

Маньтан Дуань, Є. В. Солодкий, Ю. І. Богомол*

Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”,

Київ, Україна

*ubohomol@iff.kpi.ua

Стан та перспективи розвитку досліджень з виготовлення високоентропійної боридної кераміки (Огляд)

Проведено узагальнення та аналіз сучасного стану розвитку і оптимізація методів синтезу порошків та технологій виготовлення високоентропійних дїборидів, досліджено процес виготовлення цільних матеріалів, а також проведено аналіз та прогнозування напрямків їхнього розвитку.

Ключові слова: високоентропійна дїборидна кераміка, синтез порошків, екстремальні умови роботи.

ВСТУП

Високоентропійні керамічні матеріали, зазвичай, відносять до багатокомпонентних твердих розчинів, що складаються з п'яти або більшої кількості керамічних компонентів. Як підклас високоентропійної кераміки, високоентропійні дїбориди (ВЕДБ) привертають все більше уваги завдяки їхнім винятковим механічним властивостям та стабільності за високих температур. Однак поточні дослідження такої кераміки ще знаходяться на початкових стадіях. Вибір і оптимізація методів синтезу порошків та технологій виготовлення є надзвичайно важливими для досягнення бажаної структури, фізичних властивостей та хімічної стабільності ВЕДБ керамічних матеріалів.

Протягом тисяч років людство розробило велику кількість традиційних систем сплавів і успішно застосувало їх у різних сферах, що значно покращило життєві стандарти людей. Традиційні сплави розробляють з використанням одного або двох базових елементів з додаванням відносно невеликих відсотків інших елементів для зміни та/чи поліпшення їхніх властивостей [1–3]. Однак така концепція проектування сплавів призводить до того, що кристалічна структура, фізичні та механічні властивості сплаву залежать від базових елементів, що негативно впливає на комплексні властивості сплавів і робить традиційні сплави не придатними або недостатньо пристосованими до конкретних умов, таких як висока температура, високий тиск та корозійне середовище [4]. Отримання високоентропійних сплавів є новим способом проектування сплавів, які не обмежуються одним або двома основними елементами, а утворюють тверді розчини зі стабільною однофазною кристалічною структурою, що складаються з п'яти або більше елементів кількістю від 5 до 35 % (ат.), з одночасним збереженням однорідності матеріалу [2]. На відміну від традиційних сплавів, де існує чітка закономірність атомно-кристалічної будови, у високоентропійних сплавах кожний складовий елемент займає своє місце у кристалічній ґратці випадково, тому вони мають високу ентропію змішуван-

ня та конфігураційну ентропію. Водночас, через різницю атомних радіусів складових елементів, виникають сильні спотворення кристалічної ґратки, що сповільнює ефективну швидкість дифузії атомів; а взаємодія між різними складовими елементами також призводить до прояву “ефекту коктейлю” у їхніх властивостях [2, 3, 5].

В останні роки дослідники розширили концепцію високоентропійних сплавів на кераміку і розробили нові високоентропійні керамічні матеріали, такі як високоентропійні карбіди, нітриди, оксиди, бориди, сульфідні та силіциди і т. д. [6–11]. У 2015 році Рост та ін. [12] вперше успішно синтезували високоентропійні оксидні керамічні матеріали ((CoO₂, CuO₂, MgO₂, NiO₂, ZnO₂)O) з використанням п’яти оксидів металів у якості вихідних матеріалів, використовуючи метод високотемпературної твердофазної реакції. Вони назвали високоентропійні оксиди “ентропійно-стабілізованими оксидами”.

Термодинамічні умови утворення однофазного твердого розчину в високоентропійних сплавах є важливими для успішного синтезу таких матеріалів. Високоентропійні сплави зазвичай оцінюють за їхньою здатністю утворювати однофазні розчини згідно з критерієм енергії Гіббса:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix},$$

де ΔG_{mix} – зміна енергії змішування Гіббса; ΔH_{mix} – зміна ентальпії змішування; ΔS_{mix} – зміна ентропії змішування; T – температура. Зазвичай ΔH_{mix} перешкоджає утворенню твердого розчину, тоді як ΔS_{mix} сприяє цьому. У високоентропійних керамічних матеріалах ΔS_{mix} зазвичай виражається за допомогою конфігураційної ентропії ΔS_{config} , яку розраховують за наступною формулою:

$$\Delta S_{config} = -R \left[\left(\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \right)_{cation-site} + \left(\sum_{j=1}^N x_j \ln x_j \right)_{anion-site} \right].$$

Тут x_i та x_j є мольними частками іонів, які знаходяться на катіонних та аніонних позиціях відповідно. Для високоентропійних керамічних матеріалів, якщо кількість компонентів у катіонному ряді рівна, конфігураційна ентропія досягає максимального значення. Хоча конфігураційна ентропія є ключовим фактором усунення більшості вторинних фаз та формування однофазної структури в отриманих сполуках, її результат може прогнозувати лише ймовірність утворення однофазної структури в високоентропійних сплавах. Наразі для прогнозування фазових структур високоентропійних сплавів використовують нові методи, такі як розрахунок фазових діаграм, машинне навчання та першопринципні методи [13].

ВЕДБ проявляють переважачі властивості за таких екстремальних умов експлуатації, як фазова стабільність кристалічної структури, висока міцність та окисна стійкість, що робить їх перспективними для широкого спектру застосувань у сфері аерокосмічних технологій, промислових керамічних матеріалів, різальних інструментів та термозахисних покриттів [7, 12, 14]. Високоентропійні боридні керамічні системи переважно включають в себе ВЕДБ, високоентропійні монобориди, високоентропійні тетрабориди та гексабориди перехідних металів та ін. Серед них найбільш широко дослідженими є ВЕДБ керамічні матеріали [15–17]. З початку 2015 року дослідження ВЕДБ зосереджено на їхньому синтезі, консолідації, фізичних та хімічних властивостях, а також інших пов’язаних аспектах. Наразі у процесі дослідження ВЕДБ залишаються не вирішеними такі проблеми, як (I) отримання безпористого матеріалу в процесі спікання, (II) сегрегація елементів та (III) недостатня в’язкість руйнування.

