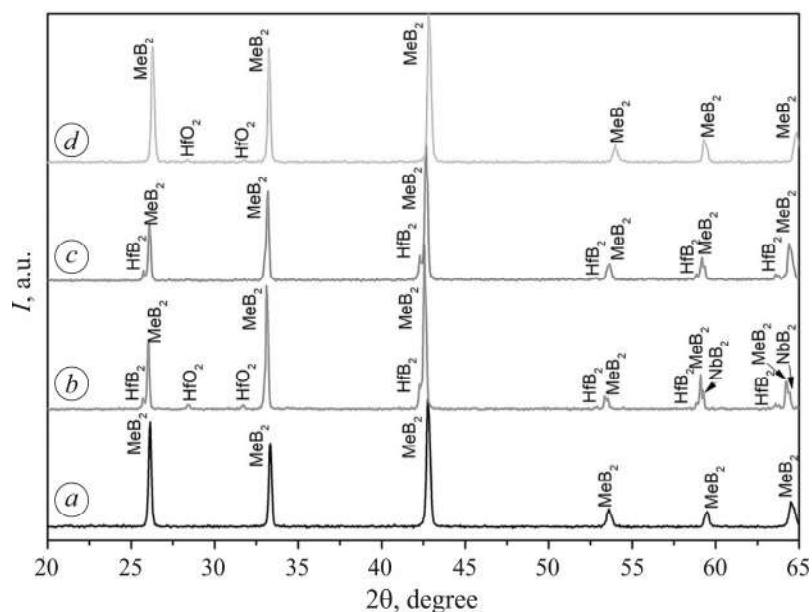


Рис. 1. Рентгенофазовий аналіз $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{B}_2$ (a), $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{B}_2$ (b), $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb})\text{B}_2$ (c), $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$ (d).

Fig. 1. XRD of $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{B}_2$ (a), $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{B}_2$ (b), $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb})\text{B}_2$ (c), $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$ (d).

Це підтверджує той факт, що однофазний твердий розчин за еквімолярного складу не формується. Причинами неповного формування твердого розчину, можливо, є низька температура ущільнення або недостатня розчинність окремих елементів. Внаслідок неповного розчинення дибориду гафнію спостерігаємо відмінність практичного і теоретичного періодів ґратки.

**Таблиця 2. Теоретичний та розрахований період ґратки
(Ti, Zr, Hf)B₂, (Zr, Hf, Ta)B₂, (Zr, Hf, Nb)B₂, та (Zr, Hf, Nb)B₂**

Період ґратки, nm		(Ti, Zr, Hf)B ₂	(Zr, Hf, Ta)B ₂	(Zr, Hf, Nb)B ₂	(Zr, Hf, Nb, Ta)B ₂
Теоретичний	<i>a</i>	0,3134	0,3132	0,3136	0,3109
	<i>c</i>	0,3441	0,3449	0,3435	0,3372
Розрахований	<i>a</i>	0,3131±0,02	0,3109±0,02	0,3096±0,02	0,3110±0,02
	<i>c</i>	0,3431±0,02	0,3400±0,02	0,3390±0,02	0,3382±0,02

На оглядовій рентгенограмі систем (Ti, Zr, Hf)B₂ та (Zr, Hf, Nb, Ta)B₂ інших фаз, як у системах (Zr, Hf, Ta)B₂ чи (Zr, Hf, Nb)B₂, не виявили (рис. 1а, с). Вимірний період ґратки мав близьке до теоретичного значення, що може вказувати на формування твердого розчину (рис. 1, табл. 2). Однак лінії на рентгенограмі мали уширення, що вказує на можливість існування фаз, які мають близький період ґратки з матрицею. Слід відмітити, що фаза (Zr, Hf)O₂ присутня у вигляді домішки в кількості до 5 vol.% та розташована на межі зерен (рис. 2а).

