УДК 666.3:621.762.5:539.89

Hong Shi[1], Jieqi Zhang[1], Fuguan Peng[1], Peicheng Mo[2, *]
[1]Jiangxi Polytechnic University, Jiujiang, P.R. China
[2]China Nonferrous Metals (Guilin) Geology and Mining Co., Ltd., Guilin, Guangxi, P.R. China
**2393707540@qq.com*

Мікроструктура та властивості композитів на основі ZrB_2, синтезованих безпосередньо в процесі реакційного спікання під високим тиском

Досліджено порошки Zr та B_4C, які використовували як сировину для виготовлення композитів на основі ZrB_2 методом реакційного спікання безпосередньо в процесі дії високого тиску та високої температури (HPHT). Систематично досліджено вплив змінного вмісту Zr (3–4 моль) на мікроструктуру, щільність, механічні властивості та електропровідність матеріалів. Рентгенофазовий аналіз показав, що після спікання Zr повністю вступає в реакцію з B_4C з утворенням ZrB_2 та ZrC. Мікроструктурний аналіз вказує на те, що розмір зерен ZrB_2 збільшується завдяки збільшення вмісту Zr і демонструє чіткі межі зерен та рівномірний розподіл. Процес HPHT значно підвищив щільність матеріалу та дозволяє досягти мінімальної (0,31 %) пористості завдяки вмісту Zr на рівні 4 моль. Випробування механічних властивостей показали, що композит із 3,6 моль Zr продемонстрував оптимальні загальні характеристики: твердість за Віккерсом досягла 21,6±0,9 ГПа, міцність на вигин – 611±15 МПа, а в'язкість руйнування – 6,22±0,3 МПа·м$^{1/2}$. Надлишок Zr (4 моль) спричинив огрубіння зерен, що призвело до незначного зниження механічних властивостей. Випробування на електропровідність показали, що провідність матеріалу покращується зі збільшенням вмісту Zr і досягає максимуму 7,8·10^4 См/см (Zr = 4 моль). Це дослідження доводить, що метод HPHT дозволяє ефективно отримувати високощільні високопродуктивні композити на основі ZrB_2 і пропонує новий підхід до підготовки ультрависокотемпературної кераміки.

Ключові слова: *висока температура і тиск, реакція безпосередньо під час синтезу, ультрависокотемпературна кераміка, ZrB_2.*

ВСТУП

Ультрависокотемпературна кераміка (UHTCs) на основі ZrB_2 стала критично важливим матеріалом для застосування в екстремальних умовах завдяки унікальному поєднанню властивостей. Вона має високу (~ 3062 °C) температуру плавлення, високу твердість, високу теплопровідність, низький (10^{-5} Ом·см) питомий електричний опір та корозійну стійкість до розплавлених металів, що робить її цінною для використання [1–5]. Ця кераміка посідає незамінне місце в системах теплового захисту для аерокосмічної галузі (наприклад, передні кромки гіперзвукових апаратів, сопла ракетних двигунів) та високотемпературного промислового обладнання (нагрівальні елементи, тиглі) [6–8]. Крім того, за високотемпературного окиснення ZrB_2 може утворю-

© HONG SHI, JIEQI ZHANG, FUGUAN PENG, PEICHENG MO, 2026

вати щільний оксидний шар ZrO_2–B_2O_3, який додатково сповільнює окиснювальну ерозію та демонструє виняткову термохімічну стабільність [9–12].

Однак сильні ковалентні зв'язки, надзвичайно висока температура плавлення, низький коефіцієнт самодифузії, наявність оксидних шарів на поверхні часток порошку та вміст домішок ускладнюють спікання ZrB_2. Це зазвичай вимагає високих температур і тисків, що може спричинити огрубіння зерен і, як наслідок, погіршити механічні властивості. Традиційні процеси спікання вимагають температур понад 2000 °C у поєднанні з високим тиском (наприклад, гаряче пресування або іскрове плазмове спікання) для досягнення ущільнення [13–15]. Для вирішення проблем спікання UHTCs дослідники запропонували введення добавок для спікання. Ці добавки знижують температуру спікання та покращують ущільнення завдяки таким механізмам, як утворення рідкої фази, видалення домішок або активація меж зерен. Наприклад, зміцнювальні фази, такі як B_4C, SiC та $MoSi_2$ [16–22], сприяють утворенню рідкої фази за підвищених температур та покращують тим самим міцність зчеплення між частками та рівномірність структури. B_4C (карбід бору) завдяки високій температурі плавлення та чудовій стійкості до окиснення ефективно зменшує окиснювальні втрати під час спікання. SiC (карбід кремнію) покращує механічні властивості за кімнатної та високої температур, стійкість до абляції та термічного удару кераміки ZrB_2 завдяки своїй високій теплопровідності та хімічній стабільності. Дисиліцид молібдену $MoSi_2$ не тільки утворює рідку фазу за нижчих температур, але й значно покращує механічні та електричні властивості. Застосування цих добавок дозволяє знизити температуру спікання та досягти вищого ущільнення за збереження високої міцності. Традиційні методи підготовки композитної кераміки ZrB_2 включають вільне спікання, гаряче пресування, іскрове плазмове спікання та реакційне гаряче пресування [23–26].

