

Д.С. Судаков ^[0009-0008-4366-8867] М.Я. Втерковський ^[0009-0008-4366-8867]

Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ ZrB₂–ВЕС ДЛЯ АЕРОКОСМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

У роботі узагальнено сучасний стан досліджень керамік на основі ZrB₂ та їх модифікації за допомогою високоентропійних систем. Проаналізовано вплив складу та технологій отримання на процеси уцілювання, формування мікроструктури та механічні властивості матеріалів. Оцінено основні проблеми ZrB₂, зокрема низьку тріщиностійкість і складність спікання, а також показано ефективність використання ВЕС-добавок для їх усунення. Запропоновано перспективні напрями розвитку, що полягають в оптимізації складу, контролі фазового стану та вдосконаленні технологій отримання високоцільних композиційних матеріалів для роботи в екстремальних умовах.

Ключові слова: високотемпературна кераміка, композити, ZrB₂, високоентропійні сплави.

D.S. Sudakov, M.Y. Vterkovsky

PROSPECTS OF USING COMPOSITES BASED ON THE ZrB₂ –HEA SYSTEM FOR THE AEROSPACE INDUSTRY

This paper summarizes the current state of research on ZrB₂-based ceramics and their modification using high-entropy systems. The influence of composition and fabrication technologies on densification processes, microstructure formation, and mechanical properties of the materials is analyzed. The main problems of ZrB₂ are assessed, in particular its low fracture toughness and sintering difficulties, and the effectiveness of using high-entropy alloy (HEA) additives to address these issues is demonstrated. Promising directions for further development are proposed, focusing on composition optimization, phase state control, and the improvement of manufacturing technologies for high-density composite materials designed for use in extreme conditions.

Keywords: high-temperature ceramics, composites, ZrB₂, high-entropy alloys.

Постановка проблеми. Ультрависокотемпературні кераміки (УНТС), зокрема диборид цирконію (ZrB₂), є одним із найбільш перспективних класів матеріалів для роботи в екстремальних умовах аерокосмічної техніки. Вони характеризуються надвисокими температурами плавлення (понад 3000 °C), високою теплопровідністю та відносно низькою густиною, що робить їх придатними для використання в теплозахисних системах, носових обтічниках і крайках крил гіперзвукових апаратів. Разом з тим, попри значний потенціал, практичне застосування ZrB₂ обмежується низькою критичних проблем, серед яких ключовими є недостатня щільність після спікання, схильність до окислення при високих температурах та обмежена тріщиностійкість.

Однією з основних проблем ZrB₂ є його окиснення в окислювальному середовищі. При температурах понад 500–550 °C починається активна взаємодія з киснем з утворенням ZrO₂ та B₂O₃, причому останній має високу леткість і випаровується при температурах вище ~1100 °C. Це призводить до руйнування захисного шару та прискорення подальшого окислення матеріалу. Крім того, формування пористого шару ZrO₂ не забезпечує ефективного бар'єру для дифузії кисню, що ще більше погіршує жаростійкість. Таким чином, забезпечення стабільного захисного оксидного шару є одним із ключових викликів для ZrB₂.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Ультрависокотемпературні кераміки (УНТС) представляють собою клас матеріалів, здатних зберігати механічну цілісність і функціональні властивості при температурах понад 2000 °C в умовах інтенсивного теплового навантаження та окислювального середовища. До цього класу належать бориди, карбідні та нітриди перехідних металів IV–V груп, зокрема ZrB₂, HfB₂, ZrC та HfC, які характеризуються високою температурою плавлення, значною твердістю та хімічною стійкістю [1].

Серед зазначених матеріалів дибориди перехідних металів займають особливе місце завдяки поєднанню високої теплопровідності та електропровідності, що є критично важливим для теплонавантажених конструкцій. Як показано у роботі [2], структура типу AlB₂ забезпечує високу

жорсткість і стабільність при високих температурах, що вигідно відрізняє бориди від карбідів, які часто мають нижчу теплопровідність.

ZrB_2 є одним із найбільш досліджених представників цього класу. Він поєднує високу температуру плавлення ($\sim 3245^\circ C$), високу теплопровідність (до ~ 120 Вт/м·К), значну електропровідність і відносно низьку густину, що робить його перспективним матеріалом для використання в аерокосмічних системах, зокрема у передніх кромках гіперзвукових апаратів [2-4]. Разом з тим, ключовою проблемою для всіх УНТС є забезпечення достатньої щільності матеріалу. Для ZrB_2 це питання є особливо актуальним через низьку дифузійну рухливість атомів і наявність оксидних плівок на поверхні порошків, що ускладнює процес спікання [5].

Як показано у роботі [6], для досягнення високої щільності часто необхідні високі температури та тиск, що обмежує технологічні можливості.

