

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Дослідження високоентропійних композитів на основі боридів перехідних металів
з графітовими включеннями

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студентки 4 року навчання
Анни МАНЕЛЮК

Науковий керівник:
кандидат фізико-математичних наук,
доцент, доцент кафедри фізики металів
Володимир КУДІН

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №15 від «12» червня 2025 р.

Завідувач кафедри фізики металів



Василь КУРИЛЮК

Київ – 2025

Анна МАНЕЛЮК. Дослідження високоентропійних композитів на основі боридів перехідних металів з графітовими включеннями.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія , освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2025.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент Володимир КУДІН, доцент кафедри фізики металів.

АНОТАЦІЯ

Проведено комплексне дослідження високоентропійних композитів на основі боридів перехідних металів із графітовими включеннями, отриманих методом реакційного гарячого пресування. Дослідження проводились методами рентгенофазового аналізу та оптичної мікроскопії, що дозволило встановити умови формування однофазної структури або появи багатофазності.

Ключові слова: високоентропійна кераміка, бориди, карбід, рентгенофазовий аналіз.

SUMMARY

Anna MANELIUK. *Research on high-entropy composites based on transition metal borides with graphite inclusions.*

Bachelor's qualification in specialty 104 Physics and astronomy, educational program «physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2025.

Research supervisor: Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor Volodymyr KUDIN.

ABSTRACT

A comprehensive study of high-entropy composites based on transition metal borides with graphite inclusions, obtained by the method of reactive hot pressing, was carried out. The studies were carried out using X-ray phase analysis and optical microscopy, which allowed us to establish the conditions for the formation of a single-phase structure or the appearance of multiphase.

Keywords: high-entropy ceramics, borides, carbides, X-ray phase analysis.

ЗМІСТ

ЗМІСТ	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. Властивості високоентропійних керамік (HECS) та способи їх отримання	6
1.1. Особливості високоентропійних матеріалів.	6
1.2. Перехід від високоентропійних сплавів (HEAs) до високоентропійних керамік (HECs).....	7
1.3. Структура та властивості високоентропійних диборидів перехідних металів (HE-MeB ₂)	8
1.4. Термодинамічна та мікроструктурна стабільність високоентропійних керамік	9
1.5. Методи синтезу та мікроструктурна інженерія високоентропійних диборидів	10
1.6. Складності, що виникають синтезі високоентропійних диборидів.....	12
Розділ 2. Метод рентгенофазового аналізу	15
Розділ 3. Дослідження продуктів синтезу високоентропійних диборидних керамічних композитів	18
3.1. Результати оптичної мікроскопії високоентропійних боридних керамічних композитів.....	18
3.2. Результати рентгенівського дослідження високоентропійних боридних керамічних композитів.....	23
Узагальнення результатів щодо синтезованих твердих розчинів MeB ₂ за участю Ti, Zr, Hf, Nb та Ta.....	30
Синтез композитів на основі Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta	32
ВИСНОВКИ	36
ЛІТЕРАТУРА	37

ВСТУП

Останніми десятиліттями матеріалознавство стрімко розвивається, що зумовлено зростаючим попитом на нові матеріали з властивостями, які здатні витримувати екстремальні умови. Одним із найперспективніших напрямів у цій галузі є висоентропійні кераміки (HEMs), де висока ентропія змішування стабілізує структуру та розширює можливості комбінування різних елементів, для отримання бажаних характеристик.

Особливу увагу приділяють високоентропійним керамікам (HECs), зокрема диборидам перехідних металів (HE-MeB₂), які відзначаються високими температурами плавлення, механічною міцністю та стійкістю до окислення. Ці матеріали є дуже перспективними для застосування в аерокосмічній галузі, ядерній енергетиці та для захисних покриттів, що працюють у екстремальних умовах.

Незважаючи на їхні переваги, синтез HE-MeB₂ супроводжується труднощами, таких як утворення багатофазних структур, залишкова пористість і складність досягнення однорідної мікроструктури. Тому дослідження особливостей синтезу, структури та фазового складу таких матеріалів залишається актуальним завданням сучасної науки.

Метою цієї роботи є комплексне дослідження високоентропійних композитів, отриманих шляхом реакційного гарячого пресування боридів перехідних металів (Ti, Zr, Hf, Ta, V) і B₄C, а також оцінка впливу складу на мікроструктуру та фазову стабільність.

РОЗДІЛ 1. Властивості високоентропійних керамік (HECS) та способи їх отримання

1.1. Особливості високоентропійних матеріалів.

Концепт високоентропійних матеріалів (HEMs) змінив підхід до традиційних стратегій легування матеріалів, заснованому на додаванні до них до двох основних компонентів, або певної кількості малих домішок. Стратегія проектування високо ентропійного сплаву була введена Yeh [1] та іншими у 2004 році та включає у себе п'ять або більше елементів у майже еквімолярних співвідношеннях, що, в результаті, призводить до значного збільшення конфігураційної ентропії системи. Висока ентропія сплаву відіграє вирішальну роль у стабілізації простих фаз твердого розчину та зменшення утворення складних інтерметалічних сполук, особливо при підвищених температурах. При цьому, у рівнянні вільної енергії Гіббса, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ентропійний вплив стає все більш впливовим при високих температурах.

У металевих системах цей підхід швидко став успішним, оскільки завдяки металевим зв'язкам атоми мають високу рухливість та легко утворюють однорідні тверді розчини. Такі сплави часто демонструють високу міцність, корозійну стійкість та температурну стабільність. Це, своєю чергою, надихнуло на спроби перенести концепцію високоентропійності й на керамічні матеріали, хоча вони і складніші у виробництві через менш гнучкі зв'язки між атомами.

Завдяки дослідженням високоентропійних сплавів HEAs були сформульовані ключові параметри для аналізу нових високоентропійних матеріалів HEMs в цілому— різниця атомних радіусів, ентальпія змішування та концентрація валентних електронів. Ці критерії активно використовуються зараз як для сплавів, так і для керамік при прогнозуванні фазової стабільності.

Таким чином, ідея створення матеріалів із високою ентропією відкрила нові можливості для комбінування елементів та керування їх структурою. В результаті виник новий клас — високоентропійні кераміки (HECs), що поєднують в

собіпереваги як з точки зору структури, так і властивостей. Саме до цієї групи і належать дибориди перехідних металів, яким присвячено подальший огляд.

1.2. Перехід від високоентропійних сплавів (HEAs) до високоентропійних керамік (HECs)

Після успіху високоентропійних сплавів (HEAs) вчені почали застосовувати принципи ентропійної стабілізації до керамічних матеріалів. Цей перехід став важливим кроком у розвитку концепції високої ентропії, адже мова йде вже не про метали, а про матеріали з ковалентними та йонними зв'язками. Оскільки якщо в металах атоми можуть досить вільно переміщатися, то в кераміках це набагато складніше через жорсткі зв'язки та повільну дифузію.

Високоентропійні кераміки (HECs) - це матеріали, в яких кілька різних металевих катіонів рівномірно розподілені в кристалічній решітці. Їх стабільність забезпечується за рахунок високої конфігураційної ентропії. Першими в цьому напрямку були досліджені оксиди, зокрема ті, що мають структуру флюориту або перовскіту. Вони показали хорошу стабільність, стійкість до термоцикування і навіть підвищену йонну провідність, що підтвердило дієвість підходу високої ентропії для керамічних систем.

Серед високоентропійних керамік виділяють кілька основних класів: оксиди, карбіди, нітриди та бориди. Саме бориди зараз привертають особливу увагу, тому що мають дуже високу температуру плавлення, хімічну стійкість і можуть використовуватись в екстремальних умовах. Серед цих сполук можна відмітити дибориди перехідних металів (MeB_2) з гексагональною структурою типу AlB_2 , яка добре підходить для заміщення катіонів без сильних спотворень решітки, що робить їх зручними об'єктами для створення високоентропійних систем.

Основна складність у роботі з кераміками полягає в тому, щоб досягти однорідної структури без домішок, адже процеси перемішування і спікання тут не такі прості, як у металах. Але нові методи, такі як іскрово-плазмове спікання (SPS) або реакційне гаряче пресування (RHP), значно покращили ситуацію. Вчені довели, що при правильному підборі елементів та належному застосуванні умов

синтезу можна отримати стабільну високоентропійну фазу і навіть регулювати її властивості під конкретні задачі.

Отже, розвиток галузі високоентропійних керамік — це поєднання ентропійного дизайну з міцністю і термостійкістю керамічних матеріалів. Такий підхід відкриває можливості для створення нових матеріалів, які можуть працювати в дуже складних умовах, наприклад, в аерокосмічній техніці чи ядерній енергетиці. У наступному розділі буде розглянуто особливості структури та властивостей однієї з найперспективніших груп НЕС — високоентропійних диборидів перехідних металів.

1.3. Структура та властивості високоентропійних диборидів перехідних металів (HE-MeB₂)

Високоентропійні дибориди перехідних металів (HE-MeB₂) — це керамічні матеріали, які поєднують у собі кілька різних металів IV-V групи, таких як Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, іноді також V. У таких системах ці метали заміщають один одного в катіонній підрешітці спільної гексагональної ґратки структурного типу AlB₂ (просторова група P6/mmm). В цій структурі атоми металів утворюють шари, між якими знаходяться двовимірні сітки атомів бору. Така конфігурація забезпечує міцні ковалентні зв'язки між шарами, що робить матеріал дуже жорстким і термостійким.

Стабільність HE-MeB пояснюється високою конфігураційною ентропією, яка сприяє утворенню твердого розчину заміщення. В таких матеріалах елементи статистично та рівномірно розподілені в катіонній підрешітці, хоча деяка локальна неоднорідність все одно можлива. Наприклад, у роботі Gild et al. (2016) [3] було отримано високоентропійний диборид (Hf,Zr,Ti,Nb,Ta)B зі стабільною однофазною структурою. При цьому спостерігалось незначне розширення параметрів ґратки порівняно з бінарними диборидами, що пов'язано з відмінністю у розмірах атомів.

Механічні властивості HE-MeB загалом знаходяться на високому рівні.

