

Я.В. Зауличний, В.Т. Мосяк, Л.О. Бірюкович, О.В. Степанов, Ю.І. Богомол
**Особливості виявлення бору та інтерпретації його розподілу у
високоентропійних боридах і композитах на основі В₄С:
короткий огляд**

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського",
м. Київ, Україна, m.vasyl-imz24@iit.kpi.ua

Розглянуто особливості виявлення та інтерпретації розподілу бору в композиційних матеріалах на основі карбіду бору та високоентропійних боридів. Проведено аналіз літературних даних щодо використання методів EDS та WDS для дослідження розподілу елементів у високоентропійних боридах і композитах В₄С-(TiZrHfNbTa)B₂. Показано, що інтенсивність В К α -випромінювання бору істотно залежить від локального хімічного складу матеріалу та може значно зменшуватися в областях, збагачених металевими компонентами. Встановлено, що однією з причин такого ефекту є поглинання та розсіювання рентгенівського випромінювання важкими елементами, насамперед цирконієм, для якого енергія М_{4,5}-краю поглинання близька до енергії В К α -смуги бору. Внаслідок цього на картах розподілу бору можуть формуватися області зі зниженою інтенсивністю сигналу, які не свідчать про відсутність бору в досліджуваних кристалітах. Отримані результати демонструють необхідність врахування особливостей взаємодії характеристичного випромінювання з компонентами багатокомпонентних боридних систем під час інтерпретації результатів рентгеноспектрального аналізу.

Ключові слова: високоентропійні бориди, карбід бору, EDS-картування, WDS-картування, розподіл бору, В К α -випромінювання, рентгеноспектральний аналіз, композити В₄С-(TiZrHfNbTa)B₂, поглинання рентгенівського випромінювання.

Подано до редакції 16.12.2025; прийнято до друку 25.06.2026, опубліковано 30.06.2026.

Вступ

Після перших досліджень високоентропійних сплавів (ВЕС) [1,2], оксидної високоентропійної кераміки (ВЕК) [3] та високоентропійних боридів (ВЕБ) [4] продовжується їх інтенсивне вивчення, оскільки вони становлять значний інтерес, як матеріали для систем термічного захисту, ріжучих інструментів та протидії зношуванню, завдяки високим механічним властивостям, термоізоляційній здатності, а також термо- та корозійній стійкості.

Серед численних досліджень ВЕБ [4-23] для їх зміцнення, підвищення корозійної стійкості, ущільнення мікроструктури синтезують композиційні матеріали ВЕБ+SiC [13-19], для модифікації трибологічних характеристик ВЕБ+ZrO₂ і композицій

ВЕБ+h-BN [23] використовують як самозмашувальні за високих температур.

Поряд з цим, привабливим є поєднання високої твердості і малої густини В₄С в композиті з ВЕБ [24], для контролю і зручності проектування термофізичних та механічних властивостей, які мають бути більш сумісні ніж в індивідуальних ВЕБах, що може бути корисним для легких броньованих систем та інших застосувань.