Ще однією важливою проблемою є окиснювальна нестабільність. При температурах понад $1200\text{--}1400^\circ C$ ZrB_2 починає активно окиснюватися з утворенням ZrO_2 та B_2O_3 , причому останній є летким і випаровується, що призводить до формування пористої структури. Цей процес детально описаний у роботі [7].

Мета дослідження. Відповідно, незважаючи на унікальні властивості ZrB_2 , його практичне застосування у чистому вигляді є обмеженим через низьку тріщиностійкість, складність ущільнення та недостатню окиснювальну стійкість. У зв'язку з цим, метою роботи є огляд останніх досліджень, які спрямовані на створення композиційних матеріалів на основі ZrB_2 та дозволяють покращити комплекс експлуатаційних характеристик.

Викладення основного матеріалу. Концепція високоентропійних матеріалів (ВЕС, high-entropy systems) базується на використанні багатокомпонентних систем, що складаються з п'яти або більше елементів у близьких концентраціях. Основною особливістю таких матеріалів є висока конфігураційна ентропія змішування, яка сприяє стабілізації твердих розчинів і формуванню простих кристалічних структур замість складних багатофазних систем [8].

Однією з ключових переваг високоентропійних матеріалів є поєднання декількох механізмів зміцнення, зокрема твердорозчинного зміцнення, ефекту уповільненої дифузії та так званого «ефекту коктейлю», що забезпечує покращення комплексу механічних та експлуатаційних властивостей. Як показано у вищезазначених роботах, такі матеріали демонструють підвищену твердість, термічну стабільність та стійкість до деградації при високих температурах [9].

Застосування концепції високоентропійних матеріалів до керамічних систем призвело до формування нового класу матеріалів — високоентропійних керамік, зокрема боридів, карбідів і нітридів. Особливий інтерес викликають високоентропійні дибориди, які формуються на основі структури типу AlB_2 і містять декілька металевих компонентів у вузлах кристалічної ґратки. Як показано у роботі [10], вперше було продемонстровано можливість формування однофазних високоентропійних диборидів із рівномірним розподілом елементів.

Подальші дослідження показали, що такі матеріали характеризуються високою твердістю, підвищеною стабільністю мікроструктури та покращеною окиснювальною стійкістю порівняно з традиційними диборидами [11].

Це пояснюється як ефектом спотворення ґратки, так і зниженням дифузійної рухливості атомів, що уповільнює процеси деградації.

Важливим аспектом є те, що введення кількох металевих компонентів (наприклад, Hf, Ta, Nb, Ti) дозволяє цілеспрямовано змінювати властивості матеріалу, зокрема температуру плавлення, модуль пружності та окиснювальну поведінку. Як показано у роботах [8], [12], високоентропійні бориди демонструють підвищену жаростійкість і кращу стабільність оксидного шару при високих температурах.

Застосування цієї концепції до систем на основі ZrB_2 є логічним продовженням розвитку УНТС. У таких композитах високоентропійна фаза може виконувати роль як зміцнюючого компонента, так і стабілізатора мікроструктури. Введення ВЕС дозволяє зменшити розмір зерен, підвищити однорідність структури та покращити механічні властивості, зокрема твердість і тріщиностійкість.

Таким чином, використання високоентропійних систем відкриває нові можливості для створення матеріалів на основі ZrB_2 із покращеним балансом властивостей, що робить їх перспективними для застосування в умовах екстремальних температур і навантажень.

Одним із основних напрямків є використання металевих добавок (Ni, Mo, Fe та ін.), які виконують роль активаторів спікання (таблиця 1). Вони сприяють зниженню температури ущільнення та покращенню зв'язку між частинками.

Табл. 1

Металеві добавки та їх вплив на щільність ZrB₂ композитів

Добавка	Вміст та вплив на властивості			
	Вміст	Умови синтезу	Залишкова щільність, %	Джерело
Fe	0–20 мас. %	Спікання СВС	90	[13]
Ni	до 40 мас. %	Безтискове спікання	88	[14]
Cu	10 об. %	Гаряче пресування	98	[15]

Однак введення металевих фаз може негативно впливати на жаростійкість та окиснювальну стабільність матеріалу, що обмежує їх застосування в умовах високих температур. Як показано у роботах [16], подібні добавки доцільні переважно для покращення технологічних властивостей, але не для експлуатації в екстремальних умовах.