Метою даної роботи було проведення огляду останніх досліджень ВЕДБ, представлено методи синтезу та властивості отриманих матеріалів, а також показано перспективи їхнього майбутнього розвитку.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ ДИБОРИДІВ

На рис. 1 схематично показано атомну структуру ВЕДБ, яку вперше запропонували Гільд та ін. [7]. Кристалічна структура представляє собою гексагональну ґратку типу AlB_2 , у якій M_1 , M_2 , M_3 , M_4 і M_5 це є п'ять різних перехідних металів (Zr, Hf, Ti, Ta, Nb, W і Mo). П'ять елементів випадково розподіляються на поверхні кристалічної ґратки, утворюючи жорсткі 2D сітки бору та 2D шари металевих катіонів. Між атомами бору утворюються ковалентні зв'язки B–B, між металевими елементами та атомами бору – змішані іонно-ковалентні зв'язки, а між металевими елементами – металеві зв'язки. Причому, ковалентні зв'язки B–B та іонно-ковалентні зв'язки метал–бор відіграють ключову роль у стабільності кристалічної структури.

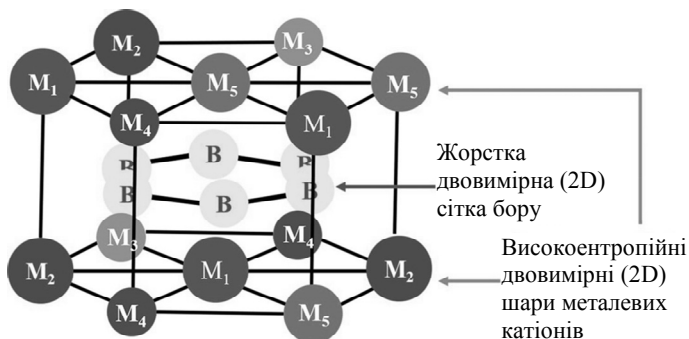


Рис. 1. Схематична атомна структура високоентропійних диборидів [7].

МЕТОДИ СИНТЕЗУ ВИСОКОЕНТРОПІЙНОЇ ДИБОРИДНОЇ КЕРАМІКИ

Методи виготовлення ВЕДБ кераміки в основному включають одноетапні та двоетапні методи. Одноетапний метод передбачає безпосередню підготовку кераміки шляхом змішування вихідних елементів, наприклад оксидів або металевих елементів, і консолідацію їх за допомогою таких методів, як іскроплазмове спікання (ІПС) і дугове плавлення (ДП). Двоетапний процес передбачає синтез керамічного порошку ВЕДБ, який потім спікають у монолітні зразки [7, 9, 11, 14, 17–21].

У 2016 році Гільд зі співавторами [7] вперше повідомили про успішний синтез шести ВЕДБ – $(Hf_{0,2}Zr_{0,2}Ta_{0,2}Nb_{0,2}Ti_{0,2})B_2$, $(Hf_{0,2}Zr_{0,2}Ta_{0,2}Mo_{0,2}Ti_{0,2})B_2$, $(Hf_{0,2}Zr_{0,2}Mo_{0,2}Nb_{0,2}Ti_{0,2})B_2$, $(Hf_{0,2}Mo_{0,2}Ta_{0,2}Nb_{0,2}Ti_{0,2})B_2$, $(Mo_{0,2}Zr_{0,2}Ta_{0,2}Nb_{0,2}Ti_{0,2})B_2$, $(Hf_{0,2}Zr_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Ti_{0,2})B_2$, з гексагональною структурою типу AlB_2 за допомогою механічного легування порошків у планетарному млині протягом 6 год, за яким слідувало п'ятихвилинне ІПС за температури 2000 °С. Відносна густина отриманих шести ВЕДБ становила понад 92 %, що виявило кращі механічні властивості порівняно з індивідуальними диборидами ZrB_2 та TaB_2 , виготовленими таким самим методом. У 2020 році Файлла та ін. [22] успішно виготовили високоентропійну диборидну кераміку за допомогою методу ДП, що відкрило новий шлях для отримання ВЕДБ.

Отримання порошків високоентропійної диборидної кераміки

Для приготування високоентропійної диборидної кераміки за допомогою двоетапного методу спочатку потрібно підготувати порошки ВЕДБ. На сьогоднішній день основні методи їхнього синтезу включають: саморозповсюджуючий високотемпературний синтез (СВС), боротермічне відновлення (БТВ), карбо/боротермічне відновлення (КБТВ), метод розплавлених солей (МРС), механічне легування (МЛ) та ін. (рис. 2).



Рис. 2. Схематична діаграма основних методів отримання порошків і масивних зразків ВЕДБ: СВС – саморозповсюджуючий високотемпературний синтез; БТВ – боротермічне відновлення; КБТВ – карбо/боротермічне відновлення; МРС – метод розплавлених солей; МЛ – механічне легування; ІПС – іскро-плазмове спікання; ГПС – гаряче пресування та спікання; ДП – дугове плавлення.

Механічне легування. Механічне легування – це метод, в якому порошки металів або сплавів піддаються тривалому інтенсивному впливу через зіткнення між частинками порошку та розмельними тілами у високоенергетичному кульовому або планетарному млині, що призводить до повторюваних процесів холодого зварювання, розтріскування і повторного зварювання частинок порошку, результатом яких є дифузія атомів в частинках порошку і, як наслідок, отримання однорідного порошку твердого розчину або сполуки [23]. У 2016 році Гільд та ін. [7] успішно приготували шість видів порошків ВЕДБ за допомогою високоенергетичного кульового помелу протягом 6 год з використанням однокомпонентних комерційних диборидів металів у якості вихідних матеріалів. Як показано на рис. 3, рентгеновські дифрактограми демонструють еволюцію фазового складу HfB_2 , ZrB_2 , TaB_2 , MoB_2 і TiB_2 після змішування, МЛ та ІПС. Можна побачити, що дифракційні піки змішаних порошків стають ширшими та зливаються після МЛ через зменшення розміру порошку та вплив цього методу. Нарешті, після ІПС за температури 2000 °С утворилась однофазна високоентропійна структура.