Кожен процес має суттєві відмінності та обмеження: вільне спікання вимагає тривалої витримки за температур понад 2000 °C, що не тільки енергозатратно, але й призводить до огрубіння зерен і низької щільності; гаряче пресування, хоча і дозволяє підвищити щільність, зазвичай вимагає температур 1800 °C і тривалої витримки 30–120 хв та схильне до нерівномірної орієнтації зерен; іскрове плазмове спікання може скоротити час витримки (до 5–15 хв), але відносно низький тиск спікання призводить до утворення мікропор, а висока вартість обладнання ускладнює масштабне виробництво; реакційне спікання, хоча і дозволяє здійснювати синтез безпосередньо під час обробки, має слабку керованість швидкістю реакції та схильне до утворення домішкових фаз, що негативно впливають на характеристики матеріалу. В останні роки метод високого тиску та високої температури (HPHT) привернув увагу завдяки своїм унікальним перевагам: за тисків у діапазоні гігапаскаль, HPHT прискорює дифузію на атомному рівні, що значно знижує температуру спікання та скорочує час витримки. Крім того, стимулювання кінетики реакції високим тиском забезпечує реакційне формування фаз, дозволяє уникнути введення домішкових фаз; середовище високого тиску також сприяє ущільненню зразка, що покращує механічні властивості [27–29]. Отже, спікання за високої температури та високого тиску знайшло широке застосування в галузях синтезу матеріалів. Однак у поточних дослідженнях застосування процесів HPHT для підготовки композитів на основі ZrB_2 залишається обмеженим.

Зважаючи на вищезазначене, у цьому дослідженні застосовано процес HPHT (5 ГПа/1600 °C) з використанням порошків Zr та B_4C як сировини для підготовки композитів на основі ZrB_2 за допомогою реакції безпосередньо

під час спікання. Систематично досліджено вплив вмісту Zr (3–4 моль) на фазовий склад, мікроструктуру, механічні властивості та електропровідність. Це дослідження має на меті запропонувати нову стратегію низькотемпературної та ефективної підготовки високопродуктивних матеріалів на основі ZrB_2 та сприяти їхньому інженерному застосуванню в ультрависокотемпературних галузях.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Сировина

Для підготовки зразків використовували порошки високої чистоти: порошок Zr (розмір часток – 1–3 мкм, чистота ≥ 99,9 %, виробництва Aladdin Reagent (Shanghai) Co., Ltd.) та порошок B_4C (розмір часток – 2–3 мкм, чистота ≥ 99,9 %, виробництва Aladdin Reagent (Shanghai) Co., Ltd.).

Підготовка зразків

Порошки Zr та B_4C змішували відповідно до пропорцій, наведених у табл. 1, і піддавали помолу протягом 3 год у планетарному кульовому млині QM-3SP4 (інструментальний завод Нанкінського університету). Як тіла для розмелювання використовували кулі з карбіду вольфраму (WC) за співвідношення маси куль до порошку 5:1. Середовищем для розмелювання слугував безводний етанол (співвідношення порошку до розчинника 1:1), а швидкість обертання становила 300 об./хв.

Отриману суміш порошків висушували, просівали крізь сито 200 меш, після чого засипали в металеву чашечку та завантажували в пірофілітову форму для подальшого спікання в апараті високого тиску типу “кубічне ковадло”. Усі зразки спікали за однакових умов: температура – 1600 °C, тиск – 5 ГПа, час витримки на повітрі – 8 хв [30, 31].

Таблиця 1. Склад експериментальних сумішей

Зразок	Склад сумішей, моль	
	Zr (1–3 мкм)	B_4C (2–3 мкм)
A	3	1
B	3,3	1
C	3,6	1
D	4	1

Графік процесу спікання за високої температури та високого тиску наведено на рис. 1, де видно, що тиск спікання зростає від 0 до 5 ГПа протягом 50 с, витримується на рівні 5 ГПа протягом 780 с і, нарешті, падає до 0 ГПа за 30 с.

Температура спікання починає зростати після досягнення тиску 5 ГПа, підйом від кімнатної температури до 1000 °C триває 45 с, після чого слідує витримка протягом 180 с. Потім вона підвищується до 1600 °C за 15 с, витримується за цієї температури протягом 480 с і, наостанок, зразок охолоджується до кімнатної температури разом із піччю протягом 60 с.

Методи дослідження зразків

Спечені зразки перед випробуваннями шліфували та полірували. Пористість визначали методом Архімеда. Фазовий аналіз зразків проводили за допомогою рентгенівської дифракції (X'Pert PRO, Panalytical); морфологію по-

верхні та зламів досліджували за допомогою польової емісійної сканувальної електронної мікроскопії (FE-SEM, SU8600).

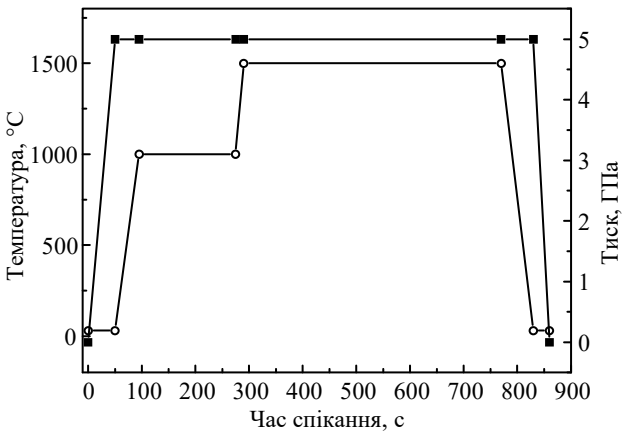


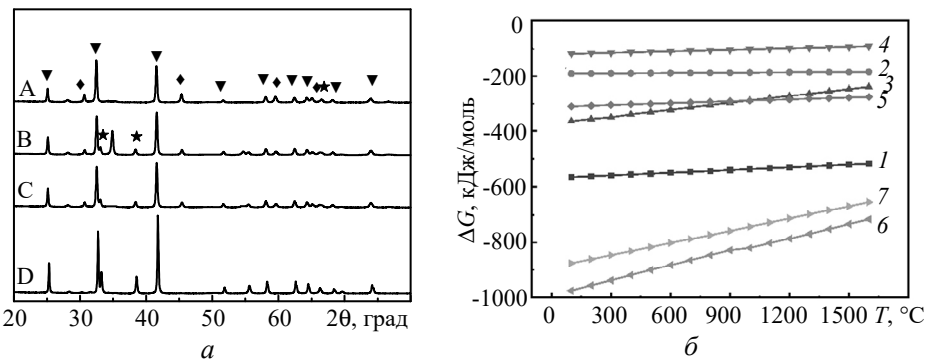
Рис. 1. Графік процесу спікання за високої температури та високого тиску.