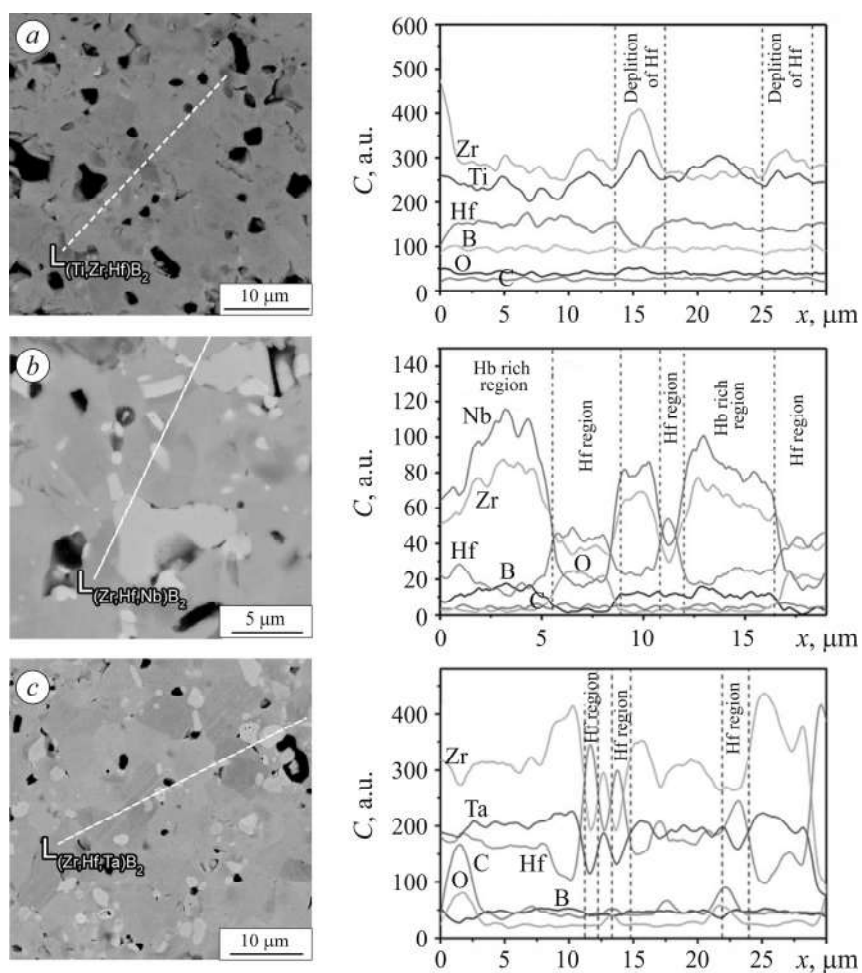


Рис. 2. Мікроструктури та хімічний аналіз на лінії фаз
(Ti, Zr, Hf)B₂ (а), (Zr, Hf, Nb)B₂ (b) та (Zr, Hf, Ta)B₂ (с).

Fig. 2. Microstructure and chemical analysis along the line of phases
(Ti, Zr, Hf)B₂ (a), (Zr, Hf, Nb)B₂ (b) and (Zr, Hf, Ta)B₂ (c).

Як зазначено раніше, системи $(\text{Zr, Hf, Ta})\text{B}_2$ та $(\text{Zr, Hf, Nb})\text{B}_2$ є багатофазні. Результати СЕМ та локального хімічного мікроаналізу на лінії меж зерен підтверджують це припущення (рис. 2b, c). У композиті $(\text{Zr, Hf, Nb})\text{B}_2$ основними є розбіжності інтенсивності елементів Nb та Hf у різних фазах. У світлих зернах в хімічному складі переважає Hf. Відповідно до точкового аналізу, хімічна формула фази – $(\text{Hf}_{0,47}\text{Zr}_{0,27}\text{Nb}_{0,25})\text{B}_2$, а через зменшену кількість Hf хімічна формула матриці – $(\text{Zr}_{0,39}\text{Hf}_{0,29}\text{Nb}_{0,39})\text{B}_2$.

Схожу ситуацію спостерігаємо у композиті $(\text{Zr, Hf, Ta})\text{B}_2$ (рис. 2b). Як і в попередньому випадку, нерозчиненою фазою в $(\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,28}\text{Ta}_{0,46})\text{B}_2$ є Hf. Хімічна формула фази на основі гафнію – $(\text{Hf}_{0,6}\text{Zr}_{0,1}\text{Ta}_{0,23})\text{B}_2$. Відмінність між твердим розчином $(\text{Zr, Hf, Nb})\text{B}_2$ та $(\text{Zr, Hf, Ta})\text{B}_2$ полягає в тому, що кількість нерозчиненого Hf на 23 at.% більша у $(\text{Zr, Hf, Ta})\text{B}_2$. Отже, гафній важче розчиняється у парі з танталом. Ця закономірність є доволі незвичною, оскільки у системі $\text{ZrB}_2\text{--HfB}_2$ формується неперервний ряд твердих розчинів [17]. Логічним є припущення, що включення інших фаз складатимуться із однофазної суміші $\text{ZrB}_2\text{--HfB}_2$. Однак кількість HfB_2 у них суттєво більша (рис. 2). З погляду дифузії, HfB_2 має найвищу температуру плавлення серед всіх тугоплавких сполук (3250°C), тому для його повного розчинення в $(\text{Zr, Hf, Nb})\text{B}_2$ чи $(\text{Zr, Hf, Ta})\text{B}_2$ необхідне підвищення температури або досягнення рідкої фази, що неможливо за використання гарячого пресування.

