

Одержання, структура, властивості

УДК 621.921.343

**О. А. Щерецький^{1,*}, В. О. Щерецький¹, Д. А. Стратійчук²,
В. З. Туркевич^{2,**}, О. С. Осіпов²**

¹Фізико-технологічний інститут металів та сплавів,
НАН України, м. Київ, Україна

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля,
НАН України, м. Київ, Україна

*07shch@ukr.net

**vturk@ism.kiev.ua

Вплив кисню на взаємодію високоентропійного сплаву (NiFeCoCrTiAl) з кубічним нітридом бору

Досліджено термодинамічні аспекти взаємодії високоентропійних сплавів (BEC) системи Ni–Fe–Co–Cr–Ti–Al з кубічним нітридом бору (cBN) за високих температур у середовищі з киснем і без нього. Використано CALPHAD-моделювання та літературні дані для оцінки температурної залежності зміни енергії Гіббса реакцій утворення нітридів, боридів та оксидів. Показано, що присутність кисню суттєво змінює термодинамічні умови перебігу реакцій, зокрема знижує ймовірність прямої взаємодії Ti та Al з cBN за рахунок формування оксидних фаз. Порівняльний аналіз з реакціями чистих металів вказує на знижену активність Ti та Al у складі BEC, що узгоджується з результатами CALPHAD-розрахунків. Виконані експериментальні високотемпературні дослідження методом синхронного термічного аналізу в повній мірі підтвердили термодинамічні розрахунки. Отримані результати можуть бути використані для розробки складів високоентропійних сплавів у разі застосування в композиційних матеріалах на основі cBN.

Ключові слова: високоентропійні сплави, CALPHAD-моделювання, термодинамічні розрахунки, енергія Гіббса, кубічний нітрид бору.

АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ ТА СТАН ПИТАННЯ

Кубічний нітрид бору (cBN) є одним із найтвердіших відомих матеріалів, що поступається лише алмазу, однак він значно перевершує останній за термохімічною стабільністю, особливо в присутності залізовмісних сплавів за високих температур. Завдяки цьому cBN широко використовують як абразивний і конструкційний матеріал у різноманітних технологіч-

них застосуваннях, зокрема для високошвидкісної обробки металів та виготовлення твердосплавних інструментів. Серед нових класів матеріалів, які потенційно можуть використовувати як зв'язку для отримання композитів на основі cBN, особливу увагу привертають високоентропійні сплави (БЕС), зокрема на основі систем NiFeCoCrTiAl. Взаємодія таких сплавів із cBN за високих температур може суттєво впливати на структурну цілісність інструментальних композицій (ІК), тому потребує додаткового термодинамічного аналізу. Наявність кисню в робочому середовищі в процесі отримання ІК також може суттєво змінити термодинаміку реакцій між cBN і компонентами БЕС, це сприяє утворенню оксидів замість нітридів або боридів, що змінює напрям та кінетику фазоутворення і впливає на термічну стабільність системи.

Кубічний нітрид бору виявляє високу стійкість до окиснення до температури 1300–1400 °С, після чого може утворюватися B₂O₃, що леткий за високих температур, особливо у відкритій атмосфері [1]. Метали IV–V груп (Ti, Zr, Hf, V) активно взаємодіють з cBN з утворенням боридів і нітридів, як показано у [2–4]. Наприклад, для Ti можливі такі реакції:



У присутності кисню замість нітридів можуть формуватися оксиди: TiO₂, Al₂O₃ тощо [5]. Наявність кисню змінює напрямок реакції в сторону утворення оксидів, як видно з аналізу стандартних енергій Гіббса. Це суттєво впливає на можливість утворення проміжних фаз між cBN і компонентами БЕС [6, 7]. Високоентропійні сплави демонструють складну термодинамічну поведінку. Їхні компоненти можуть мати різну хімічну активність до cBN, але у БЕС активність кожного елементу знижується порівняно з чистими металами [8]. Це може зменшити реакційну здатність БЕС з cBN, особливо в інертному середовищі. Розрахунки [9] показують, що для системи БЕС з вмістом ~ 10 % Ti та ~ 10 % Al утворення оксидів (TiO₂, Al₂O₃) в присутності кисню термодинамічно вигідніше, ніж формування боридів або нітридів. Основні термодинамічні характеристики боридів і нітридів металів, які входять у склад БЕС (NiFeCoCrTiAl), за аналізом літературних джерел, наведено в табл. 1. Як видно, найбільш негативними є значення стандартної енергії утворення боридів та нітридів для алюмінію, титану та цирконію. У літературі також є дані про вплив різних елементів на процес отримання cBN-композитів [26–28] (табл. 2).

Таблиця 1. Термодинамічні характеристики боридів і нітридів металів, які входять до складу БЕС (NiFeCoCrTiAl)

Сполука	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$C_{p298},$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$S_{298},$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta_f H_{298},$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f G_{298},$ кДж·моль ⁻¹
BN _к	2973 [12]	15,95 [11]	6,71 [11]	-266,8 [10]	-242,1 [10]
BN _г	2327* [12]	19,7 [13]	14,8 [13]	-254,4 [13]	-225,0 [13]
AlB ₂	972* [14]	43,6 [21]	42,9 [14]	-23,0 [14]	-23,91 [14]
AlB ₁₂	2094 [14]	149,6 [15]	92,3 [14]	-149,72 [14]	-147,99 [14]
AlN	2500 [18]	30,1 [13]	20,2 [13]	-318,0 [18]	-287,0 [18]
Fe ₂ B	1389 [18]	60,33 [15]	58,95 [15]	-28,45 [15]	-28,0 [15]
FeB	1658 [18]	38,92 [15]	36,2 [15]	-64,6 [15]	-65,5 [15]
Fe ₂ N	400* [17]	69,9 [21]	101,3 [21]	-11,4 [16]	-13,1 [16]
Fe ₄ N	691* [21]	122,6 [21]	154,8 [21]	-18,6 [16]	-12,5 [16]

Таблиця 1. (Продовження)

CoB	1462 [20]	36,68 [15]	31,80 [15]	-75,80[14]	-74,57[15]
Co ₂ B	1276 [20]	58,98 [21]	59,83 [21]	-125,52 [21]	-123,69 [21]
Co ₃ N	~ 1320 [22]	91,93 [21]	98,7 [21]	+8,4 [21]	+34 [21]
NiB	1026* [23]	34,63 [15]	30,12 [15]	-46,86 [23]	-98,73 [21]
Ni ₃ N	550–680 [24]	–	–	+15,67 [24]	+34,16 [24]
TiB ₂	3225 [25]	43,68 [25]	24,43 [25]	-323,63 [15]	-319,5 [15]
TiN	2947 [18]	37,09 [15]	30,33 [15]	-323,0 [15]	-294,34 [15]
ZrB ₂	3246 [21]	48,41 [15]	35,94 [15]	-328,03 [15]	-323,62 [15]
ZrN	2952 [18]	40,42 [15]	38,87 [15]	-371,54 [15]	-342,96 [15]
CrB	1950 [21]	35,92 [21]	24,06 [21]	-75,31 [21]	-73,68 [21]
Cr ₂ N	–	66,07 [21]	64,85 [21]	-125,5 [21]	-102,2 [21]
CrN	1770* [19]	52,68 [21]	37,71 [21]	-117,15 [21]	-92,8 [21]
VB	–	36,02 [21]	29,3 [21]	-138,5 [21]	-136,8 [21]
VN	2050 [19]	38,02 [15]	37,28 [15]	-217,99 [15]	-192,01 [15]

Примітка. $T_{пл}$ – температура плавлення; C_{p298} – теплоємність за температури 298 К; S_{298} – ентропія системи за температури 298 К; $\Delta_f H_{298}$ – ентальпія за температури 298 К; $\Delta_f G_{298}$ – зміна енергії Гіббса за температури 298 К; * – сполука розкладається.