I. Аналіз особливостей виявлення та інтерпретації розподілу бору в композитах

Проте, через велику кількість компонентів в

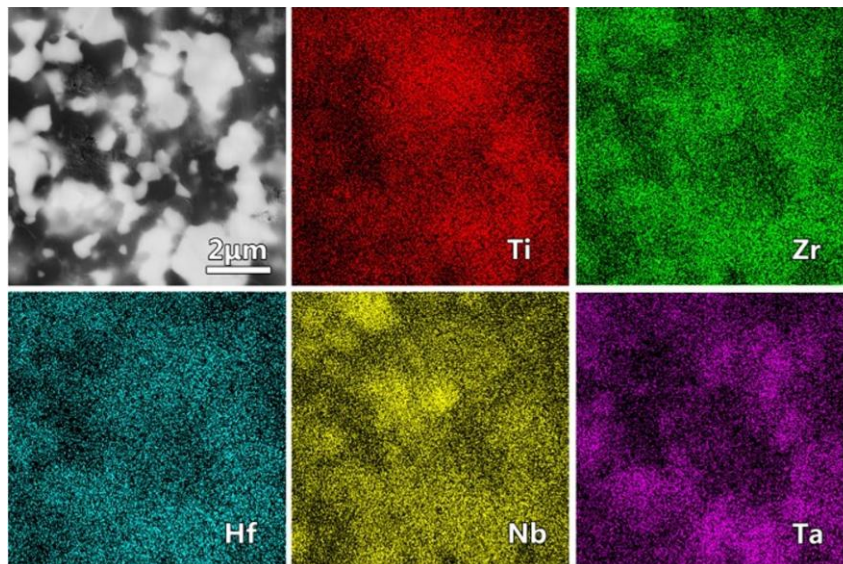


Рис. 1. SEM-зображення та відповідне EDS-картування елементів Ti, Zr, Hf, Nb і Ta, що демонструє сегрегацію Nb у ВЕБ-фазі композиту $V_4C-(TiZrHfNbTa)B_2$ [25].



Рис. 2. WDS-картування зразків, спечених за температур 1900°C, 2000°C та 2050°C, яке вказує на нерівномірний розподіл елементів при 1900°C, тоді як при 2000°C та 2050°C розподіл елементів є однорідним [25].

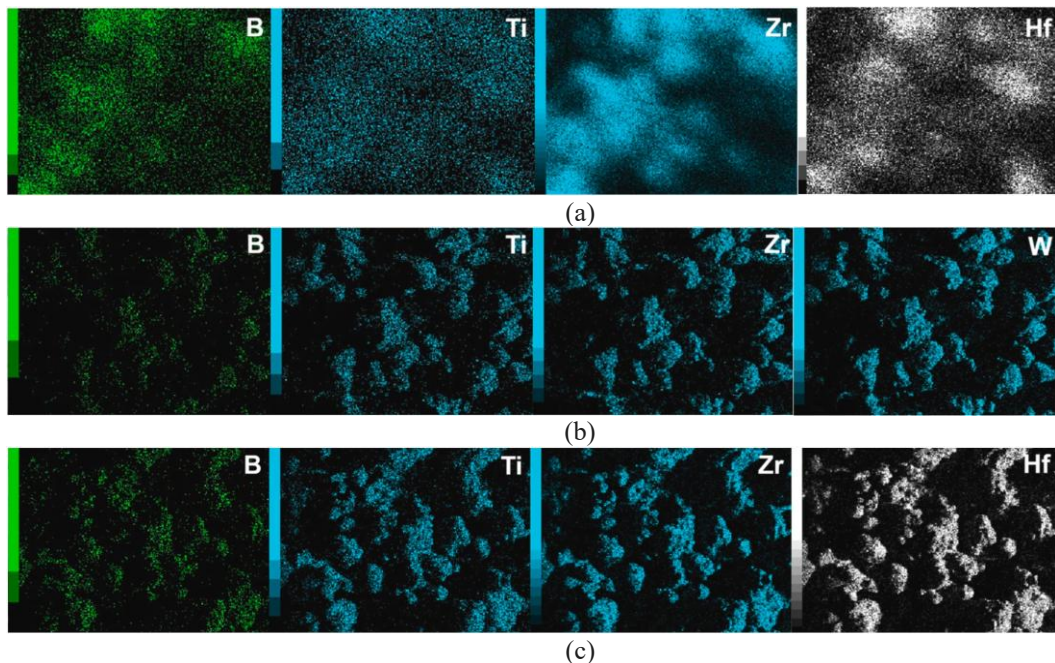


Рис. 3. SEM-зображення та розподіл елементів у порошках: (а) вихідна змішана суміш (as-blended), (б) після 6 год помелу, (в) після 10 год помелу [26].