Для перевірки цього факту два композити із найбагатофазнішою мікроструктурою $(\text{Zr, Hf, Nb})\text{B}_2$ та $(\text{Zr, Hf, Ta})\text{B}_2$ обрали для аргонної плавки, щоб досягти рідкої фази у системі. Мікроструктуру переплавлених матеріалів подано на рис. 3.

Відповідно до отриманих результатів, структура сплаву $(\text{Zr, Hf, Nb})\text{B}_2$ є однофазна без включень інших фаз, які спостерігали під час гарячого пресування. Хімічний аналіз поверхні та меж зерен показав, що сформувався однофазний твердий розчин із хімічною формулою $(\text{Zr}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{Nb}_{0,33})\text{B}_2$ (рис. 3a). Отже, у рідкій фазі відбувається повне розчинення всіх елементів через невелику різницю у температурах плавлення.

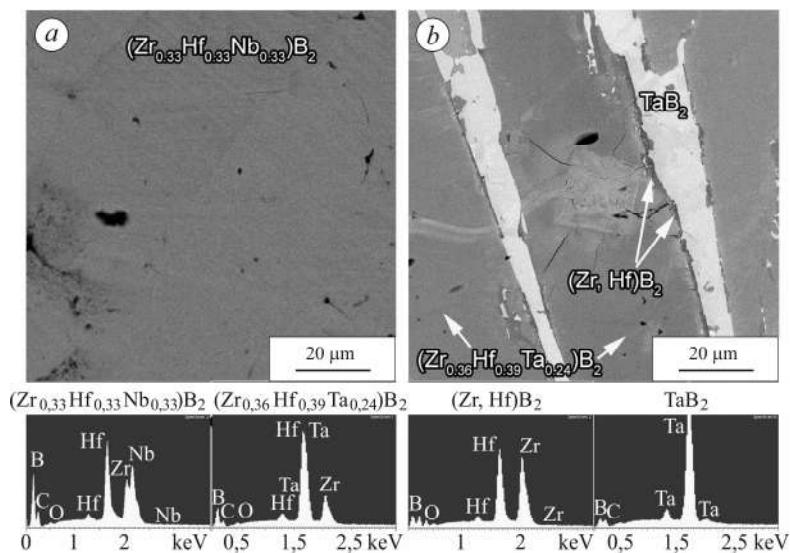


Рис. 3. Мікроструктура композитів $(\text{Zr, Hf, Nb})\text{B}_2$ (a) та $(\text{Zr, Hf, Ta})\text{B}_2$ (b) після плазово-дугового переплаву.

Fig. 3. Microstructure of composites $(\text{Zr, Hf, Nb})\text{B}_2$ (a) and $(\text{Zr, Hf, Ta})\text{B}_2$ (b) after plasma arc remelting.

Суттєву різницю спостерігаємо за переплаву твердого розчину $(\text{Zr, Hf, Ta})\text{B}_2$ (рис. 3b). Поряд зі збідненням на Ta твердим розчином $(\text{Zr}_{0,36}\text{Hf}_{0,39}\text{Ta}_{0,24})\text{B}_2$ у струк-

турі спостерігаємо формування витягнутих кристалів, які, відповідно до хімічного аналізу, є кристалами TaB_2 . Схожа ситуація є і за більшої кількості елементів. Також виявили [24] розшарування під час кристалізації у подвійній системі ZrB_2 – TaB_2 . На межі розділу між TaB_2 та твердим розчином розташований прошарок $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{B}_2$. Тобто можна стверджувати, що у рідкій фазі можливе розчинення та формування однофазної рідини. Однак за кристалізації спостерігаємо його розкладання та формування витягнутих кристалів, що пов'язано зі слабкою спорідненістю елементів та подальшим розшаруванням на різні фази.