Твердість за Віккерсом полірованих зразків вимірювали на твердомірі (МН-6) під навантаженням 3 кгс із витримкою 15 с; в'язкість руйнування розраховували за довжиною тріщин індентора. Міцність на вигин випробовували на універсальній випробувальній машині з відстанню між опорами 10 мм і швидкістю навантаження 0,5 мм/хв. Електропровідність вимірювали на полірованих поверхнях (∅14 мм×4 мм) за допомогою чотиризондового приладу (HPS2662, Hellpass Electronics Co., Ltd., Китай).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Фазовий аналіз

На рис. 2, *а* представлено рентгенограми зразків після спікання. Зникнення дифракційних піків вихідних порошків Zr та B_4C свідчить про повне проходження реакції між ними під час спікання під високим тиском. Для всіх зразків характерні чіткі та інтенсивні дифракційні піки, що відповідають площинам (101) і (110) фази ZrB_2 (PDF#65-3389), а також площинам (111) і (200) фази ZrC (PDF#89-4054), що підтверджує їхню високу кристалічність.



а *б*

Рис. 2. Рентгенограми зразків ZrB_2 (▼), ZrC (★), ZrO_2 (♦) після спікання (*а*); залежність зміни стандартної енергії Гіббса Δ*G* від температури для різних (*1*–*7*) ймовірних хімічних реакцій (*б*).

За рахунок вмісту Zr нижче 4 моль у структурі було виявлено сліди ZrO_2, що вказує на часткове окиснення матеріалу під час термічної обробки. Зі збільшенням концентрації цирконію інтенсивність дифракційних піків ZrC та ZrB_2 поступово зростала. Навпаки, піки ZrO_2 зменшувалися і згодом повністю зникли. Це доводить, що вищий вміст Zr пригнічує утворення оксиду ZrO_2, що стимулює натомість генерацію фаз ZrB_2 та ZrC.

Цей ефект можна пояснити прискоренням дифузійних реакцій у твердій фазі між Zr та B_4C за умов підвищеного вмісту цирконію. Сформовані безпосередньо під час спікання композитні фази ZrB_2–ZrC створюють щільні захисні оболонки, які ефективно блокують дифузію кисню до частинок Zr та запобігають окисненню. З врахуванням даних фазового аналізу, запропоновано такі ймовірні хімічні реакції, що відбуваються під час спікання:

$$B_4C + 2Zr \rightarrow 2ZrB_2 + C, \quad (1)$$

$$C + Zr \rightarrow ZrC, \quad (2)$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2, \quad (3)$$

$$B_4C + Zr \rightarrow 4B + ZrC, \quad (4)$$

$$2B + Zr \rightarrow ZrB_2, \quad (5)$$

$$Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2, \quad (6)$$

$$B_4C + 3Zr \rightarrow 2ZrB_2 + ZrC. \quad (7)$$

За допомогою програмного забезпечення HSC було розраховано зміни стандартної енергії Гіббса (ΔG) для цих реакцій. Як показано на рис. 2, *б*, усі значення ΔG є від'ємними, що підтверджує термодинамічну спонтанність зазначених процесів. Відповідно до принципу мінімуму енергії Гіббса, реакції (1) та (5) мають нижчі значення ΔG, ніж реакції (2) та (4). Як наслідок, формування бориду цирконію є пріоритетним зі швидкою кінетикою, тоді як утворення карбіду цирконію безпосередньо залежить від кількості цирконію у складі. Завдяки збільшенню кількості доданого Zr обсяг виходу як ZrC, так і ZrB_2 істотно зростає. Після повного витрачання вихідного B_4C остаточно утворюються однорідні композитні продукти ZrC–ZrB_2. Значна кількість тепла, що виділяється під час цих високотемпературних екзотермічних реакцій, суттєво прискорює їхню кінетику. У міру проходження реакцій отримані зразки демонструють вищий рівень кристалічності та фазової однорідності.

Аналіз мікроскопічної морфології

На рис. 3 представлено мікроморфологію різних зразків та карти розподілу елементів EDS для зразка D, які відображають характер розподілу фаз ZrB_2, ZrC і ZrO_2, а також морфологію їхніх зерен. Як можна бачити, ZrB_2 є основною фазою, що рівномірно розподілена в об'ємі зразків, тоді як фази ZrO_2 та ZrC присутні в меншій кількості й схильні до агломерації. Зерна ZrB_2 мають гладку поверхню та чітко окреслені межі, що вказує на якісну кристалізацію матеріалу. Кількісний статистичний аналіз розмірів зерен ZrB_2 у різних зразках показав такі результати: середня величина зерна для зразка A (Zr = 3 моль) становила 0,82±0,15 мкм, для зразка B (Zr = 3,3 моль) – 1,05±0,18 мкм, для зразка C (Zr = 3,6 моль) – 1,21±0,20 мкм, а для зразка D (Zr = 4 моль) – 1,33±0,25 мкм. Це свідчить про те, що розмір зерен ZrB_2 збільшується завдяки вмісту надлишкового Zr і формує більш виражену кристалічну структуру.

Це зумовлено інтенсивним ростом кристалів ZrB_2 та ZrC під впливом додаткового цирконію, що призводить до збільшення зерен матриці та появи виразніших міжзеренних меж. Подальші спостереження виявили наявність дрібних пор між зернами ZrB_2 у зразках із меншим вмістом цирконію (як видно на рис. 3, *а* і *б*). Ці пори можуть бути наслідком неповного видалення газів під час спікання або дефектів пакування часток порошку. Проте зі зростанням концентрації Zr кількість таких пор поступово зменшувалася, що підтверджує позитивну роль цирконію в інтенсифікації ущільнення матеріалу.