Таблиця 2. Вплив елементів та сполук на процес спікання cBN-композитів [26–28]

Елемент, сполука	Негативний вплив	Механізм впливу
Al, Si, Ti (у надмірній кількості)	Реагують із cBN з утворенням боридів, нітридів або оксинітридів за високої температури	Деструкція cBN
Fe, Ni, Co (у надконтрольній кількості)	Каталізують перетворення cBN → hBN (гексагональний нітрид бору)	Фазова трансформація
Mn	Легко окислюється до MnO, Mn ₂ O ₃ – у присутності cBN та O ₂ можливе утворення складних фаз, які знижують термостійкість композита	Окиснення, деградація
O ₂ , N ₂ (з атмосфери, залишки технологічних газів)	Викликають окиснення та деградацію cBN або реакцію з металами	Окиснення, деградація
C (вуглець, графіт)	Утворення B ₄ C, BCN або деградації cBN	Реакційне послаблення структури
Cu, Zn, Sn, Pb	Має низьку змочуваність з cBN, погане зв'язування	Погана адгезія
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ (залишкові оксиди)	Знижують спікання через погану змочуваність або створення пор	Шлакування, слабка адгезія
S, Cl	Можуть утворювати леткі та токсичні фази, які погіршують спікання	Хімічна нестабільність

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Термодинамічна оцінка взаємодії чистих металів, які входять до складу ВЕС (NiFeCoCrTiAl) з cBN

Як видно з табл. 1, із металів, які входять до складу досліджуваного ВЕС, найбільш висока реакційна активність до cBN в Al та Ti, а Ni, Fe, Cr, Co проявляють значно нижчу активність. Основні можливі реакції металів, які входять до складу ВЕС з cBN в інертному середовищі наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Основні можливі реакції металів, які входять до складу ВЕС з cBN в інертному середовищі

Метал	Основна реакція з cBN в інертному середовищі
Al	$13\text{Al} + 12\text{cBN} \rightarrow \text{AlB}_{12} + 12\text{AlN}$
Ti	$3\text{Ti} + 2\text{cBN} \rightarrow \text{TiB}_2 + 2\text{TiN}$
Cr	$2\text{Cr} + 2\text{cBN} \rightarrow 2\text{CrB} + \text{N}_2$
Fe	$2\text{Fe} + 2\text{cBN} \rightarrow 2\text{FeB} + \text{N}_2$
Ni	$2\text{Ni} + 2\text{cBN} \rightarrow 2\text{NiB} + \text{N}_2$
Co	$4\text{Co} + 2\text{cBN} \rightarrow 2\text{Co}_2\text{B} + \text{N}_2$

Для розрахунку зміни енергії Гіббса з температурою для цих реакцій використовували таке лінійне наближення:

$$\Delta G(T) = \Delta G_{298} - \Delta S(T - 298), \quad (2)$$

де ΔG_{298} – стандартна зміна енергії Гіббса за температури $T = 298 \text{ K}$:

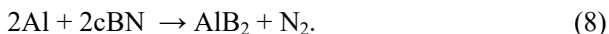
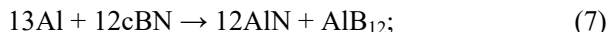
$$\Delta G_{298} = \sum \Delta G_{\text{пр}} - \sum \Delta G_{\text{р}}, \quad (3)$$

де $\sum \Delta G_{\text{пр}}$ – сума енергій Гіббса утворення продуктів реакції; $\sum \Delta G_{\text{р}}$ – сума енергій Гіббса утворення вихідних речовин. Зміна ентропії системи в результаті реакції:

$$\Delta S = \sum S_{\text{пр}} - \sum S_{\text{р}}. \quad (4)$$

Розраховані температурні залежності зміни енергії Гіббса взаємодії металів, які входять до складу ВЕС з cBN (без O_2), наведено на рис. 1, де видно, що Ni, Fe, Co, Cr мають позитивні значення, тому не взаємодіють з cBN. Al та Ti мають великі від’ємні значення енергії Гіббса, тому можуть активно взаємодіяти з cBN. Для найбільш активних металів Ti та Al розглянемо детально всі можливі реакції.

Можливими є такі реакції взаємодії Al з cBN:



Для розрахунку зміни енергії Гіббса з температурою для реакцій взаємодії Al з cBN використовуємо рівняння (2). Розраховані температурні залежності зміни енергії Гіббса для реакцій взаємодії Al з cBN показано на рис. 2. Як видно, для перших двох реакцій ΔG зростає з температурою (тобто стає менш негативною), а для третьої – навпаки. Продуктами взаємодії реакцій (5), (6), (7) є тверді сполуки AlN, AlB_2 , AlB_{12} , які мають низьку ентропію через утво-

рення структурно впорядкованих фаз, тому загальна ентропія реакції від'ємна ($\Delta S < 0$), що і призводить до зростання ΔG цих реакцій. Під час протікання реакції (8) утворюється газоподібний продукт N_2 , тому ентропія значно зростає ($\Delta S > 0$), відповідно ΔG зменшується з підвищенням температури. У результаті реакції (6) та (7) утворюються дуже термодинамічно стабільні фази – AlB_2 , AlB_{12} і AlN , які мають великі від'ємні ентальпії утворення (ΔH), що компенсує від'ємне значення ΔS та забезпечує значні від'ємні значення енергії Гіббса реакції. Як видно на рис. 2, найбільш енергетично вигідна реакція (7).

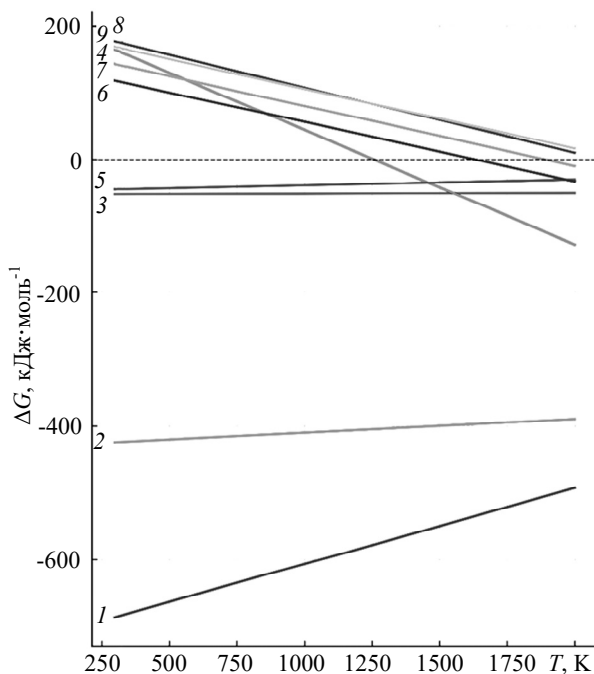
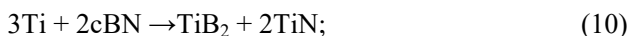