Показано [27–29], що утворення диборидних твердих розчинів суттєво залежить від енергії активації дифузії металів на металевій підгратці у дибориді. Припускаємо, що основна причина сегрегації криється у металевій підгратці твердого розчину. Дійсно раніше спостерігали [30] сегрегацію Nb і Ta у металевих сплавах ZrHfNbTa . Значну сегрегацію виявляли у відлитих сплавах, але відпал упродовж 24 h призвів до її усунення та суттєвого збільшення розміру зерен (з 20 до 100 μm). Тому припускаємо, що метали Nb та Ta, які знаходяться у підгратці дибориду, важко розчиняються у Ti, Zr, Hf. Можливе формування однорідного твердого розчину внаслідок довготривалого високотемпературного відпалу.

Одним із підходів для поліпшення розчинності та утворення твердого розчину є введення до $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb})\text{B}_2$ чи $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{B}_2$ елемента, який призведе до цього, наприклад TiB₂. Інший спосіб – підвищення ентропії змішування у системі внаслідок збільшення кількості елементів від 5. Дійсно у системі $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$ спостерігаємо формування однофазного твердого розчину (рис. 4), і хоча, як і в попередньому випадку, присутня підвищена концентрація Nb за сканування по лінії, але кількість цих включень є незначною та становить ~ 5 vol.%.

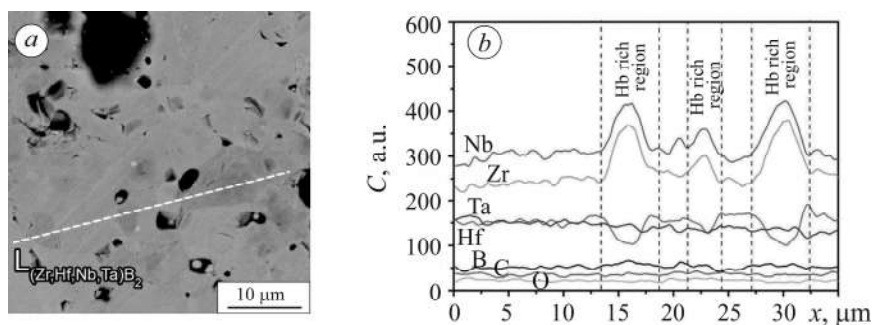


Рис. 4. Мікроструктура композита $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$, отриманого за температури 2100°C методом гарячого пресування (а), та розподіл хімічних елементів вздовж лінії (б).

Fig. 4. Microstructure of $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$ composite obtained at a temperature of 2100°C by hot pressing method (a) and distribution of chemical elements along the line (b).

Причини, які можуть впливати на формування багатофазної мікроструктури, такі: різний розмір вихідних матеріалів; велика різниця у періодах ґраток; відмінність у розмірах атомів; значна різниця в енергії формування та швидкості кристалізації. Отже, розглянемо кожний із цих параметрів окремо для встановлення причин формування неоднорідних твердих розчинів. Розмір вихідних матеріалів коливався від 2 до 19 μm , найбільшим із яких є диборид танталу. Однак після переплаву, коли всі елементи перебували у рідкому стані, вплив розміру мінімальний. Різниця у періодах ґраток між ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 чи TaB_2 не перевищує 3%, що відповідає правилу формування однофазних твердих розчинів для металевих сплавів. Отже, це свідчить про можливість утворення твердого розчину. Схожу ситуацію спостерігали для атомного радіуса металів, різниця між ними становить всього 4%.

Таким чином, основним параметром, який впливає на утворення твердого розчину, є енергія формування та швидкість кристалізації фази. Для ZrB_2 та HfB_2 ця енергія має близьке значення ($\sim 320 \text{ kJ/mol}$), а для NbB_2 чи TaB_2 – 260 kJ/mol і 210 kJ/mol , відповідно. Така суттєва різниця в енергіях формування зумовлює різну швидкість утворення твердого розчину під час гарячого пресування та кристалізації.

ВИСНОВКИ

Вперше встановлено, що у системі $(\text{Zr, Hf, Nb})\text{B}_2$ та $(\text{Zr, Hf, Ta})\text{B}_2$ тверді розчини під час гарячого пресування за температури 2000°C не формуються. Показано, що у системі $(\text{Zr, Hf, Nb})\text{B}_2$ можливе утворення однофазного твердого розчину за повторного плазмового переплаву, що обумовлено підвищеними швидкостями дифузії через рідку фазу. Вперше показано, що отримання однофазного твердого розчину в системі $(\text{Zr, Hf, Ta})\text{B}_2$ неможливе навіть після переплавлення через велику різницю в енергії формування. Можливим способом формування однофазного твердого розчину є підвищення ентропії в системі внаслідок збільшення кількості компонентів.