композитах $V_4C+ВЕБ$ карбиду бору виникає проблема ідентифікації бору в кристалах ВЕБів, оскільки емісія В $K\alpha$ -смуги сильно послаблюється атомами металів, тому часто уникають визначення розподілу атомів бору одночасно у кристалах і V_4C -матриці (рис. 1 і 2) [24, 25].

Із роботи [26] видно, що при синтезі $(HfTiWZr)B_2$ із складових боридів і порошку елементарного бору за

допомогою високоенергетичного кульового помелу та іскрового плазмового спікання, розподіл бору добре проявляється на SEM-зображенні змішаних (as-blended) порошків (рис. 3(а)) до початку помелу. Водночас уже після 6-ти годинного помелу інтенсивність виявлення бору різко знизилась (рис. 3(б)) і зовсім слабо проявляється після 10 годин обробки суміші порошків (рис. 3(в)), тоді як розподіл

бору не виявляється в зображеннях SEM та спектральному картуванні EDS, отриманих з полірованих поперечних зразків.

Водночас у ВЕБі ($\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{B}_2$), синтезованому методом боро/карботермічного [15] відновлення із суміші оксидів з B_4C після SPS синтезу компактованого ВЕБ-0SiC виявлені суцільні розподіли бору і кисню (рис. 5) [15], очевидно, від B_2O_3 , який розкладається при температурах вище 3000-3500°C. Про це свідчить аналіз вмісту кисню, який показав наявність 0,81 мас.% та 0,04 мас.% кисню у вихідному (as-synthesized) порошку НЕВ та спеченому компактi ВЕБ-0SiC відповідно.

Проте, з EDS- картування поперечного перерізу межі розділу між відновленим зразком ВЕБ-0 SiC (рис. 6) [15] та шаром оксиду видно, що в зразку інтенсивність розподілу бору значно менша і пов'язана подібністю з розподілом ніобію та танталу. Водночас, в області інтенсивного розподілу Zr (верхня частина дослідженої ділянки), там де найбільший вклад цирконію в розподілі бору – темно, тобто В Ка емісія спектру бору відсутня, хоча сам бор там присутній. Це пов'язано з тим, що енергія фотонів В

Ка-смуги емісії $h\nu=(180-190)$ [27, 28] знаходиться в тому ж діапазоні енергії $M_{4,5}$ -краю поглинання рентгенівських фотонів ([29] ст. 27, 29. Рис. 6d – спектр поглинання в сплавi ZrCo), а тому, внаслідок резонансного повного поглинання В Ка-емісійної смуги в кристалітах, що містять Zr, проявляється темний фон при ідентифікації вмісту в них бору.

Оскільки температура розкладання B_2O_3 дуже висока, то уникнути його залишків на поверхні кристалітів ВЕБів можна під час їх синтезу методом зонної плавки простих диборидів при температурах вищих ніж 3500°C. Враховуючи зазначені обставини та обгрунтовану вище актуальність створення композиту ВЕБ + B_4C , автори роботи [30] одержали керамічний евтектичний композит на основі B_4C , спрямовано армований високоентропійним боридом (TiZrHfNbTa) B_2 . На рис. 7 [30] наведено EDX- картування складових елементів для спрямовано закристалізованого евтектичного композиту (DSCE) $\text{B}_4\text{C}/(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{B}_2)$, яке демонструє чіткий розподіл усіх елементів у подібно впорядкованих кристалітах на тлі темної матриці B_4C .

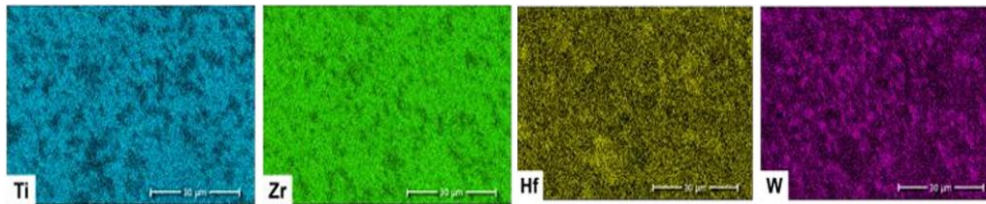


Рис. 4. SEM-зображення та результати EDS- картування перерізів спечених боридних компактів: 6B-1800 [26].