Метод саморозповсюджуючого високотемпературного синтезу. Саморозповсюджуючий СВС – це метод синтезу матеріалів, який використовує високу теплову енергію хімічної реакції між реагентами для нагрівання та її проходження. Після того, як реакція СВС ініційована, вона автоматично розповсюджується на області, що не прореагували, аж поки реакція не завершиться. Метод СВС має переваги з точки зору енергозбереження, простоти

процесів і обладнання та високої продуктивності, але такі реакції складно контролювати і, водночас, можуть утворюватися метастабільні фази, що також може бути небажаним результатом [24].

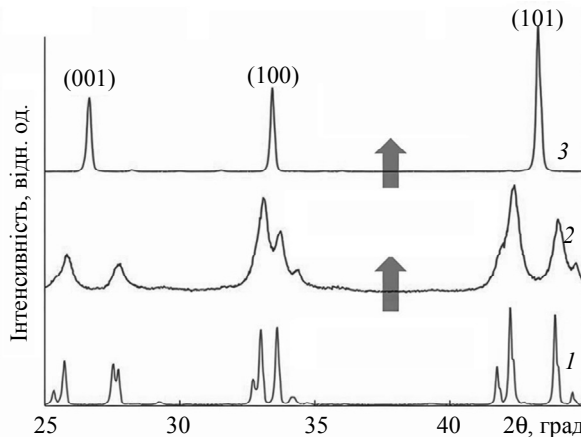


Рис. 3. Еволюція фазового складу HfB_2 , ZrB_2 , TaB_2 , MoB_2 і TiB_2 після змішування (1), МЛ (2) та ППС за температури 2000°C (3) [7].

Талларита та ін. [25] вперше описали новий спосіб синтезу порошків ВЕДБ за допомогою методу СВС (рис. 4, а), який досяг високого (96 %) рівня перетворення від початкових реагентів до отриманих ВЕДБ порошків. Крім того, у продуктах синтезу було виявлено невелику кількість боридів ($\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{B}_2$, $(\text{Hf}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{B}_2$ та HfB_2 (рис. 4, б), що може бути зумовлено швидким темпом реакції та повільною швидкістю дифузії металевих елементів. Як наслідок, це призводить до утворення боридів металів. Також було виявлено сліди оксиду HfO_2 , що може бути зумовлено присутністю повітря або кисню під час процесу реакції. Розміри частинок порошків, отриманих кульовим помелом продуктів СВС протягом 20 хв, були наступними: $d_{10} = 0,23 \pm 0,02$ мкм, $d_{50} = 1,94 \pm 0,14$ мкм, $d_{90} = 9,82 \pm 0,39$ мкм, і $d_{av} = 3,71 \pm 0,20$ мкм.

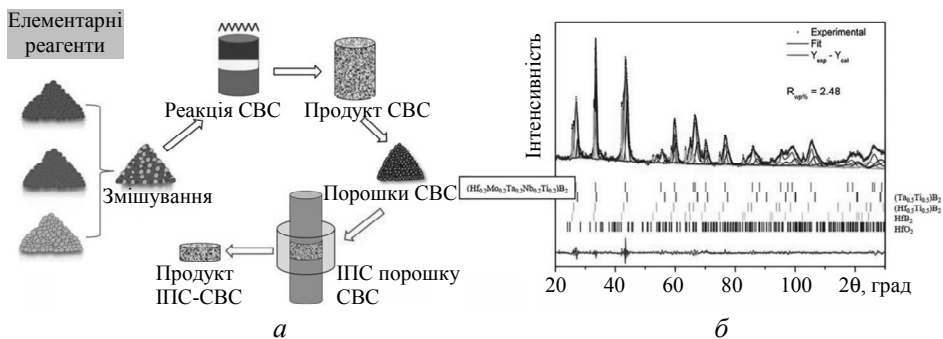


Рис. 4. Схематична діаграма процесу синтезу ВЕДБ кераміки методом СВС та наступного ППС (а), рентгенівський спектр синтезованого порошку (б) [25].

У порівнянні з традиційним кульовим помелом, приготування порошку ВЕДБ за допомогою методу СВС має кілька переваг: метод СВС ефективніший та економить час, сприяє формуванню високоентропійних керамічних матеріалів, сприяє значному перетворенню реагентів, завершує хімічне пере-

творення до бажаної високоентропійної фази матеріалу і сприяє виробництву кераміки з високою щільністю.

Методи термічного відновлення. Термічне відновлення (метод БТВ і метод КБТВ) є поширеним методом для отримання порошків боридів металів [26]. У методі БТВ матеріали для реакції складаються лише з оксидів металів і бору, без додавання домішок, таких як метали або вуглець, тому його легко використовувати для отримання порошку бориду високої чистоти [27, 28]. У методі КБТВ матеріали для реакції включають перехідні оксиди металів, бор і вуглець, які використовують для синтезу боридів металів [29–31]. Порівняно з методом БТВ, метод КБТВ має відносно нижчі витрати вихідних матеріалів. Дослідження показали, що метод БТВ також може привести до утворення керамічних двофазних ВЕДБ, які відзначаються унікальними механічними та фізичними властивостями. Однак ця двофазна структура може негативно впливати на чистоту та контрольованість властивостей отриманої кераміки. Метод ВСТВ передбачає додавання вуглецю до сирих матеріалів для запобігання утворенню двофазних структур під час процесу відновлення. Елементарний вуглець реагує з бором і оксидами металів з утворенням диборидів металів, які в подальшому виділяються у вигляді СО.

Згідно з дослідженням Чжан та ін. [21], вдалося успішно синтезувати високочисті та дрібнодисперсні порошки ВЕДБ $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$ методом КБТВ за температури 1600 °С. Синтезовані порошки мають гексагональну кристалічну структуру з середнім розміром частинок ~ 150 нм. Як показано на рис. 5, рівномірне розподілення всіх елементів у порошках іншого ВЕДБ $(\text{W}_{0,2}\text{V}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$ [20] забезпечує високу однорідність матеріалу, покращує механічні та фізичні властивості матеріалу, а також гарантує його здатність витримувати високі навантаження або екстремальні умови.