Зокрема, такі матеріали мають мікротвердість 15-20 ГПа, що робить їх придатними для використання в умовах високих механічних навантажень [1].

Деякі роботи (наприклад, Liu et al., 2020 [8]) також показують покращену тріщиностійкість порівняно з однофазними боридами, що пов'язано з зеренною мікроструктурою та наявністю домішок. Інші автори, як-от Monteverde et al. (2023) [9], відзначають анізотропію теплового розширення, яка також залежить від конкретного складу і може бути врахована при розробці теплостійких матеріалів.

Ще однією важливою особливістю HE-MeB є здатність зберігати фазову стабільність при високих температурах. Завдяки високій температурі плавлення (понад 3000°C) та стабільній гексагональній структурі ці матеріали не демонструють фазових переходів навіть після багаторазового термоцикування. Це робить їх перспективними для застосування в умовах екстремального нагріву наприклад, у космічних носіях або у виробництві захисних покриттів для турбін.

Загалом, високоентропійні дибориди перехідних металів поєднують в собі просту структуру, стабільність, механічну міцність та термостійкість, що робить

Саме ці характеристики обґрунтовують вибір цього класу матеріалів як основи для мого дослідження.

1.4. Термодинамічна та мікроструктурна стабільність високоентропійних керамік

Однією з головних причин інтересу до високоентропійних матеріалів є їхня термодинамічна стабільність. Завдяки високій ентропії змішування, вони можуть утворювати однорідні тверді розчини, навіть якщо окремі їх компоненти зазвичай не змішуються або мають різні кристалічні структури. Формально, стабільність таких систем описується через рівняння Гіббса.

У роботі Wen et al. (2019) [7] запропоновано набір критеріїв, які допомагають передбачити можливість утворення стабільного твердого розчину в HECS кераміках. Згідно з цими критеріями, система буде стабільною, якщо $\delta =$

$$\sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad \text{і} \quad \Delta H_{mix} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n 4\Delta H_{ij}^{AB} c_i c_j \text{ знаходяться в певних}$$

інтервалах. Наприклад, для HE-MeB₂ із компонентами Ti, Zr, Hf, Nb, Ta та V, значення δ зазвичай не перевищує 5%, а ΔH_{mix} наближається до нуля або має

незначне негативне значення, що свідчить про можливість утворення однофазної структури.

Окрім термодинамічних чинників, важливе значення мікроструктурна стабільність. Високоентропійні системи часто повільне зростання зерен і менше схильні до фазового розділення. Це пояснюється тим, що присутність кількох різних елементів ускладнює дифузію, особливо в умовах обмеженої температури або короткого часу спікання. Саме тому багато НЕ-керамік мають дрібнозернисту структуру навіть після високотемпературної обробки.

У своїй роботі Zhang et al. (2014) [2] також наголошують на важливості врахування енергетичних бар'єрів між фазами. Високоентропійна система, навіть якщо вона енергетично не є найстабільнішою, може бути кінетично захищеною від переходу до багатофазного стану через високі бар'єри між енергетичними мінімумами. Це дозволяє зберігати однофазну структуру навіть при помірних відхиленнях у складі.

Отже, стабільність високоентропійних керамік визначається не лише їх пропією, а й поєднанням кількох факторів — хімічних, структурних : інетичних. Розуміння цих чинників є важливим для точного прогнозуванн складу матеріалу та умов його синтезу. У випадку диборидів перехідних металів, більшість досліджень підтверджують, що за правильного підбору елементів можливо досягти стабільного твердого розчину навіть у складних багатокомпонентних системах.

1.5. Методи синтезу та мікроструктурна інженерія високоентропійних диборидів

Синтез високоентропійних керамік, особливо боридів перехідних металів, є складним процесом, що потребує точного контролю температури, часу та складу.

Через низьку дифузійну здатність у кераміках і високу температуру плавлення компонентів класичні методи ущільнення, такі як звичайне гаряче пресування, часто не забезпечують достатньої щільності або однорідності.

Одним з перших підходів, які використовувалися для отримання НЕ-MeB₂, було змішування готових бінарних диборидів металів (MeB₂), з подальшим

тривалим механохімічним синтезом і гарячим пресуванням при температурах до 2000 °C. Цей метод було запропоновано, зокрема, у роботі Gild et al. (2016) [4]

Хоча він дозволяв отримати високоентропійні фази, проблема залишкової пористості залишалась: щільність складала лише ~92-93%.

З метою покращення ступеню ущільнення було впроваджено іскрово-плазмове спікання (Spark Plasma Sintering, SPS), яке дозволяє швидко нагрівати зразок та прикладати механічний тиск. У роботах Gu et al. [5] та Castle et al. [6] показано, що SPS дозволяє досягати щільності понад 95% за коротший час спікання. Такий метод знижує ризик росту зерен та зберігає дрібнозернисту структуру, що позитивно впливає на механічні властивості матеріалів.

Іншим методом є борокарботермальне відновлення (BCTR), який передбачає взаємодію оксидів металів з вуглецем і бором для утворення боридів. Цей підхід дозволяє синтезувати MeB з доступних оксидів, але процес потребує високої температури і точного контролю атмосфери, щоб уникнути утворення залишкових фаз.

Однією з найбільш перспективних технологій вважається реакційне гаряче пресування (Reactive Hot Pressing, RHP). Цей метод базується на тому, що компоненти (зокрема MeC і B₄C) реагують між собою безпосередньо під час процесу спікання, утворюючи потрібну фазу MeB₂ in situ. RHP дозволяє досягти щільності 97-98% за 5-10 хвилин при високій температурі. При цьому в матеріалі. При цьому в матеріалі формуються дрібні включення графіту, які можуть слугувати для гасіння тріщин або підвищення термостійкості.

Крім вибору методу спікання, важливу роль відіграє також мікроструктурна інженерія. Розмір початкових частинок, час механохімічна обробка, склад суміші та температура спікання — усе це впливає на кінцеву структуру. Наприклад, надмірна механохімічна обробка може призвести до забруднення матеріалу, а занадто висока температура — до росту зерен. Успішна інженерія мікроструктури, яка враховує всі ці особливості, дозволяє отримати матеріали з рівномірним розподілом фаз, дрібним зерном і мінімальною пористістю, що вкрай важливо для стабільності та довговічності високоентропійних керамік.

1.6. Складності, що виникають синтезі високоентропійних диборидів

Хоча високоентропійні дибориди мають багато переваг, їх синтез і обробка супроводжуються певними труднощами. Однією з найпоширеніших проблем є залишкова пористість. Через високі температури плавлення та низьку дифузію в кераміках, навіть після спікання матеріал може залишатися недостатньо ущільненим. Це знижує механічну міцність і може негативно впливати на термічну стабільність. У роботі Nisar et al. (2020) [11] підкреслюється, що більшість HE-керамік, особливо ті, які отримані без спеціального активного ущільнення, мають щільність нижчу за 95%.

Друга проблема — фазова неоднорідність і розшарування. Попри те, що теорія передбачає утворення однофазної структури, практиці часто утворюються додаткові фази. Це пов'язано з тим, що не всі елементи мають однакову спорідненість до бору або однакову швидкість дифузії. Наприклад, Ta і Nb можуть швидше формувати стійкі бориди, тоді як інші елементи залишаються у вигляді окремих включень або утворюють кубічні домішки. Lin et al. (2022) [10] зазначають, що навіть при використанні SPS або RHP певна кількість фазового розділення зберігається, особливо при великих об'ємах.

Ще один важливий виклик — забруднення киснем або вуглецем. Оскільки синтез часто проводиться при дуже високих температурах, навіть невелика кількість кисню в атмосфері або в сировині може призвести до утворення оксидних включень. Це ускладнює контроль фази і може викликати локальне руйнування при термоцикуванні. У методах BCTR, наприклад, ця проблема є особливо актуальною, адже використання оксидів як сировини автоматично підвищує ризик залишкових продуктів реакції.

З іншого боку, деякі включення можуть бути корисними для зміцнення структури. Відомо, що дрібнодисперсні графітові або борвмісні фази можуть виступати в ролі "м'яких" бар'єрів, які запобігають поширенню тріщин. Такий підхід, що передбачає зміцнення через контрольовану неоднорідність, набуває дедалі більшої популярності. Lin et al. (2022) [10] демонструють, що навіть у HE-

MeB₂ невелика кількість вторинної фази може збільшити тріщиностійкість без суттєвого зниження твердості.

Окремо варто згадати і про анізотропію теплового розширення, яку спостерігали Monteverde et al. (2023) [9]. Високоентропійні фази мають складну комбінацію атомів у підґратках, що призводить до неоднорідного термічного розширення по різних кристалографічних напрямках. Це може спричинити внутрішні напруження під час швидкого нагрівання або охолодження, особливо у великих деталях чи покриттях.

Загалом, попри високий потенціал HE-диборидів, залишається ряд питань, які потрібно враховувати під час синтезу. Контроль пористості, уникнення фазового розшарування, керування мікроструктурою та робота з кисневими домішками - усе це є частиною сучасної мікроструктурної інженерії, без якої неможливо забезпечити стабільні та надійні властивості матеріалу.

1.7. Завдання досліджень

Проведений літературний огляд вказує, що високоентропійні дибориди перехідних металів поєднують в собі просту структуру, стабільність, механічну міцність та термостійкість, хоча їх синтез і супроводжується певними труднощами. Враховуючи перспективність практичного використання NEMs типу HE-MeB₂, в роботі було заплановано:

1. Провести реакційний синтез багатокомпонентних фаз HE-MeB₂, використовуючи в якості вихідних компонентів карбіди MeC (де Me-перехідні метали Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) та борід B₄C.
2. Вивчити мікроструктуру виготовлених композитів за допомогою оптичної мікроскопії визначити ступінь однорідності фаз, наявність вторинних фаз, включень, дефектів та оцінити якість ущільнення матеріалів.
3. Провести рентгенофазовий аналіз отриманих зразків

4. Оцінити вплив елементного складу на формування фаз та стабільність структури, порівнюючи результати для трьох синтезованих зразків: зразок 0110 (без Ta і V), зразок 0101 (з Ta) і зразок 2101 (з Ta і V).