1. Tsai M. H. and Yeh J. W. High-entropy alloys: A critical review // *Mater. Res. Lett.* – 2014. – 2. – P. 107–123. DOI: 10.1080/21663831.2014.912690
2. Ferrari A. and Körmann F. Surface segregation in Cr–Mn–Fe–Co–Ni high entropy alloys // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – 533. – P. 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147471>
3. *Microstructure and mechanical properties of high-entropy borides derived from boro/carbo-thermal reduction* / Y. Zhang, Z. Bin Jiang, S. K. Sun, W. M. Guo, Q. S. Chen, J. X. Qiu, K. Plucknett, and H. T. Lin // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2019. – 39. – P. 3920–3924. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.017>
4. Dense high-entropy boride ceramics with ultra-high hardness / Y. Zhang, W.-M. Guo, Z.-B. Jiang, Q. Q. Zhu, S. K. Sun, Y. You, K. Plucknett, and H. T. Lin // *Scr. Mater.* – 2019. – 164. – P. 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.01.021>
5. Non-equimolar Cantor high entropy alloy fabrication using metal powder cored wire arc additive manufacturing / A. Zavdoveev, A. Klapatyuk, T. Baudin, E. MacDonald, D. Mohan, J. P. Oliveira, A. Gajvoronskiy, V. Poznyakov, H. S. Kim, F. Brisset, M. Khokhlov, M. Heaton, M. Rogante, M. Skoryk, D. Vedel, R. Kozin, I. Klochkov, and S. Motrunich // *Additive Manufacturing Letters.* – 2023. – 6. – P. 100–124. <https://doi.org/10.1016/j.addlet.2023.100124>
6. Basics of additive manufacturing processes for high-entropy alloys / A. Zavdoveev, T. Baudin, D. G. Mohan, D. Pakula, D. Vedel, and M. Skoryk // *Progress in Physics of Metals.* – 2023. – 24. – P. 1–6. <https://doi.org/10.15407/ufm.24.03.561>
7. Laser treatment of electrospray-deposited $\text{Ti}_{0.8}\text{W}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{FeCo}_{1.75}\text{Ni}_3\text{AlB}_{0.6}$ high-entropy coatings / O. Myslyvchenko, R. Lytvyn, K. Grinkevich, O. Zgalat-Lozynskyy, A. Bondar, O. Shyrokov, S. Ivanchenko, O. Bloshchanevich, and A. Stegnyy // *JOM.* – 2024. – 76. – P. 3960–3968. <https://doi.org/10.1007/s11837-024-06552-z>
8. Wang Y. and Reece M. J. Oxidation resistance of $(\text{Hf-Ta-Zr-Nb})\text{C}$ high entropy carbide powders compared with the component monocarbides and binary carbide powders // *Scr. Mater.* – 2021. – 193. – P. 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.10.038>
9. Improved oxidation resistance of high emissivity coatings on fibrous ceramic for reusable space systems / G. Shao, Y. Lu, D. A. H. Hanaor, S. Cui, J. Jiao, and X. Shen // *Corros. Sci.* – 2019. – 146. – P. 233–246. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.006>
10. Superhard high-entropy AlB_2 -type diboride ceramics / L. Feng, F. Monteverde, W. G. Fahrenholtz, and G. E. Hilmas // *Scr. Mater.* – 2021. – 199. – P. 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.113855>
11. Compositional pathways and anisotropic thermal expansion of high-entropy transition metal diborides / F. Monteverde, F. Saraga, M. Gaboardi, and J. R. Plaisier // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2021. – 41. – P. 6255–6266. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.053>
12. Bellosi A., Monteverde F., and Sciti D. Fast densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2006. – 3. – P. 32–40. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2006.02060.x>