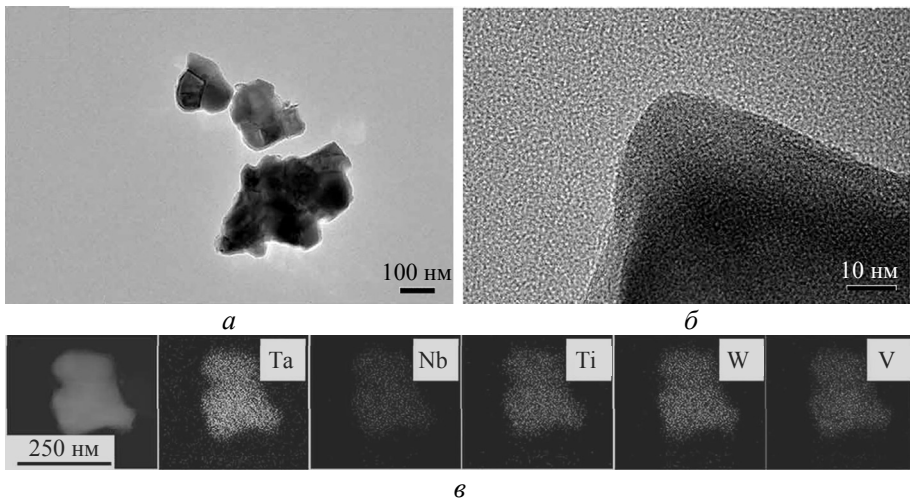


Рис. 5. Зображення, отримані за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (а), трансмісійної електронної мікроскопії високої роздільної здатності (б) та розподіл хімічних елементів в об'ємі однієї частинки (в) ВЕДБ $(\text{W}_{0,2}\text{V}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$ [20].

Метод розплавлених солей. Метод розплавлених солей зазвичай використовує одну або кілька солей з низькою температурою плавлення як реакційне середовище, де реагенти мають певну розчинність у розплавленій солі, що забезпечує реакції на атомному рівні. Рідкофазне середовище, створене розплавленою сіллю, значно прискорює дифузію атомів, відповід-

но, прискорюється процес синтезу. Після завершення реакції сіль розчиняють у відповідному розчиннику, фільтрують і промивають для отримання синтезованого продукту. Йе та ін. [31] успішно синтезували чотири види однофазних наномасштабних порошків ВЕДБ – $(Zr_{0,25}Ta_{0,25}Nb_{0,25}Ti_{0,25})B_2$, $(Hf_{0,25}Ta_{0,25}Nb_{0,25}Ti_{0,25})B_2$, $(Hf_{0,25}Zr_{0,25}Ta_{0,25}Nb_{0,25})B_2$ і $(Ta_{0,25}Nb_{0,25}Ti_{0,25}Cr_{0,25})B_2$ (розмір частинок порошку становив 28–56 нм) за температури 1000 °С за допомогою методу розплавленої солі (рис. 6). Синтезовані порошки ВЕДБ мали монокристалічну гексагональну структуру диборидів металів з періодичною ґратчастою структурою та однорідним розподілом металевих елементів без явищ сегрегації чи агрегації. Вміст кисню як домішки в чотирьох порошках ВЕДБ було точно визначено в діапазоні 4.13–6.12 % (ат.), що свідчить про низький вміст кисню як домішки.

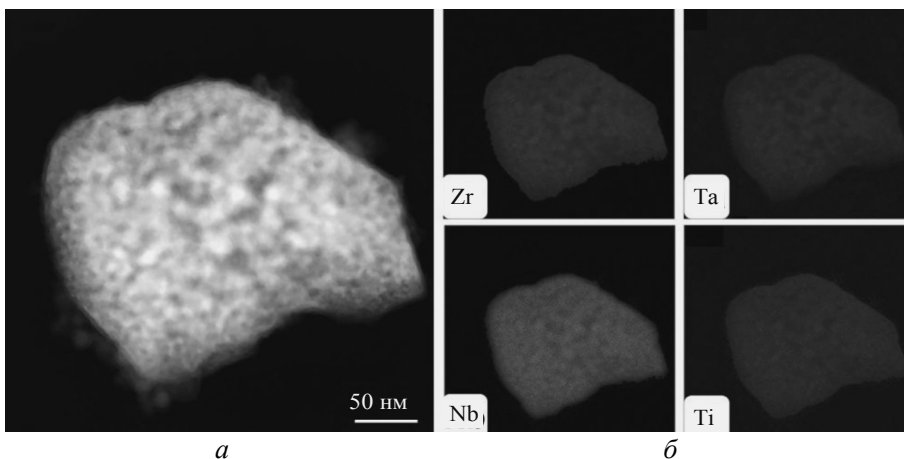


Рис. 6. Зображення, отримані за допомогою сканувальної трансмісійної електронної мікроскопії (а) та відповідний розподіл хімічних елементів в об'ємі однієї частинки (б) ВЕДБ $(Zr_{0,25}Ta_{0,25}Nb_{0,25}Ti_{0,25})B_2$ [31].

Як видно з табл. 1, якість порошку може змінюватись в залежності від конкретного методу виготовлення. Температури, які використовують в методах СВС, БТВ і КБТВ, загалом, високі – понад 1900 К, тоді як для методу МРС вони значно нижчі. В [19] було повідомлено про розробку нової технології, яка є комбінацією методу розплавленої солі та методу БТВ і ефективно знижує температуру процесу. Порівняно з процесом БТВ, ця нова технологія може знизити температуру процесу синтезу на 400 °С та зменшити розмір частинок порошку з 0,31 до 0,13 мкм.

Незважаючи на те, що було розроблено кілька методів для синтезу порошків ВЕДБ, отримання цих порошків часто обмежується різними факторами, такими як доступність та вартість початкових матеріалів, параметри обробки та обмеження за обладнанням. Тому для оптимізації умов синтезу та покращення якості та властивостей отриманих порошків необхідні подальші дослідження.