Система ZrB₂ + AlCoCrFeNi є однією з найбільш показових для розуміння механізму дії високоентропійних добавок. Згідно з роботою [5], введення близько 10 мас. % цієї ВЕС при SPS (~1900 °C) призводить до різкого покращення спікливості: відносна щільність зростає приблизно з 80 % для чистого ZrB₂ до ~98 %, тобто майже на 18 %. Це пов'язано з тим, що ВЕС виступає ефективним активатором дифузії та сприяє видаленню пор за рахунок інтенсивнішого масопереносу. [5]

Ключовим механізмом є реакція алюмінію з оксидними домішками (ZrO₂, B₂O₃), що супроводжується утворенням in-situ фази Al₂O₃. Ця реакція виконує подвійну роль: очищає поверхню частинок і одночасно формує дисперсну армуючу фазу, яка стабілізує мікроструктуру та пригнічує ріст зерен. Паралельно інші елементи (Co, Cr, Fe, Ni) частково розчиняються в матриці ZrB₂, що призводить до твердорозчинного зміцнення та спотворення кристалічної ґратки.

У механічному плані це дає суттєвий ефект: твердість зростає приблизно з 8.4 до 13.5 ГПа, а тріщиностійкість — з ~2.0 до ~5.7 МПа·м^{1/2} [5]. Підвищення тріщиностійкості пояснюється активацією кількох механізмів руйнування — відхилення та гальмування тріщин, crack-bridging і формування мікротріщин, які дисипують енергію руйнування.

Наявність Al сприяє утворенню захисного оксидного шару, що може знижувати швидкість окиснення до рівня ~10⁻⁶ г/(см²·с) при температурах ~1400–1600 °C [17].

Система ZrB₂ + NiCoFeCrCuMn належить до групи металевих високоентропійних добавок, для яких основним механізмом дії є активація спікання та формування більш пластичної міжзеренної фази. На відміну від Al-вмісних ВЕС, тут відсутній виражений ефект утворення захисних оксидів, тому основний внесок пов'язаний саме з покращенням ущільнення та мікроструктурного контролю [18].

Дослідження показують, що введення цієї ВЕС сприяє досягненню високої щільності (~96 %) і суттєво зменшує пористість матеріалу. Це пояснюється тим, що багатокомпонентний металевий розчин під час SPS може частково переходити у рідкоподібний стан або формувати активні дифузійні шляхи, що прискорює масоперенос і закриття пор. Одночасно така добавка обмежує надмірний ріст зерен ZrB₂, забезпечуючи більш дрібнозернисту і рівномірну структуру.

Механічні властивості покращуються більш помірно, ніж у випадку AlCoCrFeNi: твердість знаходиться на рівні ~12.6 ГПа, тоді як тріщиностійкість досягає ~6.4 МПа·м^{1/2} [18]. Підвищення тріщиностійкості тут зумовлене іншим механізмом — частковою пластичною деформацією металевих компонентів у зоні вершини тріщини, що сприяє релаксації напружень і гальмуванню її поширення. Також реалізуються класичні механізми типу crack deflection та crack bridging, але їх внесок менший, ніж у системах з оксидними фазами.

Водночас слід враховувати, що наявність металевої фази може негативно впливати на жаростійкість, особливо при температурах, близьких до робочих для УНТС. Тому такі системи є більш ефективними як технологічні добавки для покращення ущільнення і тріщиностійкості, ніж як рішення для максимального підвищення окиснювальної стабільності (таблиця 2).

Табл. 3.

Порівняння мех. властивостей композитів на основі ZrB_2

Система	Твердість, ГПа	Тріщиностійкість, МПа*м ^{1/2} , ГПа	Джерело
ZrB_2	8,4	2,0	[5]
ZrB_2 -SiC (20%)	16,7	6,2	[19]
ZrB_2 +Ni ₂₅ Co ₂₀ Cu ₁₀ Fe ₂₅ Mn ₂₀	12,6	6,4	[18]
ZrB_2 +10% AlCoCrFeNi	13,5	5,7	[5]

Висновки.

Незважаючи на відносно ранній етап розвитку, використання високоентропійних систем у кераміках на основі ZrB_2 суттєво розширює підходи до їх модифікації. ZrB_2 як типова ультрависокотемпературна кераміка має високу температуру плавлення (>3000 °C), твердість і теплопровідність, що робить її перспективною для аерокосмічних застосувань, однак її використання обмежується низькою тріщиностійкістю, складністю ущільнення та недостатньою окиснювальною стійкістю.

Введення високоентропійних добавок дозволяє покращити спікання, зменшити пористість і сформувати більш однорідну мікроструктуру. Завдяки твердорозчинному зміцненню та спотворенню кристалічної ґратки досягається підвищення твердості та тріщиностійкості. Наприклад, додавання AlCoCrFeNi до ZrB_2 забезпечує зростання відносної щільності з ~80 % до ~98 % і суттєве покращення механічних характеристик. Крім того, наявність елементів, таких як Al і Cr, сприяє утворенню захисних оксидних шарів, що уповільнюють окиснення при високих температурах.

Подальші дослідження спрямовані на оптимізацію складу високоентропійних систем, контроль фазового складу та мікроструктури, а також встановлення залежностей «склад – структура – властивості». Це дозволить створювати ZrB_2 -БЕС матеріали з більш збалансованим комплексом властивостей для роботи в екстремальних умовах.