Ці завдання дозволяють комплексно дослідити синтез HE-MeB₂ на основі карбідів перехідних металів, а також оцінити додавання Ta і V для формування стабільних композитів з бажаними фізико-механічними властивостями.

Розділ 2. Метод рентгенофазового аналізу

Отримання дифрактограм та їх первинна обробка. Дифрактограми зразків спечених композитів були одержані на рентгенівському апараті SmartLab у мідному фільтрованому випромінюванні в інтервалі кутів $2\theta = (9-110^\circ)$ з кроком сканування $0,001^\circ$ та часом експозиції в кожній точці 2 с. Первинну обробку дифракційних даних (визначення положення центру ваги Ka_1 піку та його інтегральної інтенсивності) виконували за методом повнопрофільного аналізу з використанням програми, яка передбачає інтерполяцію експериментальних дифракційних максимумів математичними кривими функції Лоренца, саме за якими і визначаються положення центрів ваги піків, їх інтегральні інтенсивності та напівширини. Завдяки коректній математичній обробці експериментального профілю дифракційного відбиття (фрагменту дифрактограми), положення центрів ваги піків визначаються з похибкою $\pm(0,001 - 0,005^\circ)$, а інтегральні інтенсивності – з похибкою $\pm(5 - 15\%)$.

Якісний рентгенівський фазовий аналіз проводили за програмою, з включеними до неї на програмному рівні двома базами еталонних дифрактограм: стандартної бази PDF-2 та створеної нами бази еталонних дифрактограм інтерметалідів, боридів, карбідів, оксидів, тощо. У програмі проведення якісного фазового аналізу передбачена можливість *графічного співставлення* експериментальної дифракційної картини досліджуваного зразка з дифрактограмою еталону, *аналітичного співставлення міжплощинних відстаней* зразка та еталону. Періоди кристалічної ґратки кожної фазової складової, для якої проводиться ідентифікація, уточнюються за методом найменших квадратів. Похибка юстування робочої поверхні зразка на дифрактометрі також уточнюється аналітично. Відносна похибка визначення періодів кристалічної решітки фазових складових при цьому не перевищує 0,03%.

Використання значень інтенсивностей дифракційних відбиттів еталонів дозволяє графічно та аналітично “вилучати” з експериментальних дифрактограм зразків дифракційні піки кожної проідентифікованої фазової складової, що в

результаті дає змогу отримувати спектр-залишок. Критерієм коректності проведення фазового аналізу є фоновий спектр-залишок, на якому (в межах похибки) інтенсивність можливих дифракційних відбиттів зливається з рівнем фону

Кількісний фазовий аналіз. Метод визначення кількісного вмісту фаз в суміші (до шести фазових складових з відомою кристалічною структурою) базується на математичному алгоритмі його уточнення одночасно з такими параметрами кристалічної структури кожної з ідентифікованих фаз як: координатними параметрами, коефіцієнтами заповнення атомами відповідних правильних систем точок, температурними та текстурними параметрами.

Якщо текстура в зразку незначна, середній розмір частинок малий (до $1\ \mu$), або значення лінійних коефіцієнтів близькі ($\bar{\mu} - \mu \approx 0$), то похибка визначення кількісного вмісту фазових складових не перевищує 2 %. При порушенні хоча б однієї з вказаних умов, дуже суттєвим стає коректне визначення розмірів зерен в фазових складових (методами оптичної або растрової мікроскопії, тощо). Деякі проблеми пов'язані також з коректним врахуванням текстури, що може привести до збільшення похибки визначення кількісного вмісту фаз (до 6%).

Визначення і уточнення кристалічної структури. В разі необхідності виконується уточнення кристалічних структур фаз за відомими структурними моделями (уточнення координатних параметрів, ступенів заповнення атомами відповідних правильних систем точок, визначення теплових та текстурних параметрів), а також побудова методом проб та похибок нових структурних моделей. Коректність проведених розрахунків контролюється за значенням брегівського фактору розбіжності R_B .

Визначення переважної орієнтації (текстури) в компактних зразках. Часто буває, що деякі фазові складові в процесі виготовлення композитів текстуруються. Під визначенням текстури в зразку (композиті, покритті) зазвичай розуміють дослідження статистичного розподілу індивідуальних кристалів за їх орієнтацією. Проте усі поширені експериментальні методи визначення текстури трудомісткі і потребують спеціального дифрактометричного обладнання

(текстурних приставок). Реалізовано експресний метод визначення текстури в зразку, який в процесі зйомки обертається у власній площині. При цьому в формулу для інтенсивності відбиття hkl вводиться ще один множник - текстурний, який спотворює *сферу* розподілу ймовірностей орієнтації кристалітів в *еліпс* з ексцентриситетом t більшим або меншим за 1:

$$T = [1 + (\tau^2 - 1) \cos^2 \varphi_{hkl}]^{-1/2},$$

де T – параметр текстури; φ_{hkl} — кут між вектором вузла оберненої ґратки $\vec{H}_{hkl}$ та деяким виділеним напрямком (віссю текстури).

Визначення параметрів реальної структури (мікронапруг другого роду, розмірів блоків когерентного розсіювання, густини дислокацій) окремих фазових складових зразка композита проводиться за двома відомими методами, а саме:

- а) за методом апроксимації (якщо експериментально є можливість зафіксувати відбиття різних порядків від однієї і тої ж площини зразка, що досліджується);
- б) за методом гармонічного аналізу (якщо експериментально від тої чи іншої площини фіксується лише одне відбиття).

Підбір якісних еталонів (ненапружених крупнокристалічних матеріалів), ширини вхідних та вихідних щілин на рентгенівській трубці та детекторі, використання математичних методик згладжування експериментальних піків (метод сплайнів) дозволяють коректно виділяти фізичне уширення дифракційних піків від досліджуваних зразків і за відомими математичними алгоритмами визначати параметри їх реальної структури.

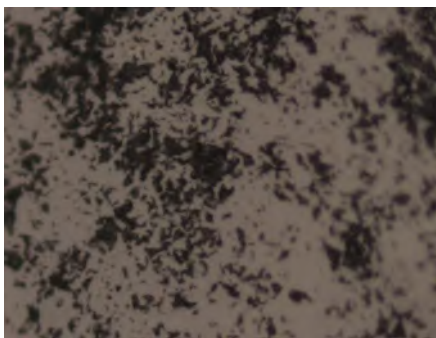
Розділ 3. Дослідження продуктів синтезу високоентропійних диборидних керамічних композитів

3.1. Результати оптичної мікроскопії високоентропійних боридних керамічних композитів

Для оцінки однорідності та фазового складу синтезованих високоентропійних боридних керамічних композитів досліджували мікроструктуру за допомогою оптичного мікроскопа Olympus BX41 при збільшеннях 10× та 100×.

Спостереження проводили як на полірований, так і на зворотній стороні кожного зразка. Візуальний огляд дозволив визначити ступінь однорідності, наявність фазових неоднорідностей, характер зернистої структури. Результати аналізу представлені нижче для кожного зразка окремо.

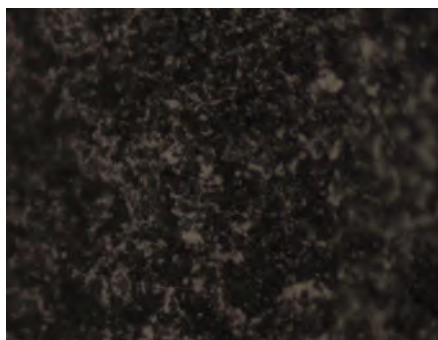
Зразок 0110



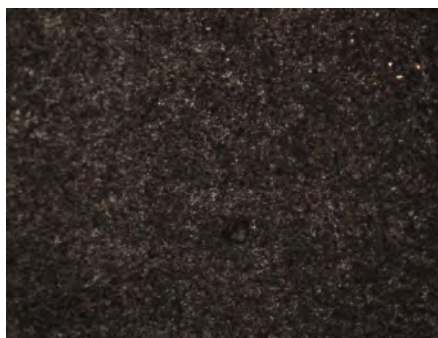
Відполірована сторона зі збільшенням 100х



Відполірована сторона зі збільшенням 10х



Темна сторона зі збільшенням 100х

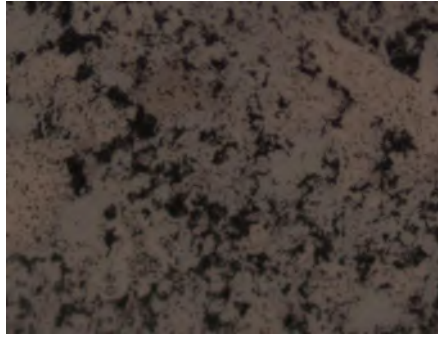


Темна сторона зі збільшенням 10х

Склад: $\text{TiC} + \text{ZrC} + \text{HfC} + \text{NbC} + \text{V}_4\text{C}$

Мікроструктурний аналіз:

При збільшеннях 10× та 100× на полірованій і зворотній поверхнях зразка 0110 спостерігалася однорідна дрібнозерниста структура без видимих ознак фазового розшарування. Поверхня характеризується щільною упаковкою, наявністю тонких зерен розміром приблизно 1–3 мкм, слабо вираженими межами зерен і практично повною відсутністю пористості. Жодних включень чи домішок, що могли б свідчити про сегрегацію фаз, виявлено не було. Така мікроструктура є типовою для однофазного твердого розчину, стабілізованого конфігураційною ентропією, і повністю узгоджується з результатами рентгенофазового аналізу, що підтверджує високу якість синтезу та ефективність реакційного гарячого пресування.