Виготовлення компактних високоентропійних диборидів

Основні методи отримання компактних ВЕДБ включають ІПС, ТС без прикладання тиску, гаряче пресування (ГП), СВС, ДП і т. д. У табл. 2 узагальнено опубліковані методи виготовлення та механічні властивості компактних ВЕДБ. Можна спостерігати, що відносна густина зразків ВЕДБ, спечених методом ІПС порошків, отриманих методом МЛ, становить ~ 92,4 %. Щільність зразків

(Mo_{0,2}Zr_{0,2}Ta_{0,2}Nb_{0,2}Ti_{0,2})B₂ ВЕДБ, виготовлених методами СВС–ПС і МЛ + ПС, є схожою, а твердість не сильно відрізняється. Виготовлення зразків (Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B₂ ВЕДБ різними способами показує, що твердість ВЕДБ, отриманих методом двостадійного ПС, вища, ніж у виготовлених методом одностадійного ПС. Водночас, температура, що застосовують для виготовлення зразків ВЕДБ, є відносно високою. Хоча відносну густину високоентропійної диборидної кераміки, виготовленої одностадійним методом, було підвищено, проте здебільшого вона все ще нижча за 99 %. Для порівняння, щільність ВЕДБ кераміки, виготовленої двостадійним методом, значно вища.

Таблиця 1. Технологія та параметри отримання порошків ВЕДБ

Високоентропійний порошок	Метод	T, К	Розмір частинки, мкм	Става ґратки a/c	Щільність, г/см ³	Чистота, %
(Hf,Zr,Ta,Nb,Ti)B ₂ [27]	БТВ (MeO _x +B)	1973	0,31	3,113/3,119	–	–
(Hf,Nb,Ta,Ti,Zr)B ₂ [29]	КБТВ (MeO _x +B+C)	2123	0,45	3,102/3,371	8,32	–
(Hf,Zr,Ti,Ta,Nb)B ₂ [30]	КБТВ (MeO _x +B+C)	1973	0,5–5	3,106/3,378	8,25	–
(Ti,Zr,Nb,Hf,Ta)B ₂ [28]	КБТВ (MeO _x +B ₄ C)	1923	3	–	8,04	2 % (за об'ємом) (Hf,Zr)O ₂ , < 1 % (за об'ємом) залишкового B ₄ C
(Hf,Mo,Ta,Nb,Ti)B ₂ [25]	СВС (Me+B)	2273	0,3	3,100/3,313	8,56	96,2
(Zr,Ta,Nb,Ti)B ₂ [31]	МРС (MeO _x +B ₂ O ₃ +Mg+MgCl)	1273	0,028– 0,056	–	–	94–96
(Hf,Zr,Nb,Ta,Ti)B ₂ [32]	МРС MeO _x +B+NaCl+MgCl	1373	0,1	3,11/3,38	–	–
(Ta,Nb,Ti,W,Mo)B ₂ [33]	МРС MeO _x +B+KCl	1423	20–30(d) 100–200(L)	3,072/3,195	–	–
(Hf,Zr,Nb,Ta,Ti)B ₂ [18]	Сольвотермальний/ розплавленої солі БТВ	1573	0,13	3,069/3,301	–	0,97 % (за масою) (O елемент)

Результати вимірювання механічних характеристик у даних дослідженнях показують (див. табл. 2), що твердість отриманих компактних ВЕДБ, особливо за участі хрому [21], молібдену та вольфраму [34], знаходиться на рівні кращих керамічних композиційних матеріалів [40, 41], що вказує на високий їхній потенціал як перспективних надтвердих матеріалів.

Останнім часом все більше робіт присвячено виготовленню композиційних матеріалів за участі ВЕДБ. Основними методами, які використовують, є реакційне і нереакційне ПС [42–44] та ТС без прикладання тиску [45]. Водночас в якості додаткових компонентів у композити додаються як керамічні (SiC, B₄C та ін.), так і металеві (Ni та ін.) складові. За такої умови вдається підвищити як механічні властивості (твердість і тріщиностійкість), так і окисну стійкість отриманих матеріалів. Авторами запропоновано оригінальну методику безтигельної зонної плавки неспечених порошкових зразків [46] для отримання ком-

позитів на основі карбіду бору спрямовано армованих ВЕДБ перехідних металів [47, 48]. Застосування спрямованої кристалізації евтектичних сплавів за участі ВЕДБ дозволяє в перспективі отримати композиційні матеріали з кращими високотемпературними властивостями, завдяки високій чистоті компонентів і, особливо, міжфазних границь, які забезпечує цей метод [49].