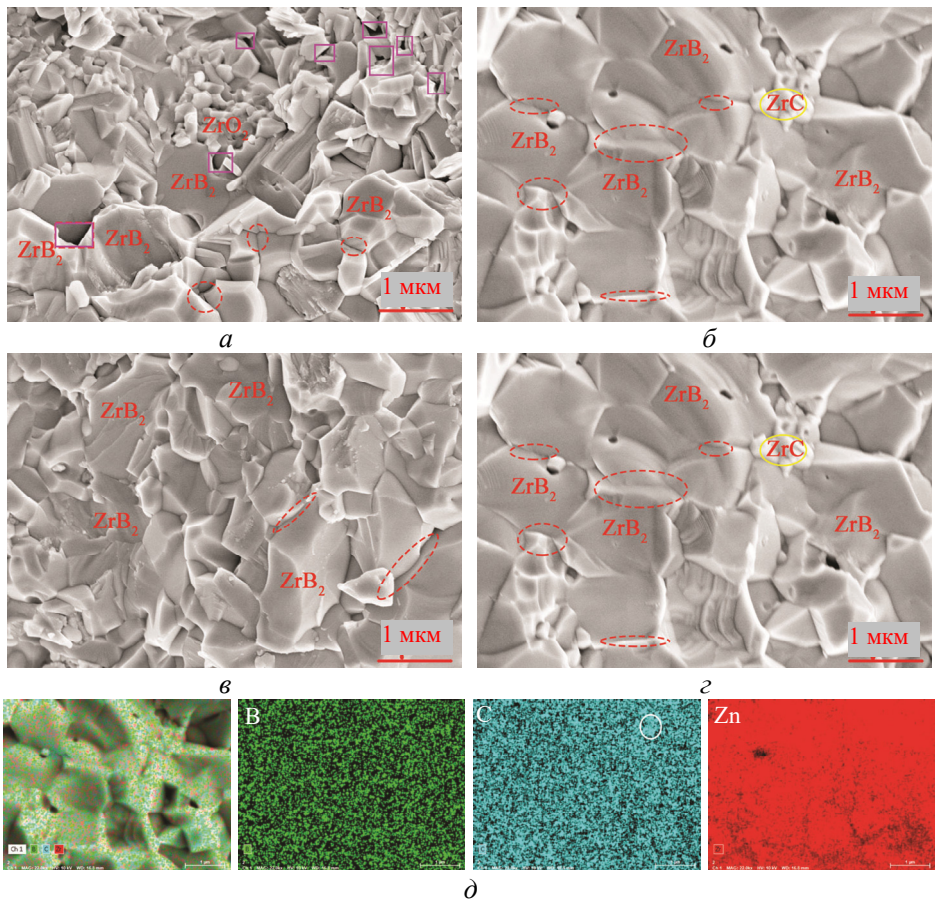


Рис. 3. Мікроструктура різних зразків та ЕДС-картування елементів для зразка D.

Крім того, у зразках із високим вмістом Zr було зафіксовано сліди огрубіння зерен ZrB_2 (показано пунктирними овалами на рис. 3), а саме, процес злиття дрібних зерен у більші зерна з утворенням мікроскопічних зон міжфазного зчеплення. Цей феномен не лише трансформує мікроструктуру, але й справляє вагомий вплив на механічні властивості композита. По-перше, більший розмір зерен може знизити міцність і твердість матеріалу через зменшення питомої протяжності меж зернами. Це послаблює бар'єрний ефект для руху дислокацій та полегшує пластичну деформацію. По-друге, попри огрубіння зерен, однорідний характер їхнього розподілу та міцне зчеплення дозволяють зберегти відносно високу в'язкість руйнування. Наостанок, підвищений вміст Zr позитивно впливає на електропровідність, оскільки як ZrB_2, так і ZrC мають високу власну провідність, що покращує загальні електричні характеристики матеріалу.

Аналіз ущільнення матеріалу

На рис. 4 показано характер зміни пористості різних зразків після спікання. Як видно, пористість композитів на основі ZrB_2, підготовлених методом НРНТ, становить менше 1,5 %. Завдяки вмісту цирконію на рівні 4 моль зразок демонструє найнижчу пористість – усього 0,31 %, що вказує на суттєву перевагу технології НРНТ для підвищення щільності матеріалу. Завдяки збільшенню тиску спікання процес НРНТ прискорює швидкість хімічних реакцій та мінімізує утворення пор під час термічної обробки. Цей метод ефективно підвищує компактність матеріалу, де високий рівень ущільнення не лише покращує механічні властивості, але й підвищує зносостійкість та стійкість до окиснення. Теоретично, бездефектна щільна структура зменшує кількість внутрішніх пор, що суттєво покращує загальні експлуатаційні характеристики матеріалу. Висока щільність означає щільнішу упаковку атомів у решітці, що знижує ймовірність концентрації напружень та поширення мікротріщин. Як наслідок, композити на основі ZrB_2, спечені методом НРНТ, мають широкі перспективи застосування в екстремальних умовах високих температур і тисків.

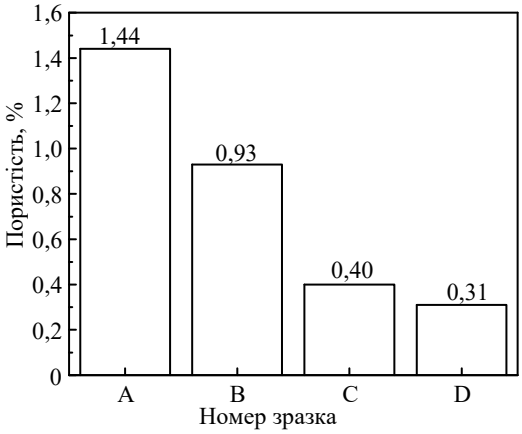


Рис. 4. Зміни пористості різних зразків.