Рис. 1. Температурна залежність зміни енергії Гіббса реакцій взаємодії металів, які входять до складу ВЕС з cBN:

- 1 – $12Al + 12BN \rightarrow AlB_{12} + 12AlN$ ($\Delta G_{1500\text{ K}} = -550,1$ кДж),
- 2 – $3Ti + 2BN \rightarrow TiB_2 + 2TiN$ ($\Delta G_{1500\text{ K}} = -339,8$ кДж),
- 3 – $Ti + BN \rightarrow TiN + B$ ($\Delta G_{1500\text{ K}} = -50,9$ кДж),
- 4 – $Ti + 2BN \rightarrow TiB_2 + N_2$ ($\Delta G_{1500\text{ K}} = -41,9$ кДж),
- 5 – $Al + BN \rightarrow AlN + B$ ($\Delta G_{1500\text{ K}} = -34,2$ кДж),
- 6 – $2Co + BN \rightarrow Co_2B + \frac{1}{2}N_2$ ($\Delta G_{1500\text{ K}} = 11,6$ кДж),
- 7 – $Ni + BN \rightarrow NiB + \frac{1}{2}N_2$ ($\Delta G_{1500\text{ K}} = 35,0$ кДж),
- 8 – $Fe + BN \rightarrow FeB + \frac{1}{2}N_2$ ($\Delta G_{1500\text{ K}} = 58,9$ кДж),
- 9 – $Cr + BN \rightarrow CrB + \frac{1}{2}N_2$ ($\Delta G_{1500\text{ K}} = 61,1$ кДж).

Можливими є такі хімічні реакції взаємодії Ti з cBN:



Температурні залежності вільної енергії Гіббса для цих реакцій показано на рис. 3. Як видно, для першої реакції ΔG має невелике негативне значення та практично не змінюється з температурою. Для реакції (10) ΔG дещо зростає з температурою (тобто стає менш негативною), але все одно має дуже велике негативне значення (значно більше, ніж для аналогічної реакції з Al),

що вказує на те, що зі всіх досліджених систем ця реакція найбільш вірогідна. ΔG для реакції (11) різко зменшується та за температур вище 1400 °С стає негативним, що вказує на те, що ця реакція можлива за високих температур.

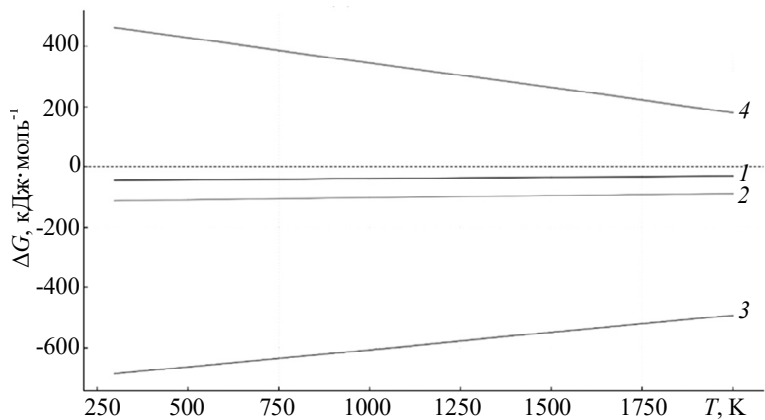


Рис. 2. Температурні залежності зміни енергії Гіббса для реакцій (5)–(8) взаємодії Al з cBN: 1 – (5), 2 – (6), 3 – (7), 4 – (8).

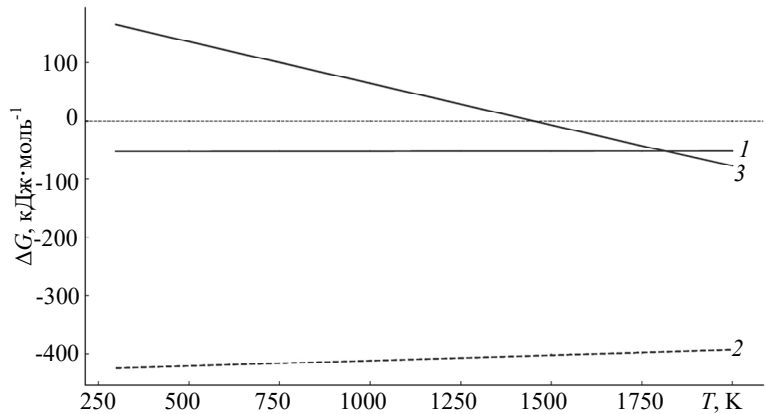
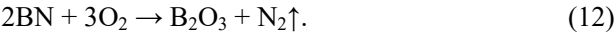


Рис. 3. Температурні залежності зміни енергії Гіббса для реакцій (9)–(11) взаємодії Ti з cBN: 1 – (9); 2 – (10); 3 – (11).

Вплив кисню на взаємодію чистих металів з cBN

В присутності кисню взаємодія між металами, які входять до складу ВЕС, та cBN активізується, тому що в результаті окислення cBN утворюється B_2O згідно з реакцією



Для визначення можливих реакцій взаємодії металів, які входять до складу ВЕС (NiFeCoCrTiAl), з cBN у присутності кисню зробимо порівняльний термодинамічний аналіз енергій утворення Гіббса для оксидів, нітридів та боридів у цих умовах.

Термодинамічні характеристики основних оксидів металів, які входять до складу ВЕС (NiFeCoCrTiAl), наведено в табл. 4.

Температурну залежність зміни енергії Гіббса взаємодії металів, які входять до складу ВЕС, з киснем наведено на рис. 4.

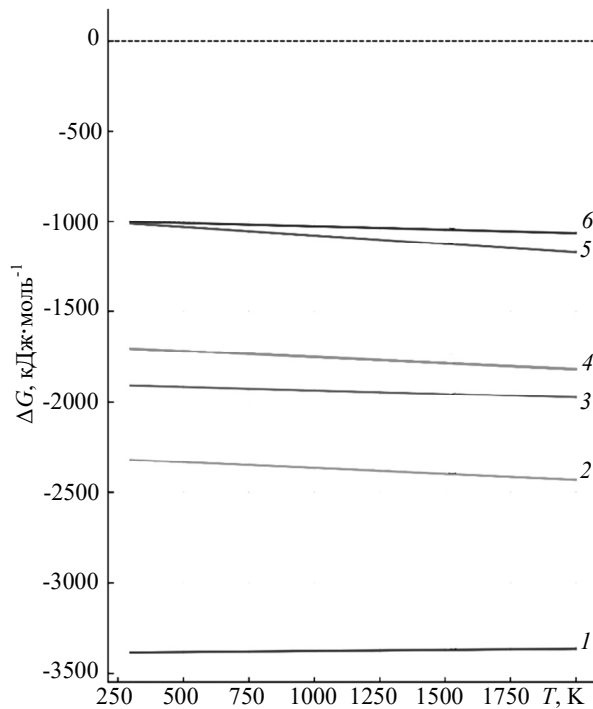


Рис. 4. Температурна залежність зміни енергії Гіббса взаємодії металів, які входять до складу БЕС, з киснем:

- 1 – Al oxidation: $4\text{Al} + 3\text{O}_2 > 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\Delta G_{1500\text{ K}} = -3368,1$ кДж);
 2 – Cr oxidation: $4\text{Cr} + 3\text{O}_2 > 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\Delta G_{1500\text{ K}} = -2396,9$ кДж);
 3 – Ti oxidation: $4\text{Ti} + 3\text{O}_2 > 2\text{TiO}_2$ ($\Delta G_{1500\text{ K}} = -1955,7$ кДж);
 4 – Fe oxidation: $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 > 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\Delta G_{1500\text{ K}} = -1781,7$ кДж);
 5 – Co oxidation: $4\text{Co} + 3\text{O}_2 > 4\text{CoO}$ ($\Delta G_{1500\text{ K}} = -1123,8$ кДж);
 6 – Ni oxidation: $4\text{Ni} + 3\text{O}_2 > 4\text{NiO}$ ($\Delta G_{1500\text{ K}} = -1047,3$ кДж).