13. *Formation of high entropy metal diborides using arc-melting and combinatorial approach to study quinary and quaternary solid solutions* / S. Failla, P. Galizia, S. Fu, S. Grasso, and D. Sciti // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2020. – **40**. – P. 588–593.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.051>
14. *Dense and pure high-entropy metal diboride ceramics sintered from self-synthesized powders via boro/carbothermal reduction approach* / J. Gu, J. Zou, S. K. Sun, H. Wang, S. Y. Yu, J. Zhang, W. Wang, and Z. Fu // *Sci. China Mater.* – 2019. – **62**. – P. 1898–1909.
<https://doi.org/10.1007/s40843-019-9469-4>
15. *Effect of Nb content on the phase composition, densification, microstructure, and mechanical properties of high-entropy boride ceramics* / L. Feng, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, and F. Monteverde // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2021. – **41**. – P. 92–100.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.058>
16. *Improved densification and hardness of high-entropy diboride ceramics from fine powders synthesized via borothermal reduction process* / Y. Zhang, S. K. Sun, W. Zhang, Y. You, W. M. Guo, Z. W. Chen, J. H. Yuan, and H. T. Lin // *Ceram. Int.* – 2020. – **46**. – P. 14299–14303. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.214>
17. *Monteverde F., Saraga F., and Gaboardi M. Compositional disorder and sintering of entropy stabilized (Hf, Nb, Ta, Ti, Zr)B₂ solid solution powders* // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2020. – **40**. – P. 3807–3814. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.026>
18. *Post B., Glaser F. W., and Moskowitz D. Transition metal diborides* // *Acta Metallurgica*. – 1954. – **2**, № 1. – P. 20–25. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(54\)90090-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(54)90090-5)
19. *Кузьма Ю. Б., Чабан Н. Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор: справ. – М.: Металлургия, 1990. – 320 с.*
20. *Synthesis of equimolar solid solution of zirconium and hafnium diborides by vacuum-thermal routes* / O. Vasiliev, D. Vedel, V. Muratov, P. Mazur, O. Chudinovich, V. Bekenev, O. Olifan, V. Bilyi, and V. Kartuzov // *Open Ceramics*. – 2023. – **16**. – P. 1923–1933.
<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100464>
21. *Mechanosynthesis of Hf_{1-x}Zr_xB₂ Solid Solution and Hf_{1-x}Zr_xB₂/SiC composite powders* / M. A. Avilés, J. M. Córdoba, M. J. Sayagués, M. D. Alcalá, F. J. Gotor // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2010. – **93**, № 3. – P. 696–702. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03484.x>
22. *Molten salt synthesis, characterization, and formation mechanism of superfine (Hf_xZr_{1-x})B₂ solid-solution powders* / D. Liu, T. Wen, B. Ye, X. Zhou, and Ya. Chu // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2018. – **102**, № 6. – P. 3763–3770. <https://doi.org/10.1111/jace.16246>
23. *Demirskyi D. and Vasylykiv O. Flexural strength behavior of a ZrB₂–TaB₂ composite consolidated by non-reactive spark plasma sintering at 2300°C* // *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2017. – **66**. – P. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.02.003>
24. *Otani S., Aizawa T., and Kieda N. Solid solution ranges of zirconium diboride with other refractory diborides: HfB₂, TiB₂, TaB₂, NbB₂, VB₂ and CrB₂* // *J. of Alloys and Compounds*. – 2009. – **475**. – P. 273–275. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.023>
25. *Synthesis of medium-entropy (Zr₁/3Hf₁/3Ta₁/3)B₂ using the spark plasma consolidation of diboride powders* / D. Demirskyi, T. S. Suzuki, K. Yoshimi, and O. Vasylykiv // *J. of the Ceramic Society of Japan*. – 2020. – **128**, № 11. – P. 977–980.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.20151>
26. *High-strength, medium entropy Zr–Ta–Nb diboride ceramics* / D. Demirskyia, T. Nishimura, K. Yoshimi, and O. Vasylykiv // *Scripta Materialia*. – 2023. – **225**. – P. 115–120.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.115170>
27. *High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultra-high temperature ceramics* / J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M. C. Quinn, W. M. Mellor, N. Zhou, K. Vecchio, and J. Luo // *Sci. Reports*. – 2016. – **6**. – Article number 37946. <https://doi.org/10.1038/srep37946>
28. *Chamberlain A. L., Fahrenholtz W. G., and Hilmas G. E. Reactive hot pressing of zirconium diboride* // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – **29**. – P. 3401–3408.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.006>
29. *Ultra-High Temperature Ceramics Materials for Extreme Environment Applications* / W. G. Fahrenholtz, E. J. Wuchina, W. E. Lee, and Y. Zhou. – John Wiley & Sons, 2014. – 442 p.
30. *Maiti S. and Steurer W. Structural-disorder and its effect on mechanical properties in single-phase TaNbHfZr high-entropy alloy* // *Acta Mater.* – 2016. – **106**. – P. 87–97.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.018>

Одержано 17.06.2024