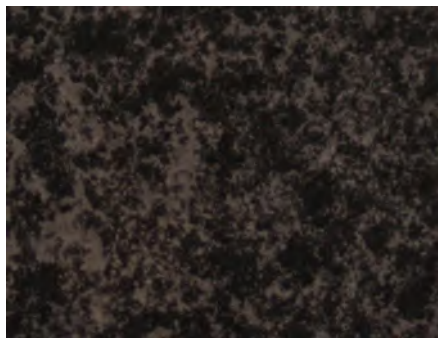


Зразок 0101

Відполірована сторона зі збільшенням 100х



Відполірована сторона зі збільшенням 10х



Темна сторона зі збільшенням 100х

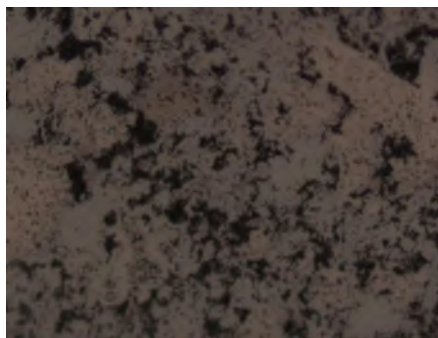


Темна сторона зі збільшенням 10х

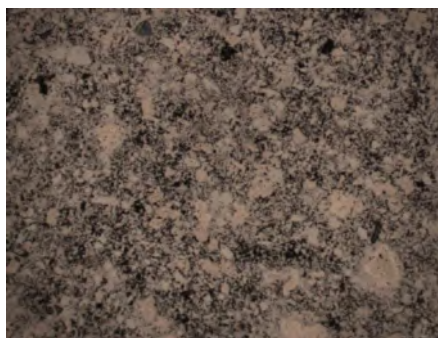
Склад: $\text{TiC} + \text{ZrC} + \text{HfC} + \text{NbC} + \text{TaC} + \text{B}_4\text{C}$

При мікроструктурному аналізі зразка 0101 було встановлено, що структура візуально однорідна, проте при збільшенні 100× на полірований та зворотній поверхнях простежуються легкі варіації контрасту між зернами. У деяких ділянках виявляються світліші області та чіткіше окреслені межі зерен, що, ймовірно, є наслідком локальних напружень у кристалічній решітці або анізотропії орієнтації зерен. Включення та сторонні фази не зафіксовані, однак загальна щільність структури дещо нижча, ніж у зразка 0110, що може вказувати на локальні мікродеформації, пов'язані, зокрема, з наявністю танталу в складі.

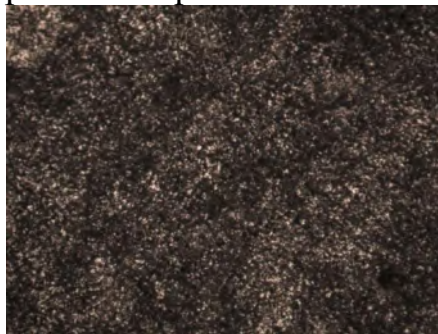
Зразок 2101



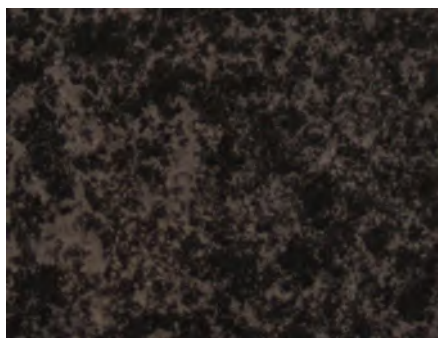
Відполірована сторона зі збільшенням 100х



Відполірована сторона зі збільшенням 10х



Темна сторона зі збільшенням 100х



Темна сторона зі збільшенням 10х

Склад: $\text{TiC} + \text{ZrC} + \text{HfC} + \text{VC} + \text{NbC} + \text{TaC} + \text{B}_4\text{C}$

Мікроструктура зразка 2101 чітко демонструє багатофазну структуру, що підтверджується усіма зображеннями з оптичного мікроскопа. При збільшенні 10× видно області з контрастною зернистістю, що свідчить про наявність кількох фаз. При збільшенні 100× спостерігаються яскраві, нерегулярні включення, ймовірно відповідні вторинним фазам, таким як карбіди або графіт. Відзначається значна варіація розмірів зерен, а в деяких ділянках видно ізольовані скупчення, що вказує на неповне змішування або сегрегацію фаз після реакції. Ці особливості підтверджують результати рентгенівського аналізу. Імовірно, ванадій порушив формування стабільного твердого розчину з однією фазою. Внаслідок цього отриманий композит має багатофазну структуру та нижчу структурну стабільність, що може обмежувати його застосування в екстремальних умовах.

Зразок	Склад	Мікроструктура	Число фаз	Однорідність	
0110	Ti, Zr, Hf, Nb	Дрібнозернистий, щільний	1	Висока	Стабільна однофазна структура
0101	Ti, Zr, Hf, Nb, Ta	Майже однорідний, з локальними напругами	1	Помірна	Мікродеформації за рахунок Ta

Зразок	Склад	Мікроструктура	Число фаз	Однорідність	
2101	Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta	Виразно неоднорідний	≥ 2	Низька	Поділ фаз за рахунок V

Порівняльний аналіз трьох зразків виявив суттєві відмінності у ступені фазової однорідності. Зразок 0110 продемонстрував найбільш однорідну мікроструктуру, характерну для однофазного твердого розчину, що свідчить про ефективне змішування компонентів під час синтезу. Він є найбільш перспективним для використання в умовах високих навантажень і температур через високу структурну стабільність.

Натомість зразок 2101 має виражену багатофазну структуру з сегрегацією і вкрапленнями, що значно знижує його однорідність та стабільність. Це, ймовірно, є наслідком негативного впливу ванадію на утворення однорідної фази.

Зразок 0101 займає проміжне положення: структура не настільки однорідна, як у 0110, але і не така дестабілізована, як у 2101. У ньому наявні вторинні включення, але розподілені вони більш рівномірно, що дозволяє говорити про часткову

3.2. Результати рентгенівського дослідження високоентропійних боридних керамічних композитів

Особливості синтез композитів на основі Ti, Zr, Hf, Nb, Ta

Перша серія зразків високоентропійних боридних керамічних композитів отримана реакційним спіканням порошків карбідів перехідних металів TiC, ZrC, HfC, NbC, TaC та бориду B₄C. Конкретніше, зразок, маркований як 0110, отримано за участю чотирьох карбідів TiC, ZrC, HfC, NbC, в той час як при синтезі зразку 0101 були задіяні усі п'ять карбідів TiC, ZrC, HfC, NbC та TaC. З метою контролю однорідності отриманого матеріалу продукти синтезу досліджувалися з обох сторін.

Зразок 0110 як результат реакційного спікання карбідів TiC, ZrC, HfC та NbC з B₄C. Рисунок 1 містить записані в повному кутовому інтервалі кутів дифрактограми даного зразка, які були отримані від його верхньої полірованої поверхні (зразок 0110p) та з його оберненого боку (зразок 0110b). Збільшені фрагменти зазначених дифрактограм наведені на Рис. 2.

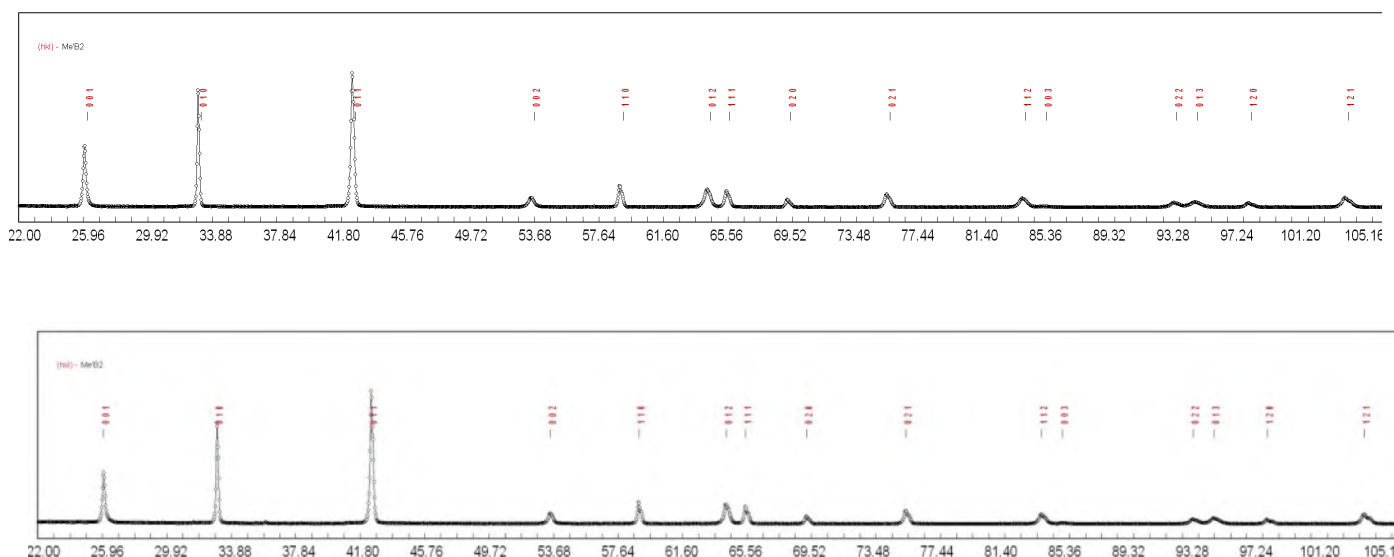


Рис. 1. Дифрактограми зразку 0110 (композит на основі Ti, Zr, Hf, Nb), отримані від його верхньої полірованої поверхні та з його оберненого боку. Випромінювання CuK α

Візуальне співставлення отриманих дифрактограм (Рис. 1) показує їх повний збіг, що безперечно свідчить про гомогенність синтезованого композиту: Найбільш чітко це видно при співставленні фрагментів дифрактограм цього зразку (Рис. 2). В подальшому в роботі будуть подані саме фрагменти дифрактограм вивчених зразків.