Таблиця 4. Термодинамічні характеристики основних оксидів металів, які входять до складу БЕС (NiFeCoCrTiAl) [29, 30]

Оксид (фаза)	$\Delta H_{f(298)}$, кДж·моль ⁻¹	$S_{(298)}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta G_{f(298)}$, кДж·моль ⁻¹
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-1675,69	50,92	-1690,9
TiO ₂	-938,72	50,62	-953,8
Cr ₂ O ₃	-1134,70	80,65	-1158,7
CoO	-237,74	52,85	-253,5
Fe ₂ O ₃	-825,50	87,33	-851,5
NiO	-239,70	38,00	-251,0

Порівняння значень енергії утворення Гіббса для боридів та нітридів (див. табл. 1) та для оксидів (див. табл. 4) дало можливість визначити найбільш вірогідні реакції взаємодії в системі $\text{Me} + \text{cBN} + \text{O}_2$, які наведено в табл. 5.

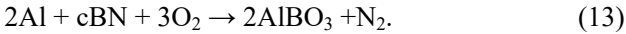
Було використано термодинамічні дані з табл. 1 та 4 та розраховано зміну енергії утворення для цих реакцій та побудовано залежність цієї енергії від температури. Температурну залежність зміни енергії Гіббса взаємодії металів, які входять до складу БЕС, з cBN в інертному середовищі та в присутності кисню наведено на рис. 5. Як видно, у присутності кисню всі метали, які

входять до складу ВЕС, можуть реагувати з cBN. Найбільшу від'ємну енергію Гіббса взаємодії спостерігали для Ti (найбільш вірогідна взаємодія), а найменшу вірогідність взаємодії, за цих умов, спостерігали для Ni, далі іде кобальт, залізо та хром, їхня енергія Гіббса взаємодії з cBN має невеликі від'ємні значення за цих умов, що вказує на те, що такі взаємодії можуть відбуватися, тому вміст цих елементів, особливо заліза та хрому у ВЕС, має бути мінімально можливим.

Таблиця 5. Найбільш вірогідні реакції металів, які входять до складу ВЕС з cBN у присутності кисню

Метал	Основна реакція в присутності cBN + O ₂	Продукти
Al	2Al + 3O ₂ → Al ₂ O ₃ 2Al + B ₂ O ₃ → 2AlBO ₃	Al ₂ O ₃ , AlBO ₃
Ti	5Ti + 2cBN + O ₂ → 2TiB ₂ + 3TiO ₂ + N ₂	TiO ₂ , TiB ₂ , N ₂
Cr	4Cr + 2cBN + 1,5O ₂ → 2CrB + Cr ₂ O ₃ + N ₂	Cr ₂ O ₃ , CrB, N ₂
Fe	4Fe + cBN + 1,5O ₂ → 2FeB + Fe ₂ O ₃ + N ₂	Fe ₂ O ₃ , FeB, N ₂
Ni	4Ni + 2cBN + O ₂ → 2NiB + 2NiO + N ₂	NiO, NiB, N ₂
Co	6Co + 2cBN + O ₂ → 2Co ₂ B + 2CoO + N ₂	CoO, Co ₂ B, N ₂
cBN	2cBN + 1,5O ₂ → B ₂ O ₃ + N ₂	B ₂ O ₃ , N ₂

Al поводить себе по-особливому, він не може в цих умовах утворювати ні боридів, ні нітридів, а утворюється Al₂O₃, тому що його енергія Гіббса під час утворення значно більш негативна (−1690.9 кДж·моль^{−1}), ніж для нітридів (−287,0 кДж·моль^{−1}) та боридів (−287,0 кДж·моль^{−1}). Для Al найбільш вірогідна реакція



Інформації про значення енергії Гіббса для утворення сполуки AlBO₃ у відкритому доступі немає, тому її розраховували з врахуванням енергії утворення, взятої із [31]:

$$\Delta H_f = -3,128 \text{ eV} \cdot \text{ат.}^{-1} \times 5 \text{ ат.} \times 96,485 \text{ кДж} \cdot \text{eV}^{-1} = -1510 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Значення ентропії для AlBO₃ також відсутні у відкритому доступі, тому було використано середнє значення між $S(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 50 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ і $S(\text{B}_2\text{O}_3) \approx 54 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, це дає $\sim 52 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ як оцінку для AlBO₃.

Особливості взаємодії металів у складі ВЕС (NiFeCoCrTiAl) з cBN

Високоентропійні сплави мають високу ентропію змішування, що призводить до зниження хімічної активності компонентів, зокрема активних – Ti і Al. Це проявляється в меншій здатності утворювати нітриди, бориди або оксиди, що пояснюється зменшенням реальної активності (a_i) елемента порівняно з чистим металами. У складі ВЕС (NiFeCoCrTiAl) активність Ti та Al суттєво менша одиниці (на відміну від чистих металів, де $a_i = 1$). За CALPHAD-оцінкою активності Al (і Ti) у сплаві ВЕС AlCoCrFeNi-типу істотно менші одиниці в широкому діапазоні температур, що знижує вірогідність протікання реакцій з BN порівняно з чистими металами [33]. У термодинаміці реакцій це враховується як

$$\Delta G_{\text{ВЕС}}(T) = \Delta G^0(T) + RT \ln Q; \quad (14)$$

$$Q = \frac{\prod_{\text{пр}} n a_j}{\prod_{\text{р}} n a_i}, \quad (15)$$

де n – число молей; a_j – активність продуктів реакції; a_i – активність реагентів реакції.