Таблиця 2. Процеси виготовлення та властивості ВЕДБ керамічних матеріалів

Композиційний матеріал	Процес	T, °C	Відносна щільність, %	Твердість, ГПа (навантаження на індентор, Н)
(Hf _{0,2} Zr _{0,2} Ta _{0,2} Nb _{0,2} Ti _{0,2})B ₂ [7]	МЛ+ППС	2000	92,4	17,5±1,2 (1,96)
(Hf _{0,2} Zr _{0,2} Ta _{0,2} Mo _{0,2} Ti _{0,2})B ₂ [7]	МЛ+ППС	2000	92,4	19,1±1,8 (1,96)
(Hf _{0,2} Zr _{0,2} Mo _{0,2} Nb _{0,2} Ti _{0,2})B ₂ [7]	МЛ+ППС	2000	92,3	21,9±1,7 (1,96)
(Hf _{0,2} Mo _{0,2} Ta _{0,2} Nb _{0,2} Ti _{0,2})B ₂ [7]	МЛ+ППС	2000	92,2	22,5±1,7 (1,96)
(Mo _{0,2} Zr _{0,2} Ta _{0,2} Nb _{0,2} Ti _{0,2})B ₂ [7]	МЛ+ППС	2000	92,1	23,7±1,7 (1,96)
(Hf _{0,2} Zr _{0,2} Ta _{0,2} Cr _{0,2} Ti _{0,2})B ₂ [7]	МЛ+ППС	2000	92,2	19,9±2,6 (1,96)
(Ti _{0,2} Zr _{0,2} Hf _{0,2} Nb _{0,2} Ta _{0,2})B ₂ [34]	СВС–ППС	2000	98,1	20,9±1,1 (1,96)
(Ti _{0,2} Zr _{0,2} Nb _{0,2} Ta _{0,2} Mo _{0,2})B ₂ [34]	СВС–ППС	2000	99,2	24,9±1,3 (1,96)
(Zr _{0,2} Hf _{0,2} Nb _{0,2} Ta _{0,2} W _{0,2})B ₂ [34]	СВС–ППС	2000	98,1	26,7±1,1 (1,96)
(Zr _{0,225} Hf _{0,225} Ta _{0,225} Mo _{0,225} W _{0,1})B ₂ [34]	СВС–ППС	2000	98,8	27,5±1,1 (1,96)
(Hf _{0,2} Mo _{0,2} Ta _{0,2} Nb _{0,2} Ti _{0,2})B ₂ [25]	СВС–ППС	1950	92,5	22,5±1,7 (не вказано)
(Hf _{0,2} Zr _{0,2} Ta _{0,2} Cr _{0,2} Ti _{0,2})B ₂ [21]	КБТВ–ППС	2000	99,1	29,3±0,9 (1,96)
(Hf _{0,2} Zr _{0,2} Ti _{0,2} Ta _{0,2} Mo _{0,2})B ₂ [35]	КБТВ–ППС	2000	99,9	24,9±1,0 (1,96)
(Hf _{0,2} Zr _{0,2} Ti _{0,2} Ta _{0,2} Cr _{0,2})B ₂ [35]	КБТВ–ППС	2000	99,1	24,9±1,0 (1,96)
(Hf _{0,2} Zr _{0,2} Ti _{0,2} Ta _{0,2} Nb _{0,2})B ₂ [35]	КБТВ–ППС	2000	99,5	20,5±1,0 (1,96)
(Hf _{0,2} Zr _{0,2} Ti _{0,2} Ta _{0,2} Nb _{0,2})B ₂ [18]	КБТВ–ППС–ППС	2000	98,9	25,4±0,5 (1,96)
(Zr _{0,2} Ta _{0,2} Nb _{0,2} Hf _{0,2} Mo _{0,2})B ₂ [36]*	ГП	1900	96,6	24,0±1,0 (1,96)
(Ti _{0,2} Zr _{0,2} Hf _{0,2} Nb _{0,2} Ta _{0,2})B ₂ [37]	ГП	1800	99,8	23,7±0,7 (1,96)
(Zr _{0,2} V _{0,2} Ta _{0,2} Ti _{0,2} Nb _{0,2})B ₂ [38]	ТС	1600	99,7	23,8±1,2 (294)
(Cr _{0,2} V _{0,2} Ta _{0,2} Ti _{0,2} Nb _{0,2})B ₂ [38]	ТС	1600	96,5	21,8±0,8 (294)
(Hf _{0,2} V _{0,2} Ta _{0,2} Ti _{0,2} Nb _{0,2})B ₂ [38]	ТС	1600	99,8	24,1±0,6 (294)
(Hf _{0,2} Ta _{0,2} Ti _{0,2} Zr _{0,2} V _{0,2})B ₂ [39]	ТС	2100	100	–
(Hf _{0,2} Ta _{0,2} Ti _{0,2} Zr _{0,2} Cr _{0,2})B ₂ [39]	ТС	2000	100	–
(Hf _{0,2} Ta _{0,2} Ti _{0,2} Zr _{0,2} Nb _{0,2})B ₂ [39]	ТС	2200	99,6	–
(Hf _{0,2} Ta _{0,2} Ti _{0,2} Zr _{0,2} Mo _{0,2})B ₂ [39]	ТС	2100	98,1	–
(Hf _{0,2} Ta _{0,2} Ti _{0,2} Zr _{0,2} W _{0,2})B ₂ [39]	ТС	2100	98,8	–
(Hf _{0,2} Zr _{0,2} Ti _{0,2} Ta _{0,2} Cr _{0,2})B ₂ [22]*	Дугова плавка	1600	–	23±0,5 (1,96)

Примітка. Кристалічна структура композиційних матеріалів є гексагональною (крім відмічених *).

Загалом останні тенденції у цьому напрямку спрямовані на всебічне вивчення фізико-механічних і експлуатаційних властивостей ВЕДБ та композиційних матеріалів, оскільки потенційно вони можуть стати наступним поколінням конструкційних і функціональних високотемпературних матеріалів, які можуть бути високоефективними заміниками традиційних сплавів на основі тугоплавких металів, а також високотемпературної кераміки.

ВИСНОВКИ

Незважаючи на те, що дослідження ВЕДБ кераміки знаходяться тільки у початковому стані, поточні результати досліджень вказують на те, що ВЕДБ порушують традиційну концепцію дизайну боридних керамічних матеріалів і значно розширюють простір для їхньої розробки через отримання нових можливостей для вибору ідеї розробки нових боридних керамічних матеріалів.

Завдяки багатьом покращеним характеристикам ВЕДБ кераміка може подолати бар'єр застосування традиційних боридних керамічних матеріалів і її можна буде використовувати в більш екстремальних умовах роботи.

Майбутній напрямок розвитку високоентропійної боридної кераміки полягає в систематичній розробці високочистих, дрібнодисперсних високоентропійних порошків, оптимізації процесів підготовки, регулювання продуктивності, усунення властивих таким матеріалам дефектів, подальшого покращення їхніх фізико-механічних і експлуатаційних характеристик, зокрема за рахунок створення нових композиційних матеріалів за їхньої участі та сприяння всебічному застосуванню ВЕДБ матеріалів.