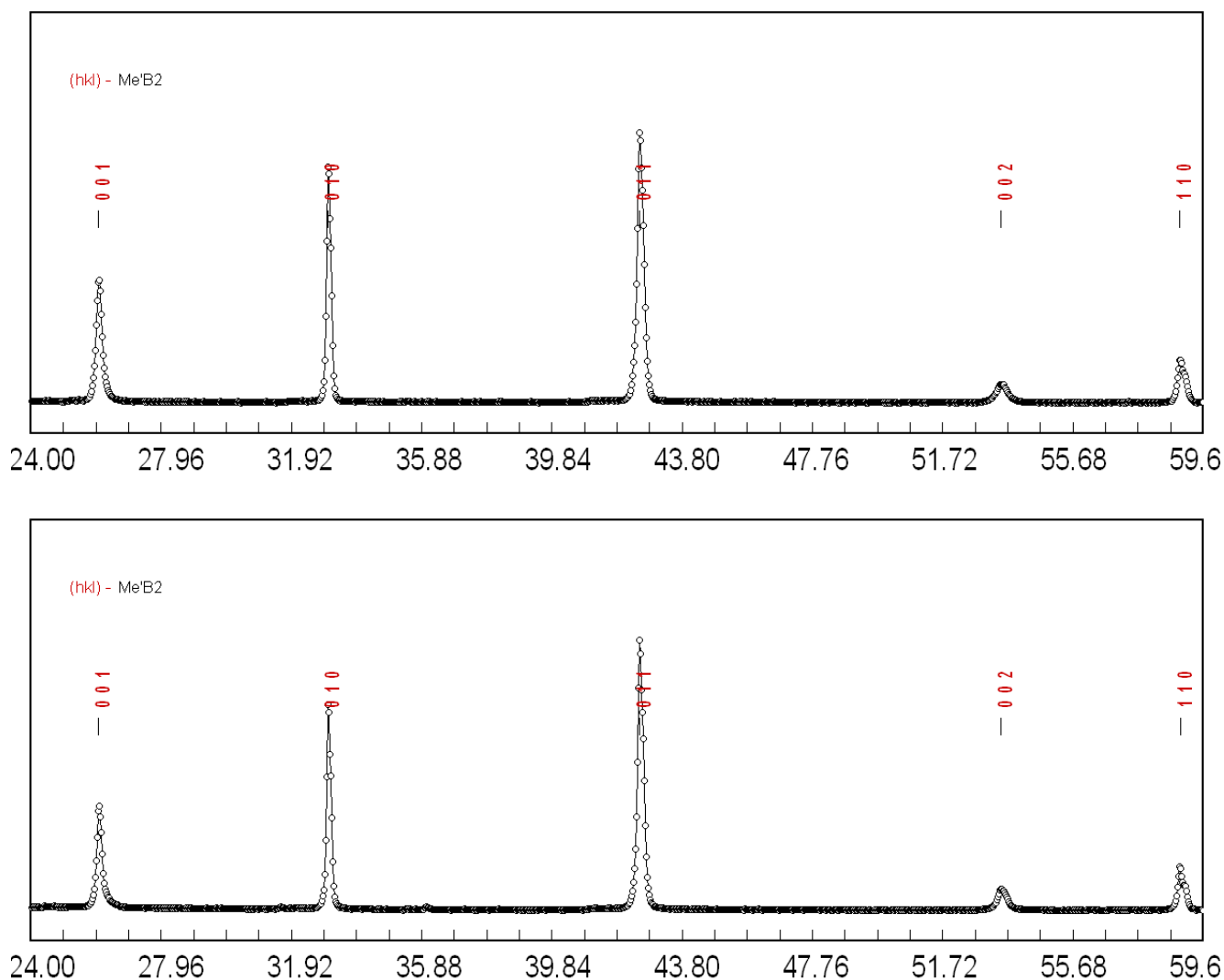


Рис. 2. Фрагменти дифрактограм зразку 0110 (композит на основі Ti, Zr, Hf, Nb), отримані від його верхньої полірованої поверхні та з його оберненого боку. Випромінювання $\text{CuK}\alpha$

Дані оптичної мікроскопії свідчать, що композит 0110 є однофазним. За характером розташування основних відбиттів та їх інтенсивностей отримані дифрактограми зразку 0110 дуже схожі на дифрактограми боридів TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 та NbB_2 , проте суттєве відрізняються від них за кутовими положеннями піків. Виходячи з припущення належності кристалічної структури синтезованої багатокомпонентної сполуки до типу AlB_2 (гексагональна сингонія), дифрактограми зразку 0110 з використанням спеціальної програми було проіндексовано. З урахуванням отриманих при цьому даних проведено фазовий аналіз, який вказує на однофазність отриманого композиту (Таблиця 1). При

цьому, параметри кристалічної ґратки бориду $\text{Me}'\text{B}_2$, що утворився в результаті синтезу, уточнені за методом найменших квадратів.

Таблиця 1¹⁾. Результати фазового аналізу обох сторін зразка 0110 (0110P polish та 0110B back)

Випромінювання: Cu.

Кутова поправка: $.000 + .196 = .196$

I експ.	2Teta експ.	d експ.	Фазовий склад 0110P				
			Me'B2				
			I	dрозр.	h	k	l
43.0	26.015	3.3970	47.5	3.3982	0	0	1
57.5	33.065	2.6913	86.1	2.6916	0	1	0
100.0	42.626	2.1100	100.0	2.1099	0	1	1
9.9	53.712	1.6993	8.9	1.6991	0	0	2
18.7	59.235	1.5539	17.8	1.5540	1	1	0
23.4	64.633	1.4369	20.8	1.4368	0	1	2
17.1	65.856	1.4133	17.8	1.4133	1	1	1
7.4	69.632	1.3458	7.9	1.3458	0	2	0
15.7	75.793	1.2513	13.9	1.2513	0	2	1
15.7	84.196	1.1468	10.9	1.1467	1	1	2
1.5	85.504	1.1326	2.0	1.1327	0	0	3
9.4	93.606	1.0549	5.9	1.0550	0	2	2
11.9	94.880	1.0441	6.9	1.0440	0	1	3
6.6	98.225	1.0174	5.9	1.0173	1	2	0
17.7	104.234	.9746	10.9	.9746	1	2	1

Фазовий склад: (100%) Me'B2 + (

% - за відношенням інтенсивностей відбиттів

Періоди решітки (А) Me'B2 (P6/mmm): $a = 3.1080(2)$, $b = 3.1080(2)$, $c = 3.3982(2)$

Випромінювання: Cu.

Кутова поправка: $.000 + .189 = .189$

I експ.	2Teta експ.	d експ.	Фазовий склад 0110B				
			Me'B2				
			I	dрозр.	h	k	l
35.2	26.026	3.3965	47.5	3.3982	0	0	1
55.0	33.066	2.6918	86.1	2.6919	0	1	0
100.0	42.631	2.1101	100.0	2.1101	0	1	1
12.9	53.727	1.6991	8.9	1.6991	0	0	2
18.0	59.228	1.5542	17.8	1.5542	1	1	0
24.8	64.643	1.4369	20.8	1.4368	0	1	2
17.6	65.858	1.4134	17.8	1.4134	1	1	1
7.6	69.631	1.3459	7.9	1.3459	0	2	0
16.3	75.789	1.2514	13.9	1.2514	0	2	1
15.8	84.202	1.1468	10.9	1.1468	1	1	2
1.6	85.495	1.1328	2.0	1.1327	0	0	3
9.4	93.608	1.0549	5.9	1.0550	0	2	2
12.8	94.890	1.0441	6.9	1.0441	0	1	3
6.9	98.217	1.0175	5.9	1.0174	1	2	0
18.1	104.230	.9747	10.9	.9747	1	2	1

Фазовий склад: (100%) Me'B2 + (

% - за відношенням інтенсивностей відбиттів

Періоди решітки (А) Me'B2 (P6/mmm): $a = 3.1083(1)$, $b = 3.1083(1)$, $c = 3.3982(2)$

1) Тут і далі наведені оригінальні протоколи проведення фазового аналізу за відповідною програмою. Значення параметрів ґраток приведені в ангстремах.

З отриманих експериментальних результатів (Таблиця 1) видно, що єдиною фазою в даному композиті є твердий розчин зі структурою типу AlB_2 , що утворюється при реакційній взаємодії карбідів TiC, ZrC, HfC та NbC з боридом B_4C . Параметри ґратки фази $Me'B_2$ складають $a = 0,31082(1)$ нм, $c = 0,33982(2)$ нм, а ймовірний склад цього твердого розчину є $(Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Nb_{0,25})(B,C)_2$.

Вивчення параметрів реальної структури (значень розмірів кристалітів та мікродеформацій кристалічної ґратки) спеченого зразка 0101 проведено методом апроксимації за відбиттями (011) та (022) його дифрактограм з використанням недеформованого компакта TiB_2 в якості еталону. Отримані при цьому результати наведені нижче (Таблиця 3).

Зразок 0101 як результат реакційного спікання карбідів TiC, ZrC, HfC, NbC та TaC з B_4C . Фрагменти дифрактограм даного зразка, які були отримані від його верхньої полірованої поверхні (зразок 0101p) та з його оберненого боку (зразок 0101b) представлено на Рис. 3.

Аналогічно попередньому зразку, виходячи з даних оптичної мікроскопії та припущення належності кристалічної структури синтезованої сполуки до типу AlB_2 , дифрактограми зразку 0101 було проіндексовано з визначенням параметрів кристалічної ґратки бориду MeB_2 , що утворився в результаті реакційного синтезу. Результати проведеного фазового аналізу підтверджують однофазність отриманого композиту (Таблиця 2).

Уточнені методом найменших квадратів параметри кристалічної ґратки фази MeB_2 складають $a = 0,30987(2)$ нм, $c = 0,33660(2)$ нм та суттєво відрізняється від тих, що було визначено для карбіду $Me'B_2$ в зразку 0110. Ймовірний склад твердого розчину MeB_2 є $(Ti_{0,20}Zr_{0,20}Hf_{0,20}Nb_{0,20}Ta_{0,20})(B,C)_2$.