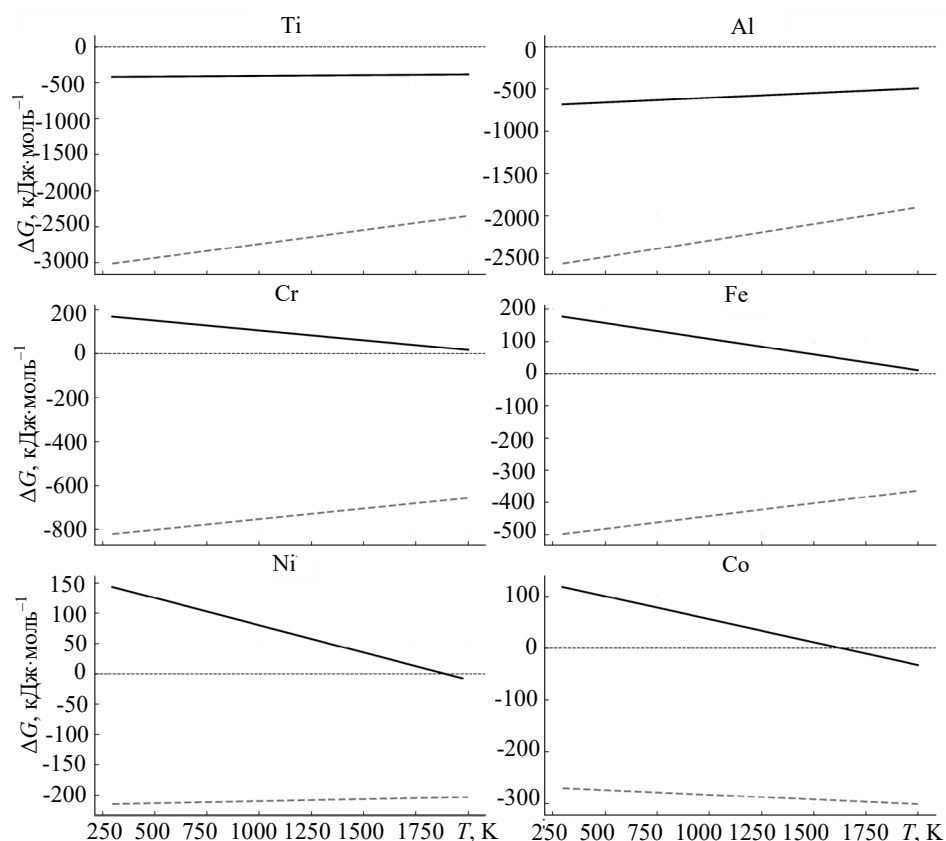


Рис. 5. Температурні залежності зміни енергії Гіббса реакції взаємодії металів Al, Ti, Cr, Fe, Ni, Co, які входять до складу BEC, з cBN без кисню (суцільна лінія) та в присутності кисню (пунктирна лінія).

Для чистих металів $a_i = 1$, для металів у складі BEC $a_i = \gamma_i x_i a$, де x_i – мольна частка; γ_i – коефіцієнт активності. Причому коефіцієнт активності для металів, які входять до складу BEC, завжди < 1 . У наближенні ідеального розчину, коли $a_i = x_i$, а продукти реакції вважаються чистими твердими фазами та їхня активність дорівнює 1 ($a_j = 1$), тоді, якщо в реакції бере участь n_{Ti} молекул Ti та n_{Al} молекул Al, можна записати

$$\Delta G_{\text{BEC}}(T) = \Delta G_{\text{ч}}(T) + RT \left(n_{\text{Ti}} \ln \frac{1}{\gamma_{\text{Ti}} x_{\text{Ti}}} + n_{\text{Al}} \ln \frac{1}{\gamma_{\text{Al}} x_{\text{Al}}} \right). \quad (16)$$

Температурні залежності зміни енергії Гіббса реакцій взаємодії Ti та Al (коефіцієнти активності 1, 0,8, 0,5) з cBN у складі 38Ni16Co16Cr15Fe10Ti5Al¹ та 38Ni16Co16Cr10Fe10Ti10Al, розраховані за рівнянням (16), наведено на

¹ Тут і далі склад сплаву вказано в % (за масою).

рис. 6, 7, 8. Видно, що вірогідність взаємодії Ti та Al в складі ВЕС значно нижча, ніж для чистих металів. Особливо сильно зменшується реакційна здатність Al, а за коефіцієнта активності 0,5 та за високих температур (> 1700 K) його взаємодія з cBN стає мало імовірною.

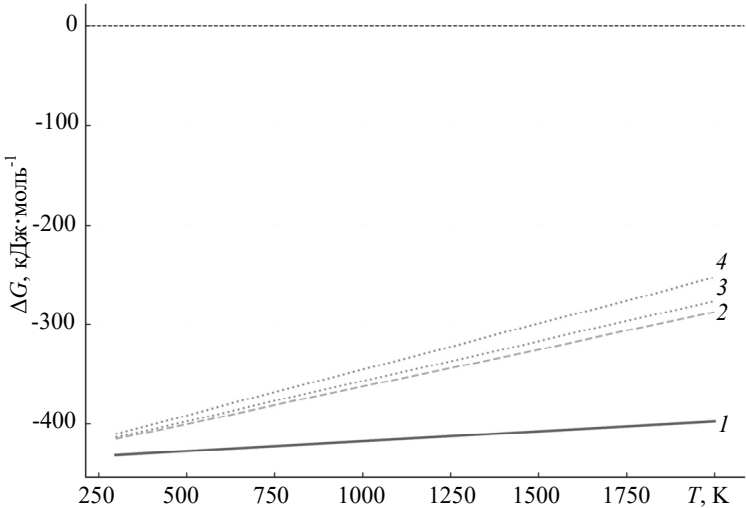


Рис. 6. Температурні залежності зміни енергії Гіббса реакції взаємодії титану в складі сплаву 38Ni16Co16Cr15Fe10Ti5Al з cBN: 1 – чистий титан; 2, 3, 4 – титан у складі сплаву, коефіцієнти активності – 1, 0,8, 0,5 відповідно.

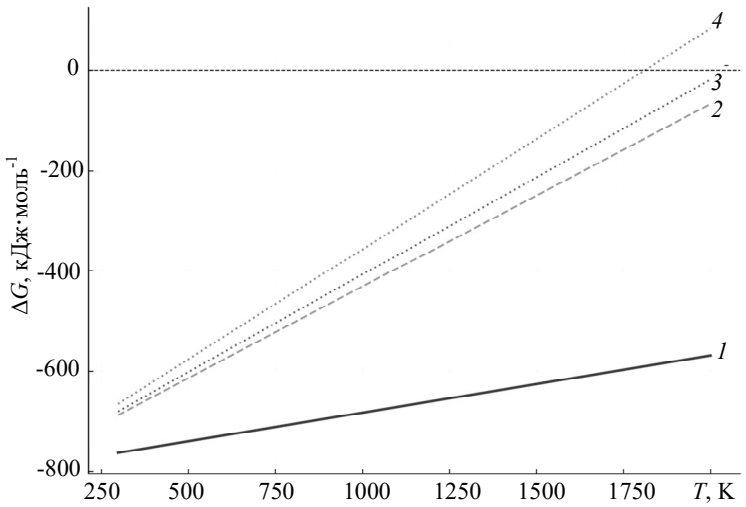


Рис. 7. Температурні залежності зміни енергії Гіббса реакції взаємодії Al в складі сплаву 38Ni16Co16Cr15Fe10Ti5Al з cBN: 1 – чистий алюміній; 2, 3, 4 – алюміній в складі сплаву, коефіцієнти активності 1, 0,8, 0,5 відповідно.

Вплив високого тиску (> 5 ГПа) на термодинаміку взаємодії ВЕС–cBN

Вільну енергію Гіббса для будь-якої реакції за підвищеного тиску визначали за рівнянням:

$$\Delta G(p,T) = \Delta G^0(T) + \int_{P_0}^P p \Delta V dp \tag{17}$$

де $\Delta G_0(T)$ – стандартна зміна енергії Гіббса за значення $P_0 = 0,1$ МПа; ΔV – різниця молярних об'ємів продуктів та реагентів; P – зовнішній тиск.

Для реакцій з участю газів додатково було враховано активність газової фази:

$$\Delta G(p, T) = \Delta G_0(T) + nRT \ln(P/P_0). \quad (18)$$

де n – кількість молів газу, що утворюються.