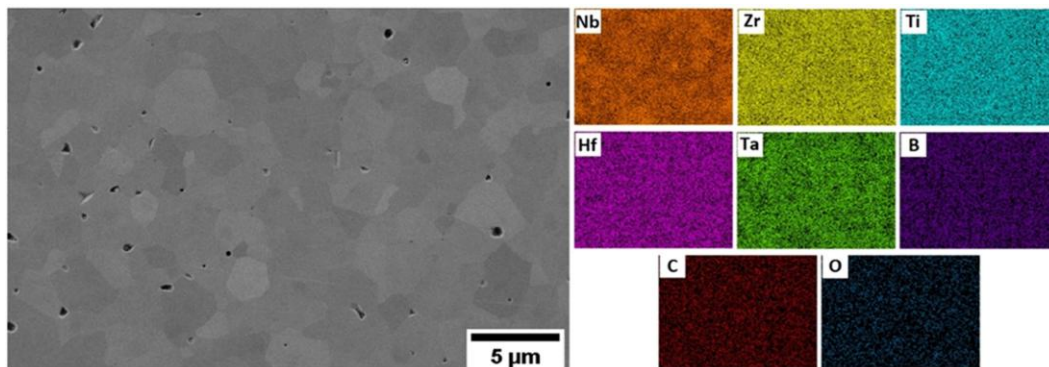


Рис. 5. SEM-зображення та EDS- картування спеченого зразка ВЕБ-0SiC [15].

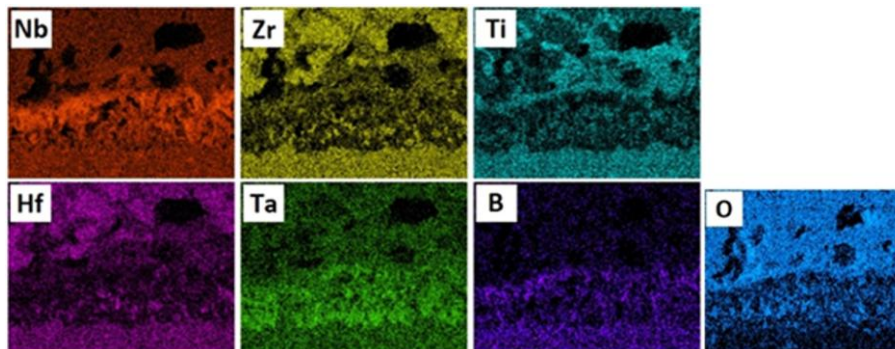


Рис. 6. EDS- картування поперечного перерізу межі між неокисненим зразком ВЕБ-0SiC та оксидним шаром після динамічного окиснення за температури ~ 2100 °C протягом 60 с [15].

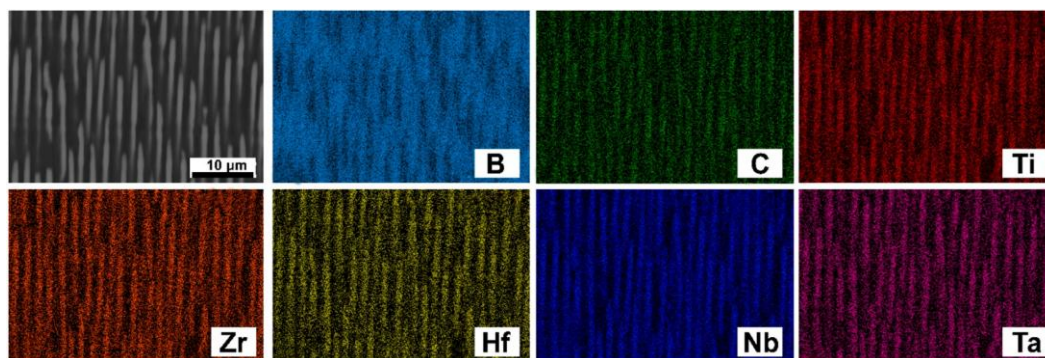


Рис. 7. EDX-картування компонентів евтектичного композиту спрямованої кристалізації (DSCE) $B_4C/(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ [30].