При співставленні дифрактограм (Рис. 3) навіть візуально можна бачити, що фаза MeB_2 на різних сторонах зразку 0101 деформована по різному. Це підтверджують результати аналітичних розрахунків параметрів реальної структури зразку 0101 (значень розмірів його кристалітів та мікродеформацій кристалічної ґратки), які проведено методом апроксимації за відбиттями (011) та

(022) дифрактограм з використанням недеформованого компакта TiB_2 в якості еталону (Таблиця 3).

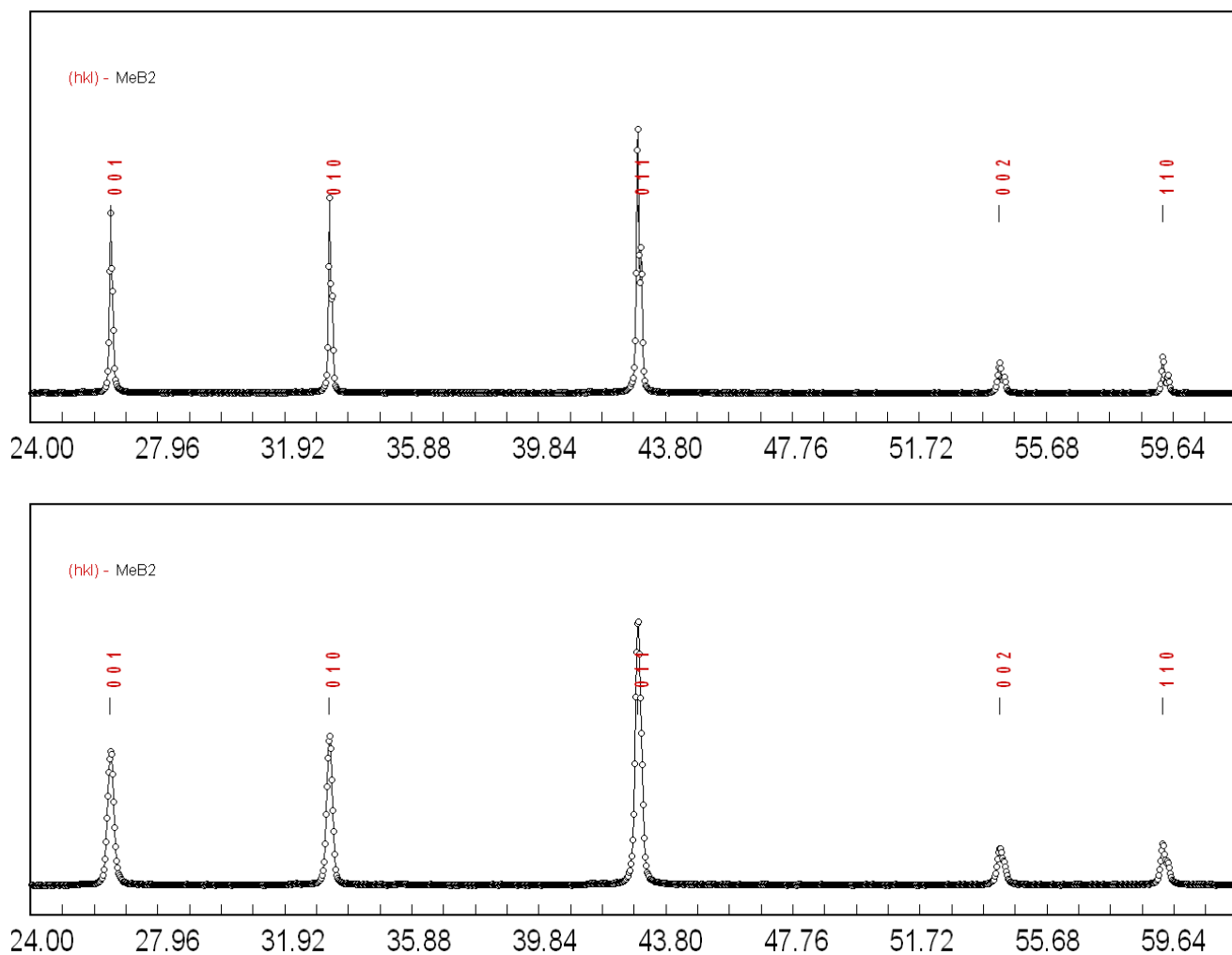


Рис. 3. Фрагменти дифрактограм зразку 0101 (композит на основі Ti, Zr, Hf, Nb, Ta), отримані від його верхньої полірованої поверхні та з його оберненого боку. Випромінювання $\text{CuK}\alpha$

Таблиця 2. Результати фазового аналізу обох сторін зразка 0101 (0101P polish та 0101B back)

Випромінювання: Cu.

Кутова поправка: $.000 + .005 = .005$

I експ.	2Teta експ.	d експ.	Фазовий склад 0101P				
			MeB2				
			I	dрозр.	h	k	l
55.1	26.453	3.3658	22.8	3.3662	0	0	1
57.9	33.355	2.6836	60.4	2.6835	0	1	0
100.0	43.065	2.0984	100.0	2.0983	0	1	1
15.1	54.470	1.6830	8.9	1.6831	0	0	2
15.7	59.620	1.5493	18.8	1.5493	1	1	0
28.8	65.389	1.4259	10.9	1.4259	0	1	2
17.1	66.354	1.4075	7.9	1.4074	1	1	1
7.2	70.065	1.3417	5.0	1.3417	0	2	0
14.8	76.332	1.2464	11.9	1.2464	0	2	1
15.3	85.014	1.1399	9.9	1.1399	1	1	2
2.4	86.698	1.1220	1.0	1.1221	0	0	3
9.8	94.462	1.0492	4.0	1.0492	0	2	2
15.8	96.150	1.0352	5.9	1.0352	0	1	3
6.9	98.826	1.0142	3.0	1.0143	1	2	0
18.2	104.957	.9711	9.9	.9711	1	2	1

Фазовий склад: (100%) MeB2 + (
% - за відношенням інтенсивностей відбиттів

Періоди решітки (A) MeB2 (P6/mmm): a = 3.0986(1), b = 3.0986(1), c = 3.3662(1)

Випромінювання: Cu.

Кутова поправка: $.031 + .000 = .031$

I експ.	2Teta експ.	d експ.	Фазовий склад 0101B				
			MeB2				
			I	dрозр.	h	k	l
53.5	26.437	3.3646	22.8	3.3659	0	0	1
52.9	33.322	2.6841	60.4	2.6837	0	1	0
100.0	43.040	2.0983	100.0	2.0984	0	1	1
16.3	54.447	1.6829	8.9	1.6829	0	0	2
16.1	59.583	1.5496	18.8	1.5495	1	1	0
28.8	65.368	1.4258	10.9	1.4258	0	1	2
16.8	66.325	1.4075	7.9	1.4075	1	1	1
7.5	70.027	1.3419	5.0	1.3419	0	2	0
16.3	76.302	1.2465	11.9	1.2465	0	2	1
18.3	84.996	1.1398	9.9	1.1399	1	1	2
2.6	86.675	1.1220	1.0	1.1220	0	0	3
10.5	94.442	1.0492	4.0	1.0492	0	2	2
16.6	96.131	1.0352	5.9	1.0351	0	1	3
6.6	98.783	1.0144	3.0	1.0144	1	2	0
17.9	104.917	.9712	9.9	.9712	1	2	1

Фазовий склад: (100%) MeB2 + (
% - за відношенням інтенсивностей відбиттів

Періоди решітки (A) MeB2 (P6/mmm): a = 3.0989(1), b = 3.0989(1), c = 3.3659(1)

Узагальнення результатів щодо синтезованих твердих розчинів MeB_2 за участю Ti, Zr, Hf, Nb та Ta

Отримані експериментальні дані щодо фазового складу, параметрів кристалічної та реальної структури поліборидів, синтезованих в результаті реакційного синтезу, зведені в Таблиці 3.

Таблиця 3. Фазовий склад, параметри кристалічної та реальної структури синтезованих поліборидів

Маркер зразка	Фазовий склад	Параметри ґратки, нм		с/а	Параметри реальної структури	
		<i>a</i>	<i>c</i>		Розмір кристалітів, нм	Мікродеформація ґратки, %
Поліборид Ме'В ₂ складу (Ti _{0,25} Zr _{0,25} Hf _{0,25} Nb _{0,25})(В,С) ₂ .						
0110Р	Ме'В ₂	0,31080(2)	0,33982(2)	1,093	34(3)	0,081(4)
0110В	Ме'В ₂	0,31083(1)	0,33982(2)	1,093	36(3)	0,047(4)
Поліборид МеВ ₂ складу (Ti _{0,20} Zr _{0,20} Hf _{0,20} Nb _{0,20} Ta _{0,20})(В,С) ₂ .						
0101Р	МеВ ₂	0,30986(1)	0,33662(1)	1,086	34(3)	0,016(3)
0101В	МеВ ₂	0,30989(1)	0,33659(1)	1,086	37(4)	0,000(3)

Наведені в Таблиці 3 дані свідчать, що параметри кристалічної ґратки синтезованих поліборидів $\text{Me}'\text{B}_2$ та MeB_2 , як і очікувалося, залежать від їх елементного складу. Проте значення розмірів кристалітів для обох досліджених зразків однакові. Вочевидь також, що режим реакційного спікання впливає на мікродеформацію кристалічної ґратки фаз, а саме, верхня сторона кожного зразка деформована сильніше, ніж його нижня сторона (Таблиця 3).

Кристалічну структуру синтезованого п'яти компонентного твердого розчину MeB_2 зображено на Рис. 4. Добре видно, що атоми металів (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) статистично розміщуються по вершинах гексагональної призми, в той час як атоми неметалу (бору з вуглецем) формують гексагональні сітки всередині цієї призми.