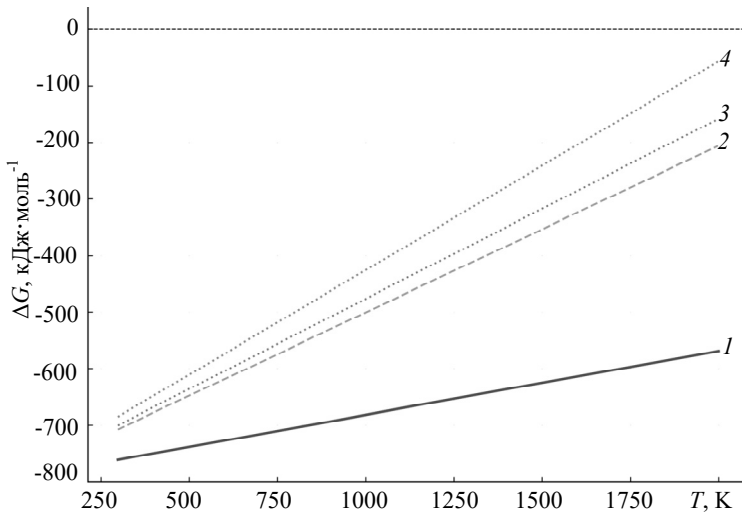


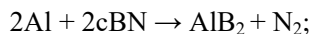
Рис. 8. Температурні залежності зміни енергії Гіббса реакції взаємодії Al в складі сплаву 38Ni16Co16Cr10Fe10Ti10Al з cBN: 1 – чистий Al; 2, 3, 4 – Al в складі сплаву, коефіцієнти активності – 1, 0,8, 0,5 відповідно.

Вплив тиску на реакції без участі газів (наприклад, для реакції типу $3\text{Ti} + 2\text{cBN} \rightarrow \text{TiB}_2 + 2\text{TiN}$)

За тиску > 5 ГПа зміну ΔG визначають виключно через ΔV . Оскільки утворювані фази (нітриди, борида, оксиди) мають вищу густину, ніж вихідні реагенти, то $\Delta V < 0$, і доданок $\int \Delta V dp$ має від'ємне значення. Це означає, що підвищення тиску стабілізує тверді продукти і робить реакції ще більш термодинамічно вигідними.

Вплив тиску на реакції, коли в продуктах присутні гази

Було розраховано зміну енергії Гіббса для реакції (за умови $n = 1$, $P = 6$ ГПа, $P_0 = 0,1$ МПа, $T = 1800$ К):



$$nRT \ln(P/P_0) = 8,314 \cdot 1800 \cdot \ln(6 \cdot 10^4) \approx 170 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Цей позитивний внесок зменшує термодинамічну вірогідність реакції з утворенням газоподібного азоту. Тобто, високий тиск пригнічує реакції з виділенням газової фази, зміщуючи рівновагу в бік утворення твердих нітридних та боридних фаз.

За високого (> 5 ГПа) тиску навіть за температури 1500°C кисень практично не впливає на протікання вище вказаних реакцій, тому що його дифузія в твердий BN значно ускладнена. За тиску > 5 ГПа кисень погано проникає в пори між кристаликами cBN. Навіть якщо термодинаміка допускає реакцію, кінетично вона сильно гальмується [33]. Тому реакції між вказаними металами та cBN за високого (> 5 ГПа) тиску протікають аналогічно, як в інертному

середовищі. Отже, cBN має високу термічну стабільність і не окислюється в присутності кисню за тиску > 5 ГПа.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Експериментальні дослідження взаємодії BEC (NiFeCoCrTiAl) з cBN

Дослідження взаємодії BEC (NiFeCoCrTiAl) з cBN проводили методом синхронного термічного аналізу (СТА) за допомогою приладу STA 449F1 фірми NETZSCH (Німеччина). Він дозволяє проводити досліди за температурі до $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в інертній, окислювальній або відновній атмосфері. Атмосфера може бути як статичною, так і динамічною. Точність вимірювання температур складала $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Прилад забезпечено автоматичною системою вакуумування і вбудованим контролером газового потоку на два продувальних і один захисний газ. Експерименти проводили в автоматичному режимі, всі поточні його параметри фіксувались і зберігаються в цифровому вигляді. Обробку отриманих експериментальних даних проводили за допомогою спеціального програмного забезпечення "Proteus analysis". Швидкість нагріву досліджуваних зразків становила 15 K/хв . Термогравіметрія (ТГ) дозволяє під час проведення експерименту визначати поточну масу зразку з точністю $1 \cdot 10^{-7}\text{ г}$. Чутливість реєстрації сигналу диференціально сканувальної калориметрії (ДСК) становить $< 1\text{ мВт}$. Висока чутливість ДСК дозволяє виявити навіть незначні теплові ефекти, що виникають у матеріалі під час нагріву або охолодження, з іншого боку, фіксувати зміни теплофізичних властивостей досліджуваного зразку. Здатність термічних терезів фіксувати під час експерименту найменшу зміну маси зразку дозволяє реєструвати процеси, які проходять у сплавах під час нагрівання. Тому за приростом ваги зразку можна виявити та проконтролювати окислення сплавів. За втратою ваги зразку можна відслідковувати процес випаровування та розкладання.

До аналізу взаємодії BEC з cBN було досліджено термічну стабільність cBN в інертному середовищі (аргон) та на повітрі в інтервалі температур від кімнатної до $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, результати досліджень приведені на рис. 9. В інертному середовищі cBN термічно стабільний у дослідженому інтервалі температур (див. рис. 9, криві ТГ (1) та ДСК (1')). На повітрі cBN починає активно окислюватися за температури $1094\text{ }^{\circ}\text{C}$, на це вказує різке збільшення ваги зразку, також фіксували виділення тепла (див. рис. 9, криві ТГ (2) та ДСК (2')).

Дослідження взаємодії cBN з чистими металами, які входять до складу BEC, та сплавом $38\text{Ni}16\text{Co}16\text{Cr}20\text{Fe}5\text{Ti}5\text{Al}$ проводили у такий спосіб: шматочок ($30\text{--}59\text{ мг}$) металу чи сплаву клали на дно тигля з Al_2O_3 , зверху засипали дрібнодисперсним ($5\text{--}10\text{ мкм}$) порошком cBN та нагрівали зразок у синхронному термічному аналізаторі в середовищі інертного газу (Ar) з швидкістю 15 K/хв . Результати досліджень приведено на рис. 10. Як видно, нікель та хром не взаємодіють з cBN (на кривій СТА для нікелю спостерігали тільки пік, який відповідає його плавленню, на кривій для Cr піків не спостерігали). Al починає взаємодіяти за температури $916\text{ }^{\circ}\text{C}$, на що вказує початок виділення тепла. На кривих СТА для Ti спостерігали два піки: ендотермічний за температури $881\text{ }^{\circ}\text{C}$, що відповідає переходу однієї кристалічної структури титану в іншу ($\alpha\text{--}\beta$ перехід) та екзотермічний за температури $1547\text{ }^{\circ}\text{C}$, що вказує на початок взаємодії в цій системі.