Аналіз механічних властивостей

На рис. 5 представлено графіки зміни мікротвердості та міцності на вигин різних зразків. Як можна помітити, мікротвердість композитів на основі ZrB_2 спочатку зростає, а потім знижується у міру збільшення вмісту цирконію, що тісно пов'язано з ущільненням матеріалу та його мікроструктурою. Це зумовлено тим, що механічні властивості керамічних матеріалів є надзвичайно чутливими до дефектів, а підвищення щільності мінімізує кількість пор в об'ємі. Зі збільшенням вмісту цирконію зменшення пористості сприяє кращому ущільненню та підвищенню твердості.

Проте, коли вміст цирконію досягає 4 моль, розмір зерен ZrB_2 суттєво збільшується. Більші зерна знижують міцність і твердість через зменшення загальної площі меж зернами та послаблення бар'єра для руху дислокацій, що полегшує пластичну деформацію. Оптимальні показники продемонстрував зразок із вмістом цирконію 3,6 моль, який досяг максимальної твердості 21,6±0,9 ГПа.

Крім того, випробування на міцність на вигин виявили аналогічну тенденцію: спочатку спостерігається зростання, а потім спад. Міцність матеріалу значною мірою залежить від розміру зерна та щільності: міцність на вигин є обернено пропорційною квадратному кореню з розміру зерна (тобто огрубіння

зерен знижує міцність). За умов низької щільності міцність на вигин позитивно корелює з ущільненням – вища щільність зміцнює матеріал. Однак, як тільки щільність перевищує критичний рівень, подальше ущільнення послаблює ефект закріплення меж зернами (який зазвичай стримує їхній ріст), це викликає стрімке огрублення зерен, що погіршує міцність на вигин і стимулює зародження тріщин. За вмісту цирконію 4 моль міцність на вигин знижується, що демонструє складний компроміс між різними характеристиками матеріалу. Отже, зразок з 3,6 моль цирконію досягає пікової міцності на вигин 611±15 МПа.

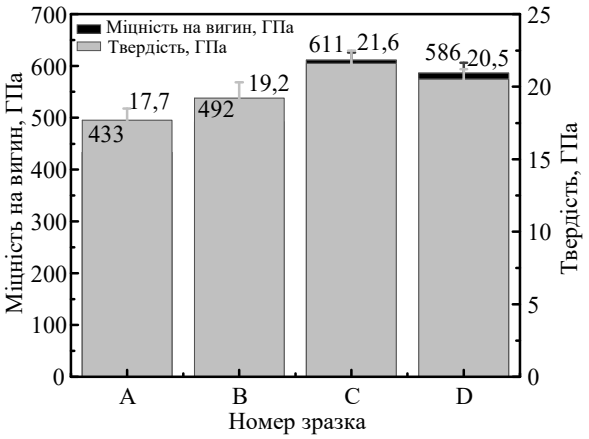


Рис. 5. Зміна механічних властивостей для різних зразків.

Порівняння механічних властивостей, отриманих у цьому дослідженні, із даними літератури (табл. 2) свідчить, що для зразка C (Zr = 3,6 моль), підготовленого авторами, як твердість за Віккерсом (21,6±0,9 ГПа), так і міцність на вигин (611±15 МПа) перевершують показники зразків, отриманих методом іскрового плазмового спікання у [32] і [33], а також є вищими за характеристики зразків, виготовлених методом гарячого пресування у [34] і [35]. Це доводить, що процес HPHT має суттєві переваги для низькотемпературного виготовлення високопродуктивних композитів ZrB_2.

Таблиця 2. Порівняння механічних властивостей композитів на основі ZrB_2, отриманих у даній роботі та приведених в літературних джерелах

Метод підготовки	Система матеріалу	Твердість за Віккерсом, ГПа	Міцність на вигин, МПа	В'язкість руйнування, МПа·м$^{1/2}$	Літературне джерело
SPS	ZrB_2–ZrC–B_4C	18,1	386,45	5,83	[32]
SPS	ZrB_2–SiC	17,3	554	3,92	[33]
HP	ZrB_2–$HfSi_2$	15,86	/	2,01	[34]
RHP	ZrB_2–SiC–ZrC	15,3	406	6,15	[35]
HPHT	ZrB_2–ZrC	21,6	611	6,22	Дана робота

В'язкість руйнування та аналіз поширення тріщин

На рис. 6, *а* показано характер зміни в'язкості руйнування різних зразків. В'язкість руйнування також спочатку зростає, а потім знижується і досягає

оптимального значення 6,22±0,3 МПа $м^{1/2}$ завдяки вмісту Zr на рівні 3,6 моль. В'язкість руйнування є критично важливим параметром для оцінювання стійкості матеріалу до поширення тріщин. Кераміка на основі ZrB_2 має внутрішню крихкість, що зумовлено передусім сильною природою ковалентних зв'язків. Проте підвищення щільності завдяки обробці методом HPHT, а також формування зміцнювальних фаз безпосередньо в процесі спікання дозволяють ефективно підвищити в'язкість руйнування. Хоча метод HPHT значно збільшує ущільнення, огрубіння зерен ZrB_2, викликане вищим вмістом Zr, негативно впливає на в'язкість руйнування. Спікання методом HPHT знижує пористість до рівня менше 1,5 %, водночас усунення пор не лише зменшує кількість місць зародження тріщин, але й змушує тріщини поширюватися виключно за трансгранулярним (крізьзерновим) або інтергранулярним (міжзерновим) механізмами. Високощільні зразки демонструють локальні відхилення траєкторії тріщин, а не їхнє швидке проникнення крізь сітку пор. Примітно, що попри збільшення розміру зерен ZrB_2 за умови вищого вмісту цирконію, висока щільність матеріалу все одно забезпечує задовільну в'язкість руйнування (зразок D: K_{Ic} = 5,84±0,35 МПа·$м^{1/2}$).