Mantang Duan, I. V. Solodkyi, Y. I. Bogomol
National Technical University of Ukraine
"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine
Recent research progress on the preparation of high-entropy
boride ceramics (Review)

High-entropy ceramic materials usually refer to multi-component solid solutions composed of five or more ceramic components. As a class of high-entropy ceramics, high-entropy borides (HEBs) have attracted more and more attention and research due to their superior mechanical properties and high-temperature stability. However, the current research on HEB ceramics is still in its infancy. The materials synthesis and preparation methods, functionalized design, mechanism research, application expansion, and the application of high-throughput computing are all urgent directions for future research. This paper summarized and analyzed the research situation of HEB ceramics, focused on the preparation process of HEB ceramics, and analyzed and prospected its development direction.

Keywords: *high-entropy boride ceramics, preparation, research progress, performance.*

1. Hummel R.E. Understanding Materials Science: History, Properties, Applications. Second Edition. New York: Springer-Verlag, 2004. 453 p.
2. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys. *Nature Rev. Mater.* 2019. Vol. 4, art. 515534.
3. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J., Chen S.K. High-entropy alloys – A new era of exploitation. *Mater. Sci. Forum.* 2007. Vol. 560. P. 1–9.
4. Senkov O.N., Miller J.D., Miracle D.B., Woodward C. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases. *Nature Comm.* 2015. Vol. 6. P. 6529–6538.
5. Li W., Xie D., Li D., Zhang Y., Gao Y., Liaw P.K. Mechanical behavior of high-entropy alloys. *Prog. Mater. Sci.* 2021. Vol. 118, art. 100777.
6. Gild J., Braun J., Kaufmann K., Marin E., Harrington T., Hopkins P., Vecchio K., Luo J. A high-entropy silicide: $(\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{Si}_2$. *J. Materomics.* 2019. Vol. 5. P. 337–343.
7. Gild J., Zhang Y., Harrington T., Jiang S., Hu T., Quinn M.C., Mellor W.M., Zhou N., Vecchio K., Luo J. High-entropy metal diborides: A new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics. *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, art. 37946.
8. Jiang S., Hu T., Gild J., Zhou N., Nie J., Qin M., Harrington T., Vecchio K., Luo J. A new class of high-entropy perovskite oxides. *Scripta Mater.* 2018. Vol. 142. P. 116–120.
9. Sarker P., Harrington T., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J.P., Brenner D.W., Vecchio K.S., Curtarolo S. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors. *Nature Comm.* 2018. Vol. 9, art. 4980.

10. Yang Y., Ma L., Gan G.-Y., Wang W., Tang B.-Y. Investigation of thermodynamic properties of high entropy (TaNbHfTiZr)C and (TaNbHfTiZr)N. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 788. P. 1076–1083.
11. Zhang R.Z., Gucci F., Zhu H., Chen K., Reece M.J. Data-driven design of ecofriendly thermoelectric high-entropy sulfides. *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57. P. 13027–13033.
12. Dai F.-Z., Sun Y., Wen B., Xiang H., Zhou Y. Temperature dependent thermal and elastic properties of high entropy (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B₂: Molecular dynamics simulation by deep learning potential. *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. Vol. 72. P. 8–15.
13. Meng H., Yu R., Tang Z., Wen Z., Yu H., Chu Y. Formation ability descriptors for high-entropy diborides established through high-throughput experiments and machine learning. *Acta Mater.* 2023. Vol. 256, art. 119132.
14. Iwan S., Lin C.M., Perreault C., Chakrabarty K., Chen C.C., Vohra Y., Hrubciak R., Shen G., Velisavljevic N. High-entropy borides under extreme environment of pressures and temperatures. *Materials.* 2022. Vol. 15, art. 3239.
15. Qin M., Yan Q., Liu Y., Wang H., Wang C., Lei T., Vecchio K.S., Xin H.L., Rupert T.J., Luo J. Bulk high-entropy hexaborides. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. P. 5775–5781.
16. Qin M., Yan Q., Wang H., Hu C., Vecchio K.S., Luo J. High-entropy monoborides: Towards superhard materials. *Scripta Mater.* 2020. Vol. 189. P. 101–105.
17. Zhang W., Zhao B., Ni N., Xiang H., Dai F.-Z., Wu S., Zhou Y. High entropy rare earth hexaborides/tetraborides (HE REB₆/HE REB₄) composite powders with enhanced electromagnetic wave absorption performance. *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. Vol. 87. P. 155–166.
18. Feng L., Fahrenheitz W.G., Hilmas G.E. Processing of dense high-entropy boride ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 3815–3823.
19. Gao Y., Huang L., Tong Z., Liu J., Zhang Q., Zhang H., Jia Q., Zhang S. Low-temperature synthesis of high-entropy (Hf_{0.2}Ti_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2})B₂ powders combined with theoretical forecast of its elastic and thermal properties. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2022. Vol. 105. P. 6370–6383.
20. Yang Z., Gong Y., Song S., Yu G., Ma S. Synthesis of high-entropy boride powders via boro/carbothermal reduction method. *J. Asian Ceram. Soc.* 2021. Vol. 9. P. 1275–1281.
21. Zhang Y., Sun S.-K., Guo W.-M., Zhang W., Xu L., Yuan J.-H., Guan D.-K., Wang D.-W., You Y., Lin H.-T. Fabrication of textured (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Ti_{0.2})B₂ high-entropy ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. P. 1015–1019.
22. Failla S., Galizia P., Fu S., Grasso S., Sciti D. Formation of high entropy metal diborides using arc-melting and combinatorial approach to study quinary and quaternary solid solutions. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 588–593.
23. Suryanarayana C. Mechanical alloying: A novel technique to synthesize advanced materials. *Research.* 2019. Vol. 2019, art. 4219812.
24. Mossino P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. *Ceram. Int.* 2004. Vol. 30. P. 311–332.
25. Tallarita G., Licheri R., Garroni S., Orrù R., Cao G. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides. *Scripta Mater.* 2019. Vol. 158. P. 100–104.
26. Feng L., Fahrenheitz W.G., Hilmas G.E. Two-step synthesis process for high-entropy diboride powders. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 103. P. 724–730.
27. Liu J., Yang Q.-Q., Zou J., Wang W.-M., Wang X.-G., Fu Z.-Y. Strong high-entropy diboride ceramics with oxide impurities at 1800°C. *Sci. China Mater.* 2023. Vol. 66. P. 2061–2070.
28. Li B., Liu C., Dong Y., Yang Z., Jin H., Ding F., Bai L., Fan J., Wang C., Yuan F. Synthesis of single-phase high-entropy diboride powders and their spheroidization process. *Int. J. Appl. Ceram.* 2023. In press. Accepted article P. 1–9. <https://doi.org/10.1111/ijac.14482>
29. Monteverde F., Saraga F. Entropy stabilized single-phase (Hf,Nb,Ta,Ti,Zr)B₂ solid solution powders obtained via carbo/boro-thermal reduction. *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 824, art. 153930.
30. Monteverde F., Saraga F., Gaboardi M., Plaisier J.R. Compositional pathways and anisotropic thermal expansion of high-entropy transition metal diborides. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. P. 6255–6266.
31. Ye B., Fan C., Han Y., Ma M., Chu Y. Synthesis of high-entropy diboride nanopowders via molten salt-mediated magnesiothermic reduction. *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 103. P. 4738–4741.
32. Guo R., Li Z., Li L., Liu Y., Zheng R., Ma C. Microstructures and oxidation mechanisms of (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂ high-entropy ceramic. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. Vol. 42. P. 2127–2134.
33. Liu D., Liu H., Ning S., Chu Y. Chrysanthemum-like high-entropy diboride nanoflowers: A new class of high-entropy nanomaterials. *J. Adv. Ceram.* 2020. Vol. 9. P. 339–348.