Криві СТА дослідження взаємодії BEC з cBN наведено на рис. 11. В інертному середовищі cBN не взаємодіє з BEC у дослідженому інтервалі температур, на кривих спостерігали тільки пік плавлення BEC (ендотермічний пік за температурі $1354,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. На повітрі (див. рис. 11, криві ТГ (2) та ДСК (2')) cBN починає ак-

тивно окислятися за температури 1072,9 °C, на це вказує різке збільшення ваги зразку (див. рис. 11, 2'), та активне виділення тепла (див. рис. 11, 2). Також на кривій СТА спостерігали плавлення ВЕС (ендотермічний пік за температури 1439,1 °C) та його взаємодія з продуктами окислення cBN, причому цю взаємодію відбувається із зменшенням ваги зразку. Необхідно відмітити, що за високих температур (вище 1300 °C) відбувається взаємодія продуктів окислення cBN з матеріалом тигля (Al_2O_3), що необхідно враховувати під час проведення експериментальних досліджень.

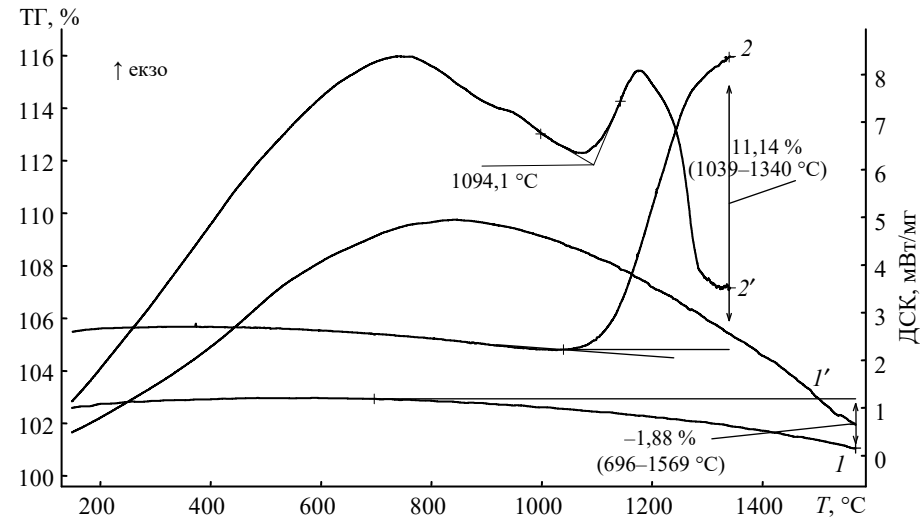


Рис. 9. Криві СТА: ТГ (1, 2) та ДСК (1', 2') під час нагрівання cBN в інертному середовищі (1, 1') та на повітрі (2, 2').

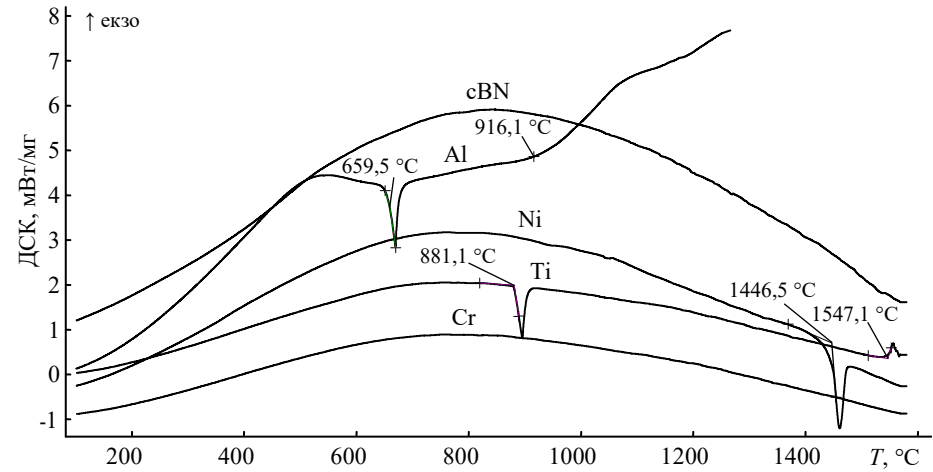


Рис. 10. Криві ДСК: взаємодія cBN з чистими металами, які входять до складу ВЕС.

ВИСНОВКИ

Проведено термодинамічний аналіз взаємодії компонентів ВЕС Ni–Fe–Co–Cr–Ti–Al з cBN у присутності кисню та без нього та встановлено, що основними реакціями взаємодії є утворення TiN, TiB_2 , AlN та AlB_{12} , а в кисневмісному середовищі – також стабільних оксидів TiO_2 , Al_2O_3 та AlBO_3 .

У присутності кисню взаємодія в дослідженій системі активізується, всі метали, які входять до складу ВЕС, можуть реагувати з сBN.

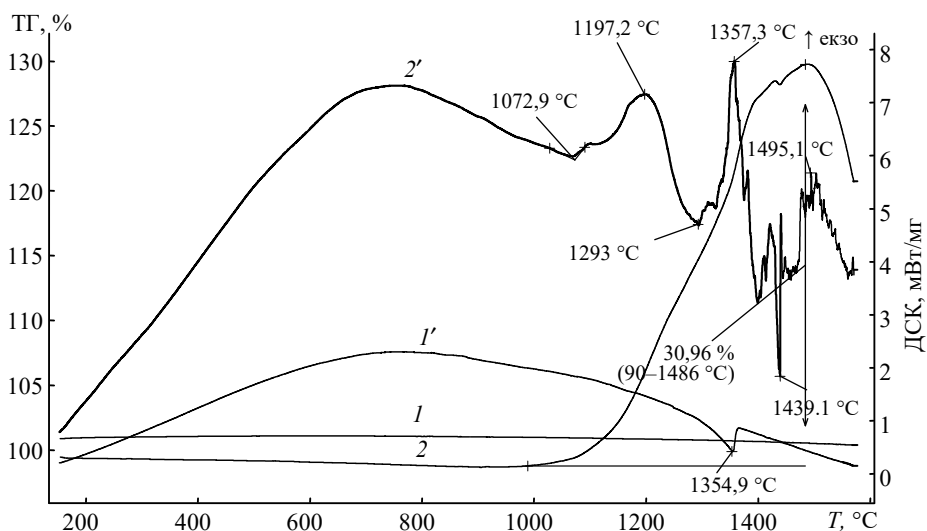


Рис. 11. Криві СТА: ТГ (1, 2) та ДСК (1', 2') під час взаємодії сBN з ВЕС в інертному середовищі (1, 1') та на повітрі (2, 2').

CALPHAD-аналіз підтвердив, що активність металів у складі ВЕС істотно нижча за їхню активність у чистих металах, що додатково зменшує їхню взаємодію з сBN. В інертному середовищі більшість металів, які входять до складу дослідженого ВЕС (Ni, Co, Fe, Cr) не будуть взаємодіяти з сBN за виключенням Ti та Al. Вірогідність взаємодії Ti та Al у складі ВЕС значно нижча ніж для чистих металів. Особливо сильно понижується реакційна здатність Al, а за коефіцієнта активності 0,5 та за високих (вище 1700 K) температур його взаємодія з сBN стає мало імовірною.

Високий (> 5 ГПа) тиск стабілізує тверді продукти і робить реакції більш термодинамічно вигідними. Високий тиск подавляє реакції з виділенням газової фази, зміщуючи рівновагу в бік утворення твердих нітридних та боридних фаз. За високого тиску навіть за температури 1500 °C кисень практично не впливає на протікання вище вказаних реакцій, тому реакції між вказаними металами та сBN за високого (> 5 ГПа) тиску протікають аналогічно, як в інертному середовищі.

Проведені експериментальні високотемпературні дослідження методом синхронного термічного аналізу в повній мірі підтвердили термодинамічні розрахунки.