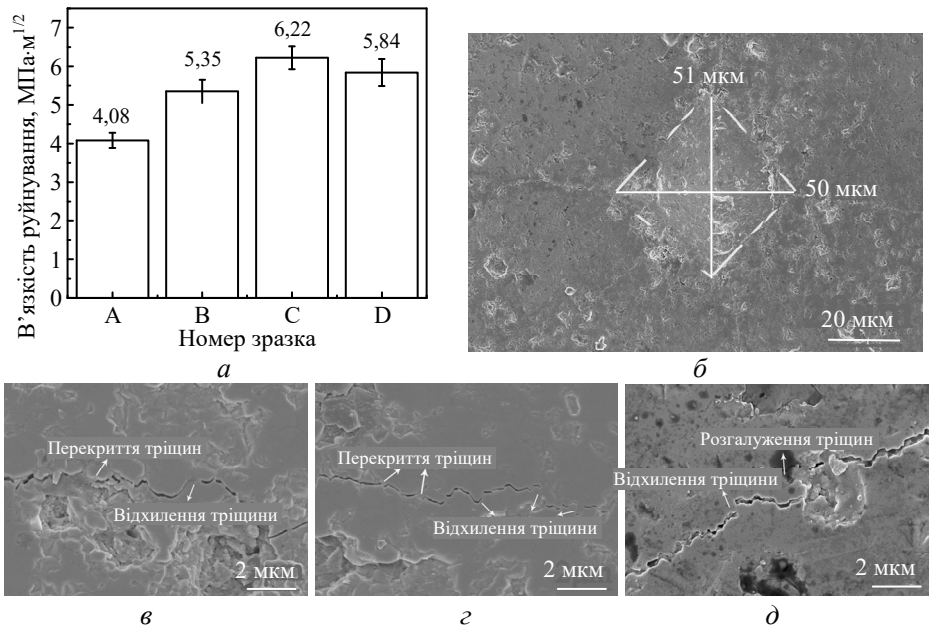


Рис. 6. Зміна в'язкості руйнування для різних зразків (*а*); SEM-зображення відбитка твердості та шляху поширення тріщини у зразку D (*б–д*).

На рис. 6, *б–д* представлено SEM-зображення відбитків твердості та шляхів поширення тріщин у зразку D. Основними механізмами поширення тріщин є їхнє відхилення (дефлекція), розгалуження та місткове утримання (бриджинг), які поглинають значну кількість енергії під час розростання дефекту. Поверхневі тріщини зазвичай поширюються уздовж меж фаз або меж зерен, тому міцність міжфазного зчеплення критично впливає на поведінку тріщини. Мікроструктурний аналіз підтверджує наявність міцного міжфазного зв'язку між компонентами, що ефективно перешкоджає міжфазному поширенню тріщин. Крім того, пори та дефекти діють як потенційні місця зародження тріщин. Спікання методом HPHT суттєво зменшує внутрішню пористість, формуючи високощільні структури, що є вирішальним для придушення

зародження та поширення тріщин. Зменшення пористості підвищує опірність поширенню тріщин та вимагає більших витрат енергії на їхній розвиток, що в такий спосіб підвищує в'язкість руйнування матеріалу.

Аналіз електропровідності

На рис. 7 показано характер зміни електропровідності різних зразків. Результати свідчать про високі показники електропровідності, зумовлені поєднанням фаз ZrB_2 та ZrC, водночас провідність зростає за рахунок вмісту вищих концентрацій Zr. За кількості Zr, рівної 4 моль, досягали оптимального значення провідності, яке становило $(7,8\pm0,39)\cdot10^4$ См/см. Фази ZrB_2 та ZrC за своєю природою мають високу провідність завдяки значній кількості вільних електронів у їхніх кристалічних структурах, які здатні безперешкодно переміщатися і забезпечувати ефективне проходження електричного струму. Крім того, високощільна структура матеріалу позитивно впливає на електропровідність, оскільки зменшує резистивне розсіювання електронів на внутрішніх міжфазних межах, що є критично важливим для ефективного перенесення електронів крізь об'єм матеріалу.

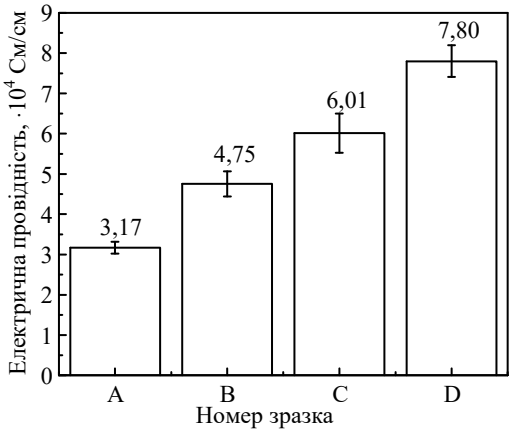


Рис. 7. Зміна електропровідності для різних зразків.

ВИСНОВКИ

Композити на основі ZrB_2 були успішно виготовлені методом НРНТ. Було проведено систематичні дослідження їхньої мікроструктури, механічних властивостей, щільності та електропровідності. Результати показали, що за умов НРНТ-обробки (5 ГПа/1600 °С) вихідні речовини Zr та B_4C повністю прореагували з утворенням фаз ZrB_2 та ZrC. Процес НРНТ суттєво посилив ущільнення матеріалу, завдяки чому оптимальний зразок (за вмісту Zr, що дорівнював 4 моль) продемонстрував мінімальну пористість – усього 0,31 %.

Завдяки вмісту Zr на рівні 3,6 моль композити продемонстрували найвищі механічні характеристики: твердість за Віккерсом досягла 21.6±0.9 ГПа, міцність на вигин становила 611±15 МПа, а в'язкість руйнування склала $6,22\pm0,3$ МПа·м$^{1/2}$. Надлишок Zr (4 моль) призвів до огрубіння зерен структури та незначного погіршення властивостей матеріалу.