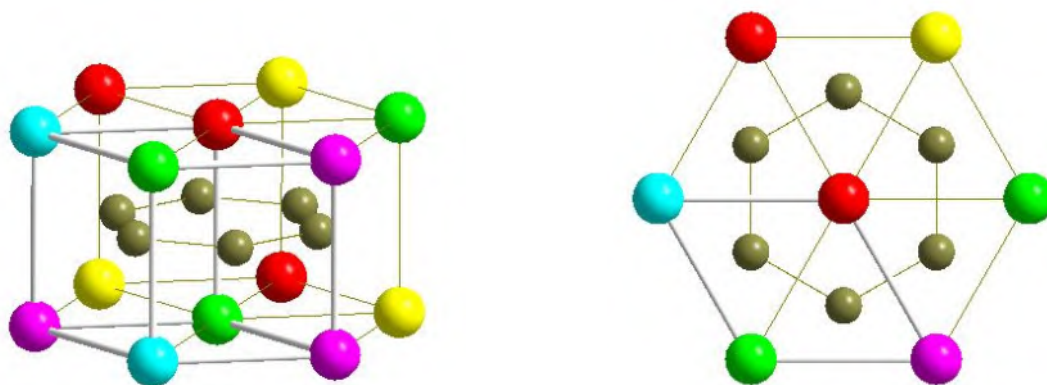


Рис. 4. Кристалічна структура синтезованого багатокомпонентного твердого розчину $(\text{Ti}_{0,20}\text{Zr}_{0,20}\text{Hf}_{0,20}\text{Nb}_{0,20}\text{Ta}_{0,20})(\text{B,C})_2$ та його проекція на площину XY. Атоми бору / вуглецю – болотного кольору, атоми металів – різнокольорові.

Використовуючи наявні літературні дані щодо подвійних боридів титану, цирконію, гафнію, ніобію та танталу, були розраховані середні значення параметрів ґраток для гіпотетичних твердих розчинів, які були порівняні з експериментально отриманими значенням для синтезованих твердих розчинів $\text{Me}'\text{B}_2$ та MeB_2 (Таблиця 4).

Таблиця 4. Розраховані та експериментальні значення параметрів кристалічних ґраток твердих розчинів за участю Ti, Zr, Hf, Nb та Ta

Подвійний борид			Me'B ₂ Зразок 110: Ti,Zr,Hf,Nb		MeB ₂ Зразок 101: Ti,Zr,Hf,Nb,Ta	
Me	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
TiB ₂	3,030	3,230	Cp.: 3,110 110B: 3,108 110P: 3,108	Cp. ¹⁾ : 3,382 110B: 3,398 110P: 3,398	Cp.: 3,102 101B: 3,099 101P: 3,099	Cp.: 3,361 101B: 3,365 101P: 3,366
ZrB ₂	3,169	3,530				
HfB ₂	3,139	3,473				
NbB ₂	3,100	3,297				
TaB ₂	3,076	3,275	-	-		

¹⁾ Ср. – середнє значення гіпотетичного твердого розчину, що розраховане з використанням літературних даних по подвійних боридах.

З наведених в Таблиці 4 даних видно, що передбачені (середні) значення параметрів кристалічних ґраток твердих розчинів на основі боридів титану, цирконію, гафнію, ніобію та танталу дуже добре корелюють з експериментальними значеннями параметрів кристалічних ґраток синтезованих фаз. Більше того, зазначені фази $\text{Me}'\text{B}_2$ та MeB_2 в синтезованих композитах характеризуються малими значеннями мікродеформації їх кристалічних ґраток та існують в нанокристалічному стані (Таблиця 3). *Зважаючи на ці факти можна зробити висновок, що при задіяних умовах реакційного синтезу титан, цирконій, гафній, ніобій та тантал схильні до утворення взаємних високоентропійних твердих розчинів зі структурою типу AlB_2*

Синтез композитів на основі Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta

Зразок 2101 як результат реакційного спікання карбідів TiC, ZrC, HfC, VC, NbC та TaC з B_4C . Фрагменти дифрактограм даного зразка, які були отримані від його верхньої полірованої поверхні (зразок 2101p) та з його оберненого боку (зразок 2101b) представлено на Рис. 5.

З наведених на Рис. 5 фрагментів дифрактограм добре видно, що зразок 2101 не є однофазним, що узгоджується з даними оптичної мікроскопії. Проте, використовуючи отримані раніше дані про еталонні дифрактограми фаз $\text{Me}'\text{B}_2$ та MeB_2 , для зразка 2101 було проведено його фазовий аналіз, який показав існування в ньому двох різних за складом твердих розчинів $\text{Me}'\text{B}_2$ та MeB_2 , а також деякої кубічної фази, позначеної в протоколі як Cub.

Розраховані параметри кристалічних ґраток синтезованих твердих розчинів в зразку 2101 складають: $a = 0,3082(2)$ нм, $c = 0,3304(3)$ нм (MeB_2) та $a = 0,3115(2)$ нм, $c = 0,3420(2)$ нм ($\text{Me}'\text{B}_2$). Слід зазначити, що ці величини добре корелюють з тими, що були визначені для однофазних твердих розчинів в зразках 0110 та 0101, принаймні за значенням параметру a (Таблиця 3).

Щодо природи кубічної фази Cub, то з великою долею ймовірності вона є полікарбідом MeC, що утворюються при взаємодії вихідних компонентів реакційного синтезу TiC, ZrC, HfC, VC, NbC та TaC. Проте говорити про її склад немає можливості.

Слід також зазначити, що точності в визначенні параметрів ґраток фаз в даному зразку суттєво перешкоджає значна розмитість дифракційних відбиттів (Рис. 5).

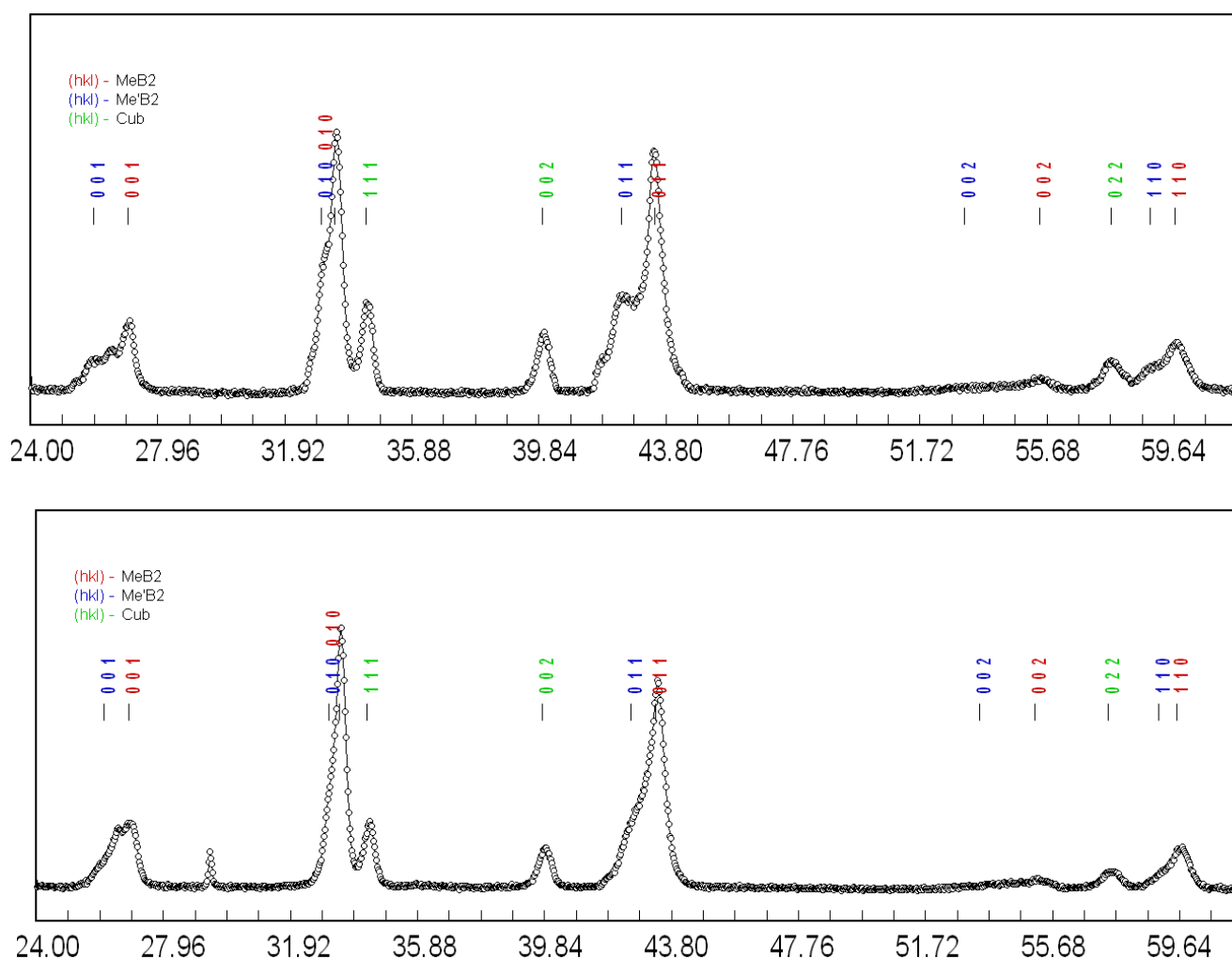


Рис. 5. Фрагменти дифрактограм зразку 2101 (композит на основі Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta), отримані від його верхньої полірованої поверхні та з його оберненого боку. Випромінювання $\text{CuK}\alpha$

Таблиця 5. Результати фазового аналізу обох сторін зразка 0101 (0101P polish та 0101B back)

Випромінювання: Cu.