Однак в розподілі атомів бору на місці розташування кристалітів отримали темний фон на блакитному розподілі бору, що належить B_4C - евтектичній складовій синтезованого композиту ВЕБ+ B_4C . Це пов'язано з великою різницею в інтенсивності емісії В $K\alpha$ -спектру з кристалітів в порівнянні з виходом фотонів В $K\alpha$ з B_4C , тому, що в кристалітах ці фотони розсіюються і поглинаються металами, особливо цирконієм, бо в нього енергія $M_{4,5}$ -краю поглинання відповідає енергії В $K\alpha$, внаслідок чого відбувається резонансне поглинання її фотонів.

В карбіді бору фотони В $K\alpha$ практично не поглинаються, оскільки в оточенні атомів бору вчетверо менше атомів вуглецю, які, до того ж, легко пропускають В $K\alpha$ -фотони, бо не мають в області їх енергій країв поглинання вуглецю.

Водночас, в композитах ВЕБ+SiC (Рис. 12. [15]) такого контрасту не існує, бо відсутня інша боровмісна речовина і тому дещо ослаблена цирконієм інтенсивність розподілу бору зосереджена в кристалітах, де підвищений вміст металів.

Conclusion

Таким чином, при аналізах карт розподілу атомів в композиційних матеріалах, слід враховувати в кристалітах складових речовин композицій наявність

у них атомів з енергіями країв поглинання рентгенівських фотонів, які здатні істотно змінювати інтенсивність випромінювання, що використовується в рентгено-спектральних аналізаторах для визначення розподілу та вмісту компонентів матеріалу.

Фінансування:

Дослідження виконано без зовнішнього фінансування.

Конфлікт інтересів:

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

Зауличний Я.В. – доктор фіз.-мат.наук, професор кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії.

Мосяк В.Т. – аспірант кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії.

Бірюкович Л.О. – кандидат технічних наук, доцент кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії.

Степанов О.В. – кандидат технічних наук, доцент кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії.

Богомол Ю.І. – доктор технічних наук, завідувач кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії.

- [1] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, *Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes*, Adv. Eng. Mater. 6(5), 299 (2004); <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.
- [2] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*, Mater. Sci. Eng. A 375–377, 213 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>.
- [3] C.M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballegh, E.C. Dickey, D. Hou, J.L. Jones, S. Curtarolo, J.P. Maria, *Entropy-stabilized oxides*, Nat. Commun. 6, 8485 (2015); <https://doi.org/10.1038/ncomms9485>.
- [4] J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M.C. Quinn, W.M. Mellor, N. Zhou, K. Vecchio, J. Luo, *High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics*, Sci. Rep. 6, 37946 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep37946>.
- [5] Y. Zhang, W.M. Guo, Z.B. Jiang, Q.Q. Zhu, S.K. Sun, Y. You, K. Plucknett, H.T. Lin, *Dense high-entropy boride ceramics with ultra-high hardness*, Scr. Mater. 164, 135 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.01.021>.
- [6] Y. Zhang, Z.B. Jiang, S.K. Sun, W.M. Guo, Q.S. Chen, J.X. Qiu, K. Plucknett, H.T. Lin, *Microstructure and mechanical properties of high-entropy borides derived from boro/carbothermal reduction*, J. Eur. Ceram. Soc. 39(13), 3920 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.017>.