Електропровідність матеріалу зростала разом із підвищенням кількості Zr, досягнувши свого максимуму на рівні $7,8\cdot10^4$ См/см (для зразка з вмістом Zr = 4 моль). Технологія НРНТ дозволяє здійснювати швидке (протягом 8 хв) виготовлення високощільних та високопродуктивних композитів ZrB_2 за

відносно низьких температур (1600 °C), що відкриває нові підходи до обробки ультрависокотемпературної кераміки.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

Hong Shi[1], Jieqi Zhang[1], Fuguan Peng[1], Peicheng Mo[2]
[1]Jiangxi Polytechnic University, Jiujiang, P.R. China
[2]China Nonferrous Metals (Guilin) Geology and Mining Co., Ltd., Guilin, Guangxi, P.R. China

Microstructure and properties of in-situ synthesized ZrB_2-based composites via high-pressure sintering

This study used Zr powder and B_4C powder as raw materials to fabricate ZrB_2-based composites via an in-situ reactive sintering process under high pressure and high temperature (HPHT). The effects of varying Zr content (3–4 mol) on the microstructure, density, mechanical properties, and electrical conductivity of the materials were systematically investigated. XRD analysis revealed that Zr completely reacted with B_4C after sintering, forming ZrB_2 and ZrC. Microstructural analysis indicated that the grain size of ZrB2 increased with higher Zr content, exhibiting clear grain boundaries and uniform distribution. The HPHT process significantly enhanced the material density, achieving the lowest porosity (0.31 %) at a Zr content of 4 mol. Mechanical property testing demonstrated that the composite with 3.6 mol Zr exhibited optimal overall performance: Vickers hardness reached 21.6±0.9 GPa, flexural strength was 611± 15 MPa, and fracture toughness was 6.22±0.3 $MPa \cdot m^{1/2}$. Excessive Zr (4 mol) caused grain coarsening, leading to a slight decline in mechanical properties. Electrical conductivity tests showed that the material's electrical conductivity improved with increasing Zr content, reaching a maximum of $7.8 \cdot 10^4$ S/cm (Zr = 4 mol). This study proves that the HPHT process can efficiently produce highly dense, high-performance ZrB_2-based composites, providing a novel approach for the preparation of ultra-high temperature ceramics.

Keywords: *high temperature and pressure, in situ reaction, ultra-high temperature ceramics, ZrB_2.*

1. Su H., Jiang H., Zhang Z., Zhao D., Liu Y., Shen Z., Guo Y., Yang C., Ren W. Crucible-free fabrication of ZrB_2–SiC composite ceramics with ultra-fine eutectic microstructure by laser surface zone-melting: The selection of lasers. *Ceram. Int.* 2023. Vol. 49, no. 6. P. 9346–9354. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.102
2. Zhai R., Liang Y., Huang T., Ji Q., Dong Q., Wang T., Zhuang Y., Bai J., Yang Z., Song P. Non-isothermal oxidation kinetics and mechanism of whisker reinforced ZrB_2–SiC–$MoSi_2$ composite powder. *Mater. Charact.* 2025. Vol. 225. art. 115196. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2025.115196
3. Guo W., Wang L., Zhu L., Zhang Z., Ye Y. Exploration of high-temperature oxidation resistance laws in ultra-high temperature boride ceramics through data-driven approaches. *Corros. Sci.* 2024. Vol. 230, art. 111943. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.111943
4. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *J. Am. Ceram. Soc*. 2007. Vol. 90, no. 5. P. 1347–1364. https://doi.org/ 10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x
5. Silvestroni L., Liu H.-T., Sciti D., Wang X.-G., Zhang G.-J. Rare earth-doped ZrB_2–$MoSi_2$ ceramics: Densification and oxidation behavior. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2025. Vol. 45, no. 3. art. 116992. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116992
6. Wyatt B.C., Nemani S.K., Hilmas G.E., Anasori B. Ultra-high temperature ceramics for extreme environments. *Nat. Rev. Mater*. 2024. Vol. 9, no. 11. P. 773–789. https://doi.org/10.1038/s41578-023-00619-0
7. Nisar A., Hassan R., Agarwal A., Balani K. Ultra-high temperature ceramics: Aspiration to overcome challenges in thermal protection systems. *Ceram. Int*. 2022. Vol. 48, no. 7. P. 8852–8881. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.199