Кутова поправка: .000 + .058 = .058

I експ.	2Teta експ.	d експ.	Фазовий склад 2101P														
			MeB2					Me'B2					Cub				
			I	дрозр.	h	k	l	I	дрозр.	h	k	l	I	дрозр.	h	k	l
2.4	25.587	3.4707															
8.3	25.921	3.4268						16.1	3.4279	0	0	1					
11.0	26.431	3.3620															
21.2	26.989	3.2939	37.6	3.2942	0	0	1										
4.6	32.841	2.7201															
28.4	33.141	2.6962						31.8	2.6990	0	1	0					
68.9	33.551	2.6642	78.2	2.6665	0	1	0										
24.8	34.507	2.5927											24.8	2.5937	1	1	1
18.2	40.048	2.2464											19.2	2.2462	0	0	2
10.7	42.072	2.1430															
41.7	42.601	2.1176						41.7	2.1206	0	1	1					
100.0	43.540	2.0742	100.0	2.0726	0	1	1										
10.5	53.439	1.7114						3.7	1.7140	0	0	2					
25.7	55.712	1.6469	8.9	1.6471	0	0	2										
14.1	57.947	1.5886											10.8	1.5883	0	2	2
9.6	59.196	1.5581						7.4	1.5583	1	1	0					
23.3	59.989	1.5394	18.8	1.5395	1	1	0										
8.3	64.181	1.4487						7.4	1.4469	0	1	2					
15.4	65.527	1.4222						5.8	1.4186	1	1	1					
39.5	66.735	1.3994	29.7	1.4013	0	1	2										
16.6	69.280	1.3541						2.9	1.3495	0	2	0	8.1	1.3545	1	1	3
8.7	70.523	1.3333	6.9	1.3332	0	2	0										
4.7	72.804	1.2970											3.2	1.2968	2	2	2

Фазовий склад: (56%) MeB2 + (23%) Me'B2 + (14%) Cub + (6%) C graphyt +

% - за відношенням інтенсивностей відбиттів

Періоди решітки (A) MeB2 (P6/mmm): a = 3.0790(16), b = 3.0790(16), c = 3.2942(23)

Періоди решітки (A) Me'B2 (P6/mmm): a = 3.1166(29), b = 3.1166(29), c = 3.4279(31)

Періоди решітки (A) Cub (Fm3m): a = 4.4923(4), b = 4.4923(4), c = 4.4923(4)

Періоди решітки (A) C graphyt (P63/mmc): a = 2.4610(0), b = 2.4610(0), c = 6.7010(0)

Непроідентифіковані відбиття спектру

2Teta (I): 25.59(2), 32.84(4),

Випромінювання: Cu.

Кутова поправка: -.030 + .063 = .033

I експ.	2Teta експ.	d експ.	Фазовий склад 2101B														
			MeB2					Me'B2					Cub				
			I	дрозр.	h	k	l	I	дрозр.	h	k	l	I	дрозр.	h	k	l
7.6	25.938	3.4279						25.5	3.4122	0	0	1					
18.5	26.445	3.3634															
23.9	26.890	3.3088	37.6	3.3137	0	0	1										
3.4	29.393	3.0328															
21.1	33.132	2.6989						25.8	2.6966	0	1	0					
77.3	33.500	2.6701	78.2	2.6726	0	1	0										
20.0	34.398	2.6025											20.0	2.6064	1	1	1
15.9	39.924	2.2544											15.4	2.2572	0	0	2
33.9	42.669	2.1156						33.9	2.1157	0	1	1					
100.0	43.436	2.0800	100.0	2.0803	0	1	1										
4.2	54.161	1.6910															
8.4	55.424	1.6555	8.9	1.6569	0	0	2										
9.7	57.739	1.5945											8.7	1.5961	0	2	2
6.3	59.296	1.5563						6.0	1.5569	1	1	0					
22.0	59.934	1.5413	18.8	1.5430	1	1	0										
38.4	66.582	1.4027	29.7	1.3988	1	1	1										
11.3	69.036	1.3587											6.5	1.3612	1	1	3
9.8	70.398	1.3357	6.9	1.3363	0	2	0										
4.2	72.542	1.3015											2.6	1.3032	2	2	2
5.5	75.738	1.2543						4.4	1.2539	0	2	1					
18.2	76.851	1.2389	13.9	1.2393	0	2	1										
5.5	84.086	1.1498						3.7	1.1500	1	1	2					
17.6	85.972	1.1294	10.9	1.1292	1	1	2						1.2	1.1286	0	0	4
11.0	95.713	1.0386	5.9	1.0402	0	2	2										
10.8	99.326	1.0103	5.0	1.0101	1	2	0						3.0	1.0095	0	2	4
23.8	105.726	.9660	11.9	.9662	1	2	1										

Фазовий склад: (65%) MeB2 + (22%) Me'B2 + (13%) Cub + (

% - за відношенням інтенсивностей відбиттів

Періоди решітки (A) MeB2 (P6/mmm): a = 3.0860(23), b = 3.0860(23), c = 3.3137(52)

Періоди решітки (A) Me'B2 (P6/mmm): a = 3.1137(12), b = 3.1137(12), c = 3.4122(30)

Періоди решітки (A) Cub (Fm3m): a = 4.5144(50), b = 4.5144(50), c = 4.5144(50)

Непроідентифіковані відбиття спектру

2Teta (I): 26.44(18), 29.39(3), 54.16(4),

Багатофазність зразка 2101 не дає можливості визначити параметри реальної структури присутніх в ньому фаз. Проте візуальне співставлення дифрактограм (Рис. 5) показує, що як і для зразків 0110 та 0101, мікродеформація фаз в його верхньої стороні дещо більша (дифракційні пікі тут більше уширені).

За даними рентгенівського дослідження фазовий склад зразка 2101 є таким: $\text{MeB}_2 + \text{Me}'\text{B}_2 + \text{Cub}$. Отримані ж дані про параметри ґраток присутніх в ньому фаз наведені в Таблиці 6.

Таблиця 6. Параметри кристалічної структури фаз в зразку 2101.

Маркер зразка	Параметри ґратки, нм						
	MeB_2			$\text{Me}'\text{B}_2$			Cub
	a	c	c/a	a	c	c/a	a
Синтез фаз на основі карбідів Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta							
2101P	0,30790(16)	0,32942(23)	1,07	0,31166(29)	0,34279(31)	1,1	0,44923(4)
2101B	0,30860(23)	0,33137(52)	1,07	0,31137(12)	0,34122(30)	1,1	0,45144(50)

Таким чином, проведені рентгенівські дослідження показують, що при задіяних режимах реакційного синтезу присутність карбіду VC в якості компоненти шихти перешкоджає утворенню однофазного високоентропійного твердого розчину. Як і було показано раніше, в першу чергу утворюються високоентропійні тверді розчини $(\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{Nb}_{0,25})(\text{B,C})_2$ та $(\text{Ti}_{0,20}\text{Zr}_{0,20}\text{Hf}_{0,20}\text{Nb}_{0,20}\text{Ta}_{0,20})(\text{B,C})_2$, а ймовірна присутність в зразку карбіду (фаза Cub) вказує на незавершеність реакційного синтезу.

ВИСНОВКИ

У процесі виконання цієї бакалаврської роботи було проаналізовано три зразки високоентропійних диборидних керамік із різним складом на основі перехідних металів (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta та V). Усі зразки були отримані методом реакційного гарячого пресування з використанням відповідних порошків диборидів металів та B_4C .

Основні результати роботи можна підсумувати так:

- Синтез композитів був успішно проведений методом реакційного гарячого пресування. Отримані зразки мали різні типи мікроструктур – як однорідні, так і багатофазні.
- Оптична мікроскопія показала, що зразок 0110 (без Ta та V) мав дрібнозернисту однорідну структуру, характерну для стабільного твердого розчину. Зразок 0101 (з Ta) був переважно однорідним, але мав ознаки мікронапружень. Зразок 2101 (з Ta та V) містив видимі включення та мав чітку багатофазність.
- Рентгенівський фазовий аналіз підтвердив спостереження щодо мікроструктури: зразків 0110 та 0101, що утворювали стабільні однофазні тверді розчини з гексагональною структурою типу AlB_2 . Натомість зразок 2101 виявився багатофазним через вплив ванадію.
- Для усіх зразків було уточнено параметри кристалічної ґратки та значення мікродеформацій. Встановлено, що присутність Ta та V змінювала розміри елементарної комірки та збільшувала мікродеформації ґратки.

Отже, результати показують, що контроль складу дозволяє цілеспрямовано впливати на фазову стабільність і мікроструктуру керамік HE-MeB₂. Зразок 0110 виявився найперспективнішим за однорідністю та стабільністю. Ці дані можуть бути використані для оптимізації умов синтезу високоентропійних керамік із покращеними властивостями.

1. Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H., Chang, S. Y. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299–303.
2. Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K., & Lu, Z. P. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 61, 1–93.
3. Gild, J., Zhang, Y., Harrington, T., Jiang, S., Hu, T., Quinn, M. C., Mellor, W. M., Zhou, N., Vecchio, K., & Luo, J. (2016). High-entropy metal diborides: A new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics. *Scientific Reports*, 6, 37946.
4. Gild, J., Zhang, Y., Harrington, T., Vecchio, K., & Luo, J. (2021). High-entropy ceramics: From discovery to applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(13), 7155–7171.
5. Gu, J., Gild, J., Zhang, Y., Harrington, T., Vecchio, K. S., & Luo, J. (2021). High-entropy ultra-high temperature ceramics: Reviewing current progress and future outlook. // *Journal of the European Ceramic Society*, 41(14), 7114–7131.
6. Castle, E., Csanádi, T., Dusza, J., & Reece, M. J. (2018). Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides. // *Journal of the European Ceramic Society*, 38(6), 2723–2729.
7. Wen, T., Bai, Y., Liang, Y., Zhang, J., & Ma, L. (2019). Criteria for solid solution formation in high-entropy ceramics. // *Journal of the American Ceramic Society*, 102(12), 7005–7013.
8. Liu, Y., Liu, W., Guo, W., Zou, Y., Du, S., & Zhou, Y. (2020). High-entropy boride ceramics with ultrahigh hardness. // *Scripta Materialia*, 173, 113292.
9. Monteverde, F., Bellosi, A., & Scatteia, L. (2023). Thermal expansion anisotropy and oxidation resistance in high-entropy diboride ceramics. // *Journal of the European Ceramic Society*, 43(2), 249–258.

10. Lin, Y., Wang, J., Huang, Y., Wu, Y., & Zhang, J. (2022). Compositionally complex borides with secondary phase toughening. //Ceramics International, 48(7), 9503–9512.
11. Nisar, A., Zhang, Z., Fan, Z., Zhang, Q., & Wang, C. (2020). Porosity and densification challenges in high-entropy ceramics: A review. //Materials Characterization, 169, 110568.