34. Qin M., Gild J., Wang H., Harrington T., Vecchio K.S., Luo J. Dissolving and stabilizing soft WB_2 and MoB_2 phases into high-entropy borides via boron-metals reactive sintering to attain higher hardness. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 4348–4353.
35. Gild J., Wright A., Quiambao-Tomko K., Qin M., Tomko J.A., Shafkat bin Hoque M., Braun J.L., Bloomfield B., Martinez D., Harrington T., Vecchio K., Hopkins P.E., Luo J. Thermal conductivity and hardness of three single-phase high-entropy metal diborides fabricated by borocarbon thermal reduction and spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. P. 6906–6913.
36. Li M., Zhao X., Shao G., Wang H., Zhu J., Liu W., Fan B., Xu H., Lu H., Zhou Y., Zhang R. Oscillatory pressure sintering of high entropy $(\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}_2$ ceramic. *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 8707–8710.
37. Liu J.-X., Shen X.-Q., Wu Y., Li F., Liang Y., Zhang G.-J. Mechanical properties of hot-pressed high-entropy diboride-based ceramics. *J. Adv. Ceram.* 2020. Vol. 9. P. 503–510.
38. Yang Z., Gong Y., Zhang S., Lv X., Hu J., Zhang G., Yu G., Song S. Microstructure and properties of high-entropy diboride composites prepared by pressureless sintering. *J. Alloys Compd.* 2023. Vol. 952, art. 169975.
39. Smith S.M., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Pressureless sintering of high-entropy boride ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. Vol. 43. P. 5168–5173.
40. Devin L.M., Prikhna T.O., Barvitskiy P.P., Rychev C.V., Karpets M.V., Moshchil V.E., Tsysar M.O., Ponomarev S.S., Prisyazhnaya E.V., Lokatkina A.S. Physical and mechanical characteristics of impact-resistant ceramics under static and dynamic loading. *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 3. P. 151–165.
41. Prikhna T.O., Barvitskiy P.P., Karpets M.V., Muratov V.B., Sverdun V.B., Khaber P., Kartuzov V.V., Moshchil V.E., Dub S.N., Loshak M.G., Aleksandrova L.I., Kovylyaev V.V., Garbuz V.V., Marchenko A.A. Structure and properties of superhard materials based on aluminum dodecaboride $\alpha\text{-AlB}_{12}$. *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39, no. 5. P. 299–307.
42. Wang D., Xu K., Li Q., Ding X., Ran S. Microstructure and mechanical properties of *in-situ* $\text{B}_4\text{C}-(\text{TiZrHfNbTa})\text{B}_2$ composite by reactive spark plasma sintering. *JOM.* 2022. Vol. 74. P. 4129–4137.
43. Xu L., Huang K.-H., Guo W.-M., Liu Y., You Y., Huang Z.-J., Lin H.-T. $\text{B}_4\text{C}-(\text{Hf,Zr,Ta,Nb,Ti})\text{B}_2$ composites prepared by reactive and non-reactive spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2023. Vol. 49. P. 19556–19560.
44. Cheng Y.-Y., Zhou L., Liu J.-X., Tan Y.-F., Zhang G.-J. Grain growth inhibition by sluggish diffusion and Zener pinning in high-entropy diboride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2023. Vol. 106. P. 4997–5004.
45. Yang Z., Gong Y., Zhang S., Lv X., Hu J., Zhang G., Yu G., Song S. Microstructure and properties of high-entropy diboride composites prepared by pressureless sintering. *J. Alloys Compd.* 2023. Vol. 952, art. 169975.
46. Bogomol I., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. Mechanism of nucleation and growth of directionally crystallized alloys of the $\text{B}_4\text{C}-\text{MeB}_2$ system. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 490. P. 557–561.
47. Ferkhatly E.R., Kovalska A.V., Bogomol Y.I. Microstructure and micromechanical properties of directionally crystallized composites of the $\text{B}_4\text{C}-(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{B}_2$ system. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 2. P. 111–116.
48. Bogomol I., Ferkhatly E., Ponomarchuk S., Zaulychnyi Y., Karpets M., Solodkyi I. Ceramic eutectic composites based on B_4C directionally reinforced by high-entropy $(\text{TiZrHfNbTa})\text{B}_2$ boride. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. In press, Accepted manuscript. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.08.028>
49. Bogomol I., Loboda P. Directionally solidified ceramic eutectics for high-temperature applications. *MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments*. Chap. 10. Beijing: IGI Global, 2013. P. 303–322.

Надійшла до редакції 20.06.23

Після доопрацювання 13.07.23

Прийнята до опублікування 14.07.23