Література

1. Fahrenholtz W. G. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments / W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // Scripta materialia. –2017. –Vol. 129. –P. 94–99.
2. Refractory diborides of zirconium and hafnium / W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, J. A. Zaykoski[et al.] // Journal of the american ceramic society. –2007. –Vol. 90. –P. 1347–1364.
3. Zirconium-diboride silicon-carbide composites: a review / T. G. Aguirre, B. W. Lamm, C. L. Cramer[et al.] // Ceramics international. –2022. – Vol. 48. –P. 7344–7361.
4. Processing and characterization of ZrB_2 -based ultra-high temperature monolithic and fibrous monolithic ceramics / W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, A. L. Chamberlain[et al.] // Journal of materials science. –2004. – Vol. 39. –P. 5951–5957.
5. Spark plasma sintering of a novel ZrB_2 -based ceramics with the addition of AlCoCrFeNi high-entropy alloy: microstructural, mechanical, and tribological aspects / Z. Ahmadi, A. Faraji, M. Bahamirian[et al.] // Ceramics international. –2025. –Vol. 52. – P. 1619-1630.
6. Densification, mechanical and electrical properties of ultra-high temperature ceramics from ZrB_2 -SiC/graphene systems / T. Cygan, J. Wozniak, K. Broniszewski[et al.] // Ceramics international. –2025. –Vol. 51. – P.63258-63266.
7. Oxidation of ZrB_2 and its composites: a review / R. Inoue, Y. Arai, Y. Kubota[et al.] // Journal of materials science. – 2018. – Vol. 53. –P. 14885–14906.
8. Miracle D. B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / D. B. Miracle, O. N. Senkov // Acta materialia. –2017. –Vol. 122. – P. 448–511.
9. High entropy carbide ceramics from different starting materials / X.-F. Wei, F. Li, Y. Qin [et al.] // Journal of the european ceramic society. –2019. –Vol. 39. –P. 2989–2994.
10. High-Entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics / J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington[et al.] // Scientific reports. – 2016. – Vol. 6. – P. 1-10.
11. High-Entropy ultra-high-temperature borides and carbides: a new class of materials for extreme environments / L. Feng, W. G. Fahrenholtz, D. W. Brenner [et al.] // Annual review of materials research. – 2021. – Vol. 51. – P. 165–185.

12. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides / T. J. Harrington, J. Gild, P. Sarker[et al.] // *Acta materialia*. – 2019. – Vol. 166. – P. 271–280..
13. Effect of Fe and Cr addition on the sintering behavior of ZrB₂ produced by self-propagating high-temperature synthesis / S. K. Mishra, S. K. Das, A. K. Ray[et al.] // *Journal of the american ceramic society*. – 2004. – Vol. 85. – P. 2846–2848.
14. Preparation and characterization of high-toughness ZrB₂/Mo composites by hot-pressing process / H. Wang, D. Chen, C. Wang [et al.] // *International journal of refractory metals and hard materials*. – 2009. – Vol. 27. – P. 1024–1026.
15. Dehdashti K. M. Effects of temperature and the incorporation of W on the oxidation of ZrB₂ ceramics / K. M. Dehdashti, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // *Corrosion science*. – 2014. – Vol. 80. – P. 221–228.
16. Oxidation of amorphous HfNbTaTiZr high entropy alloy thin films prepared by DC magnetron sputtering / P. Hruška, F. Lukáč, S. Cichoň[et al.] // *Journal of alloys and compounds*. – 2020. – Vol. 869. – P. 157978.
17. Spark plasma sintering of Al-doped ZrB₂–SiC composite / B. Mohammadpour, Z. Ahmadi, M. Shokouhimehr[et al.] // *Ceramics international*. – 2019. – Vol. 45. – P. 4262–4267.
18. Mamnooni S. Feasibility of using Ni₂₅Co₂₀Cu₁₀Fe₂₅Mn₂₀ high entropy alloy as a novel sintering aid in ZrB₂ ceramics / S. Mamnooni, E. Borhani, M. Shahedi // *Ceramics international*. – 2024. – Vol. 50. – P. 19791–19805/
19. Asl M. S. Hardness and toughness of hot pressed ZrB₂–SiC composites consolidated under relatively low pressure / M. S. Asl, M. G. Kakroudi, S. Noori // *Journal of alloys and compounds*. – 2015. – Vol. 619. – P. 481–487.

Рецензент: Тесля Сергій Юрійович, асистент, Ph. D. КПІ ім. Ігоря Сікорського, НН ІМЗ ім. Є. О. Патона, каф. ВТМ та ПМ

Дата надходження статті до видання: 25.03.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 24.05.2026

Дата оприлюднення 28.05.2026