- [7] Y. Zhang, S.K. Sun, W. Zhang, Y. You, W.M. Guo, Z.W. Chen, J.H. Yuan, H.T. Lin, *Improved densification and hardness of high-entropy diboride ceramics from fine powders synthesized via borothermal reduction process*, *Ceram. Int.* 46(9), 14299 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.214>.
- [8] G. Tallarita, R. Licheri, S. Garroni, R. Orrù, G. Cao, *Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides*, *Mater.* 158, 100 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.039>.
- [9] G. Tallarita, R. Licheri, S. Garroni, S. Barbarossa, R. Orrù, G. Cao, *High-entropy transition metal diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering: A comparative investigation*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40(4), 942 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.031>.
- [10] R. Guo, Z. Li, L. Li, Y. Liu, R. Zheng, C. Ma, *Microstructures and oxidation mechanisms of $(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ high-entropy ceramic*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42(5), 2127 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.036>.
- [11] W. Yang, G. Xiao, Z. Ren, *Spark plasma sintering synthesis of ReB_2 -type medium-entropy diboride $(W_{1/3}Re_{1/3}Ru_{1/3})B_2$ with high hardness*, *Scr. Mater.* 227, 115299 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115299>.
- [12] J.X. Liu, X.Q. Shen, Y. Wu, F. Li, G.J. Zhang, *Mechanical properties of hot-pressed high-entropy diboride-based ceramics*, *J. Adv. Ceram.* 9(4), 503 (2020); <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0383-8>.
- [13] W. Li, Y. Liu, J. Li, Y. Cao, *Ablation behavior of $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ -SiC-Si ceramics via reactive melt infiltration*, *Mater. Charact.* 218, 114468 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2024.114468>.
- [14] H. Ying, Q.L. Guo, B.W. Yuan, H.Z. Fan, W. Yan, X. Zheng, J. Zhang, J.W. Wu, R.H. Liu, *Preparation and properties of Ta foil toughened high entropy $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ -SiC layered structure composites*, *Mater. Today Commun.* 42, 111466 (2025); <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.111466>.
- [15] V. Kombamuthu, H. Ünsal, Z. Chlup, M. Tatarkova, A. Kovalčíková, I. Zhukova, N. Hosseini, M. Hičák, I. Dlouhý, P. Tatarko, *Effect of SiC on densification, microstructure and mechanical properties of high entropy diboride $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$* , *J. Eur. Ceram. Soc.* 44(9), 5358 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.072>.
- [16] Q.L. Guo, H. Ying, B.W. Yuan, H.Z. Fan, L. Hua, R.H. Liu, *Preparation and properties of Ta fiber reinforced high-entropy $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ -SiC composite ceramics*, *J. Wang, Ceram. Int.* 50(24), 56070 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.09.266>.
- [17] Y. Yang, J.Q. Bi, K.N. Sun, Y.G. Chen, *Toughened bulk high-entropy diborides with high hardness and enhanced oxidation resistance via SiC whiskers*, *Mater. Charact.* 210, 113814 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2024.113814>.
- [18] W. Hao, X.Z. Lu, L. Li, J.X. Liu, F. Li, G.J. Zhang, *Toughened $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ -SiC composites fabricated by one-step reactive sintering with a unique SiB6 additive*, *J. Adv. Ceram.* 13(1), 86 (2024); <https://doi.org/10.26599/JAC.2024.9220838>.
- [19] X.Q. Shen, J.X. Liu, F. Li, G.J. Zhang, *Preparation and characterization of diboride-based high entropy $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ -SiC particulate composites*, *Ceram. Int.* 45(18), 24508 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.178>.
- [20] Y.J. Shi, W.X. Li, X.R. Zhang, Z.X. Zhang, *Preparation and toughening mechanism of Al_2O_3 composite ceramics toughened by $B_4C@TiB_2$ core-shell units*, *J. Adv. Ceram.* 12(12), 2371 (2023); <https://doi.org/10.26599/JAC.2023.9220826>.
- [21] L.Y. Xiang, L.F. Cheng, L. Shi, X.Y. Yin, L.T. Zhang, *J. Alloys Compd.* 638, 261 (2015).
- [22] Z.L. Huo, X. Wu, C.F. Du, J. Yang, *Ceram. Int.* 50(21), 43927 (2024).
- [23] H. Ying, Q. Guo, Y. Wen, B. Yuan, J. Wu, J. Wang, *Toughening and high-temperature self-lubricating of high-entropy boride ceramics through h-BN*, *J. Adv. Ceram.* 14(8), 9221120 (2025); <https://doi.org/10.26599/JAC.2025.9221120>.
- [24] D. Wang, K. Xu, Q. Li, X. Ding, S. Ran, *Microstructure and Mechanical Properties of In-Situ B_4C - $(TiZrHfNbTa) B_2$ Composite by Reactive Spark Plasma Sintering*, *JOM* 74, 4129 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05377-y>.
- [25] J. Gu, J. Zou, S.K. Sun, H. Wang, S.Y. Yu, J. Zhang, W. Wang, Z. Fu, *Dense and pure high-entropy metal diboride ceramics sintered from self-synthesized powders via boro/carbothermal reduction approach*, *Sci. China Mater.* 62(12), 1898 (2019); <https://doi.org/10.1007/s40843-019-9469-4>.
- [26] S. Kavak, K.G. Bayrak, M. Mansoor, M. Kaba, E. Ayas, Ö. Balcı-Çağiran, B. Derin, M.L. Öveçoğlu, D. Ağaoğulları, *First principles calculations and synthesis of multi-phase $(HfTiWZr)B_2$ high entropy diboride ceramics: Microstructural, mechanical and thermal characterization*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43(3), 768 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.047>.
- [27] J.A. Bearden, *X-Ray Wavelengths*, *Rev. Mod. Phys.* 39(1), 78 (1967); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.39.78>.
- [28] M.A. Blokhin, I.G. Shveitser, *X-ray Spectral Handbook* (Nauka, Moscow, 1982).
- [29] Y. Piao, Q. Jiang, H. Li, J. Liang, H. Matsumoto, Y. Sato, J. Zhang, Y. Chen, *Identify Zr Promotion Effects in Atomic Scale for Co-Based Catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis*, *ACS Catal.* 10(14), 7894 (2020); <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01874>.