8. Zhang C., Hu P., Xun L., Wang S., Han J. A universal strategy towards the fabrication of ultra-high temperature ceramic matrix composites with outstanding mechanical properties and ablation resistance. *Compos. Part B-Eng*. 2024. Vol. 280, art. 111485. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2024.111485
9. Zhang X., Hu P., Du S., Han J., Meng S. Research progress on ultra-high temperature ceramic composites. *Chin. Sci. Bull*. 2015. Vol. 60, no. 3. P. 257–266. doi: 10.1360/N972014-00456
10. Wang Y., Luo L., Sun J., An L. ZrB_2–SiC (Al) ceramics with high resistance to oxidation at 1500 °C. *Corros. Sci*. 2013. Vol. 74. P. 154–158. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.037
11. He J., Wang Y., Luo L., Wang J., Liu P., Guo L. Oxidation behaviour of ZrB_2–SiC (Al/Y) ceramics at 1700° C. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2016. Vol. 36, no. 15. P. 3769–3774. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.037
12. Zhao L., Hou C., Jin X., Sun X., Chen L., Gao Y. Oxidation behaviors of ZrB_2–SiC ceramics with different porosity. *Adv. Eng. Mater*. 2023. Vol. 25, no. 8, art. 2201344. https://doi.org/10.1002/adem.202201313
13. Monteverde F., Bellosi A., Guicciardi S. Processing and properties of zirconium diboride-based composites. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2002. Vol. 22, no. 3. P. 279–288. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00284-9
14. Guo S.-Q. Densification of ZrB_2-based composites and their mechanical and physical properties: a review. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2009. Vol. 29, no. 6. P. 995–1011. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.008
15. Wei Z., Chen G., Zu Y., Liu Y., Li M., Fu X., Zhang J., Xie B., Liu H. Microstructure of ZrB_2–$HfSi_2$ ceramics and its core-rim structure formation mechanism. *J. Inorg. Mater*. 2025. Vol. 40, no. 1. P. 1–9. http://dx.doi.org/10.15541/jim20250060
16. Asl M.S., Farahbakhsh I., Nayebi B. Characteristics of multi-walled carbon nanotube toughened ZrB_2–SiC ceramic composite prepared by hot pressing. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42, no. 1. P. 1950–1958. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.165
17. Zhai R., Song P., Huang T., Li C., Fang M., Zhang X., Liu J. Microstructure and oxidation behaviour of $MoSi_2$ coating combined MoB diffusion barrier layer on Mo substrate at 1300 °C. *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47, no. 7. P. 10137–10146. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.162
18. Lü Z., Jiang D., Zhang J., Lin Q., Huang Z. ZrB_2–SiC laminated ceramic composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32, no. 7. P. 1435–1439. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.020
19. Peng A., Li J., Shen Q., Zhang L. Influence of SiC particle size on mechanical properties of ZrB_2–SiC ultra-high temperature ceramics. *Rare Metal Mat. Eng.* 2013. Vol. 42. P. 426–429.
20. Liu H.L., Zhang G.J., Liu J.X., Wu H. Synergetic roles of ZrC and SiC in ternary ZrB_2–SiC–ZrC ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35, no. 16. P. 4389–4397. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.024
21. Stadelmann R., Lugovy M., Orlovskaya N., Mchaffey P., Radovic M., Sglavo V.M., Grasso S., Reece M.J. Mechanical properties and residual stresses in ZrB_2–SiC spark plasma sintered ceramic composites. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2016. Vol. 36, no. 7. P. 1527–1537. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.009
22. Xia C., Asl M.S., Namini A.S., Ahmadi Z., Delbari S.A., Van Le Q., Shokouhimehr M. Enhanced fracture toughness of ZrB_2–SiC_w ceramics with graphene nanoplatelets. *Ceram. Int*. 2020. Vol. 46, no. 16. P. 24906–24915. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.275
23. Qu Q., Zhang X., Meng S., Han J. Reactive hot pressing and sintering characterization of ZrB_2–SiC–ZrC composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. Vol. 491, nos. 1–2. P. 117–123. https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.053
24. Fattahi M., Azizian-Kalandaragh Y., Delbari S.A., Asl M.S., Namini A.S. Nano-diamond reinforced ZrB_2–SiC composites. *Ceram. Int*. 2020. Vol. 46, no. 8. P. 10172–10179. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.008
25. Shalmani S.A.A., Sobhani M., Mirzaee O., Zakeri M. Ablation resistance of graphite coated by spark plasma sintered ZrB_2–SiC based composites. *Bol. Soc. Esp. Cerám. V*. 2022. Vol. 61, no. 6. P. 604–610. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.05.004
26. Fazili A., Irankhah R., Shirani M., Nikzad L., Razavi M., Asadian K. Comparison of ZrB_2–SiC composites fabricated through reactive and non-reactive methods. *J. Mater. Eng. Perform*. 2023. Vol. 32, no. 23. P. 10728–10739. https://doi.org/10.1007/s11665-023-07909-2
27. Wang J., Chu D., Ma H., Fang S., Chen Q., Liu B., Ji G., Zhang Z., Jia X. Effect of sintering temperature on phase transformation behavior and hardness of high-pressure high-temperature sintered 10 mol% Mg-PSZ. *Ceram. Int*. 2021. Vol. 47, no. 11. P. 15180–15185. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.078

28. Wang Y., Kou Z., Zhang J., Chen S., Zhang L. A new pressurization-insulation and pre-sealing system to improve pressure in cubic press from 6 GPa to 12 GPa. *Rev. Sci. Instrum*. 2020. Vol. 91, no. 3, art. 035119. https://doi.org/10.1063/5.0001958
29. Hu M., Bi N., Liu M., Li S., Su T., Gao G., Hu Q. Microstructure and performance of solidified TiB_2–TiC composites prepared by high pressure and high temperature. *J. Alloys Compd*. 2019. Vol. 786. P. 906–911. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.034
30. Mo P., Chen J., Li K., Zhang J., Pan X., Chen C. Effect of tungsten content on microstructure and mechanical properties of PCBN synthesized in cBN–Ti–Al–W system. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2020. Vol. 87. art. 105138. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105138
31. Mo P., Chen C., Chen J., Jia G., Peng F., Kou Z. Effect of sintering temperature on synthesis of PCBN in cBN–Ti–Al–W system. *Diam. Relat. Mater.* 2020. Vol. 103, art. 107714. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107714
32. Chen H., Zeng F., Li W., Liu J., Gu Y., Zhang F. Densification behavior and mechanical properties of spark plasma reaction sintered ZrB_2–ZrC–B_4C ceramics from B_4C–Zr system. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, no. 9. P. 12122–12129. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.112
33. Fazili A., Irankhah R., Shirani M., Nikzad L., Razavi M., Asadian K. Comparison of ZrB_2–SiC composites fabricated through reactive and non-reactive methods. *J. Mater. Eng. Perform.* 2023. Vol. 32, no. 23. P. 10728–10739. https://doi.org/10.1007/s11665-023-07909-2
34. Wei Z.F., Chen G.W., Zu Y.F., Wang L., Zhou Y., Lei Y., Zhang J., He P. Microstructure of ZrB_2–$HfSi_2$ ceramics and its core-rim structure formation mechanism. *J. Inorg. Mater.* 2019. Vol. 34, no. 9. P. 979–986.
35. Tiwari M., Singh A., Singh V.K. The microstructural and mechanical behavior of in-situ synthesized ZrB_2–ZrC and ZrB_2–SiC–ZrC composites: A comparative study. *Vacuum.* 2023. Vol. 214, art. 112199. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112199

Надійшла до редакції 20.03.26
Після доопрацювання 25.03.26
Прийнята до опублікування 30.03.26