- [30] I. Bogomol, E. Ferkhatly, S. Ponomarchuk, Y. Zaulychnyi, M. Karpets, I. Solodkyi, *Ceramic eutectic composites based on B₄C directionally reinforced by high-entropy (TiZrHfNbTa)B₂ boride*, J. Eur. Ceram. Soc. 44(1), 51 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.08.028>.

Y.V. Zaulychnyi, V.T. Mosiak, L.O. Biriukovych, O.V. Stepanov, Y.I. Bogomol

Specific Features of Boron Detection and Interpretation in High-Entropy Borides and B₄C-Based Composites: A Brief Review

*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine,
m.vasyl-imz24@kpi.ua*

The interpretation of boron distribution in high-entropy diboride ceramics and B₄C-based composites remains a challenging task due to the low energy of B K α radiation and its interaction with heavy metallic elements. In the present work, literature data concerning EDS and WDS elemental mapping of high-entropy borides and B₄C–(TiZrHfNbTa)B₂ composites were analyzed in order to identify factors affecting the detection of boron.

Particular attention was paid to the influence of transition-metal components on the intensity of the boron signal. It was shown that the apparent depletion of boron in high-entropy diboride crystallites observed in elemental maps does not necessarily indicate its actual absence. The reduction of the B K α signal is associated with absorption and scattering processes occurring within boride crystallites. A significant contribution to this effect originates from zirconium-containing phases, whose M_{4,5} absorption edge is close to the energy range of boron characteristic radiation.

The obtained results demonstrate that reliable interpretation of boron distribution in multiphase boride systems requires consideration of X-ray absorption effects. These factors should be taken into account when analyzing elemental maps of high-entropy borides and B₄C-containing composites.

Keywords: high-entropy borides, boron carbide, EDS mapping, WDS mapping, boron distribution, B K α radiation, X-ray absorption, high-entropy ceramics, B₄C–(TiZrHfNbTa)B₂ composites.