Отримані результати узгоджуються з літературними даними і можуть бути використані під час розробки складів високоентропійних сплавів для застосування в композиційних матеріалах на основі сBN.

ФІНАНСУВАННЯ

Роботу виконано за фінансової підтримки Національної академії наук України за договором № 5.9/25-П(2) від 01.01.2025 р. на виконання наукового проєкту "Розроблення надтвердих композиційних матеріалів на основі кубічного нітриду бору з активуючими добавками високоентропійних сплавів для використання під час обробки жароміцних сплавів та суперсплавів на основі нікелю".

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

O. A. Shcheretskyi¹, V. O. Shcheretskyi¹, D. A. Stratiichuk²,
V. Z. Turkevich², A. S. Osipov²

¹The Physico-Technological Institute of Metals and Alloys,
National Academy of Science, Kyiv, Ukraine

²Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Science, Kyiv, Ukraine

The effect of oxygen on the interaction of a high-entropy alloy
(NiFeCoCrTiAl) with cubic boron nitride

This study investigates the thermodynamic aspects of the interaction between high-entropy alloys (HEAs) of the Ni–Fe–Co–Cr–Ti–Al system and cubic boron nitride (cBN) at elevated temperatures in both oxygen-containing and inert environments. CALPHAD modeling combined with literature data was applied to evaluate the temperature dependence of Gibbs free energy changes for the formation of nitrides, borides, and oxides. It is shown that oxygen strongly affects the thermodynamic driving forces of these reactions, significantly reducing the probability of direct Ti and Al interaction with cBN due to the preferential formation of stable oxides. A comparative analysis with pure metals demonstrates reduced activity of Ti and Al within the HEA matrix, consistent with CALPHAD results. Experimental high-temperature studies were performed using the method of synchronous thermal analysis, which fully confirmed the thermodynamic calculations. The results obtained can be used in the development of high-entropy alloy compositions for use in cBN-based composite materials.

Keywords: high-entropy alloys, CALPHAD modeling, thermodynamic calculations, Gibbs energy, cubic boron nitride.

1. Pierson H.O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Norwich: William Andrew Publishing, 1996. 362 p.
2. Zhou H., Hou D., Yu H., Yu J., Feng J. Interfacial reaction between cubic boron nitride and Ti during active brazing. *J. Mater. Eng. Perform.* 2013. Vol. 22, no. 11. P. 3357–3363.
3. Bilyavyna N.M., Turkevych V.Z., Stratiichuk D.A., Kuryliuk A.M., Nakonechna O.I. On the formation of solid solutions at thermobaric sintering of PcBN composites of cBN–MeN–Al and cBN–MeC–Al systems (Me = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta). *Prog. Phys. Met.* 2024. Vol. 25, no. 4. P. 661–707.
4. Zhao H., Wang J., Zhu Z., Wang J., Pan W. Mechanical properties and microstructure of in situ synthesized ZrB₂–ZrN_{1–x} composites. *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. P. 1769–1773.
5. Li Y., Dai J., Song Y. Research progress of First principles studies on oxidation of Ti–Al alloys and effects of alloying elements on oxidation behavior. *Materials.* 2021. Vol. 11, no. 6, art. 985.
6. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed. Washington, DC: American Chemical Society and American Institute of Physics, 1998.
7. Zhang Y., Yeh J.-W., Liaw P.K., Gao M.C. High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications. Cham: Springer, 2016. 401 p.
8. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high-entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* 2017. Vol. 122. P. 448–511.
9. Thermo-Calc Software Database TCHEA5 and Experimental Thermodynamic Modeling. Internal data. 2025.
10. Solozhenko V.L. Boron nitride phase diagram: state of the art. *High Press. Res.* 1995. Vol. 13. P. 199–214.
11. Solozhenko V.L., Gavrichev K.S. Thermodynamic properties of boron nitride. In: Wide Band Gap Electronic Materials / eds. M.A. Prelas, P. Gielisse, G. Popovichi et al. Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers, 1995. P. 377–392. (NATO ASI Series E; Vol. 1).
12. *Unipretec*. An overview of boron nitride crucible. URL: <https://www.preciseceramic.com/blog/an-overview-of-boron-nitride-crucible.html> (Last accessed: 18.08.2025).

13. JANAF Thermochemical Tables. 2nd ed. Washington, DC: Office of Standard Reference Data, National Bureau of Standards, 1971. 1141 p.
14. Mirkovic D., Gröbner J., Schmid-Fetzer R., Fabrichnaya O., Lukas H. Experimental study and thermodynamic re-assessment of the Al–B system. *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 384. P. 168–174.
15. Binnewies, M.; Milke, E. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Weinheim–New York: Wiley-VCH, 1999. 928 p.
16. Stoeckl P., Swatek P.W., Wang J.-P. Theoretical study of thermal stability of α'' -Fe₁₆N₂ against other iron nitrides. *AIP Adv.* 2024. Vol. 14, art. 015047.
17. Widenmeyer M., Hansen T.C., Meissner E., Niewa R. Formation and decomposition of iron nitrides observed by *in situ* powder neutron diffraction and thermal analysis. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2014. Vol. 640, no. 7. P. 1265–1274.
18. CRC Handbook of Chemistry and Physics. / ed. W.M. Haynes. 92nd ed. Boca Raton (FL): CRC Press, 2011. 2656 p.
19. Lengauer W., Binder S., Aigner K., Ettmayer P., Guillou A., Debuigne J., Groboth G. Solid-state properties of group IV-b carbonitrides. *J. Alloys Compd.* 1995. Vol. 217. P. 137–147.
20. Liu Y.Q., Zhao X.S., Yang J., Shen J.Y. Thermodynamic optimization of the boron–cobalt–iron system. *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 4805–4810.
21. Pankratz L.B., Stuve J.M., Gokcen N.A. Thermodynamic Data for Mineral Technology. Washington, DC: United States Bureau of Mines, 1984. 356 p. (Bulletin 677).
22. Phase Diagrams Co–N system URL: <https://sites.google.com/riectsystems.com/phase-diagrams/metal/co/co-n> (Last accessed: 18.08.2025).
23. Teppa O., Taskinen P. Thermodynamic assessment of Ni–B phase diagram. *Mater. Sci. Technol.* 1993. Vol. 9, no. 3. P. 205–212.
24. Wriedt H.A. The N–Ni (Nitrogen–Nickel). *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1985. Vol. 6, no. 6. P. 558–563.
25. Ma X., Li C., Du Z., Zhang W. Thermodynamic assessment of the Ti–B system. *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 370. P. 149–158.
26. Belyakov A.A., Kogan V.A. High-temperature interaction of cBN with metals and ceramics. *J. Superhard Mater.* 2008. Vol. 30, no. 6. P. 392–398.
27. Davis, R.F. Chemical stability of cBN composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 1992. Vol. 155, no. 2. P. 235–242.
28. Kurlov, G., Gusev, A. Cubic Boron Nitride: Synthesis and Properties. Berlin Heidelberg: Springer, 2007. 250 p.
29. NIST Chemistry WebBook URL: <https://webbook.nist.gov/> (Last accessed: 18.08.2025).
30. Chase M.W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Washington, DC: National Institute of Standards and Technology, 1998.
31. Materials Project Database URL: <https://legacy.materialsproject.org/> (Last accessed: 18.08.2025).
32. Ding W.F., Xu J.H., Fu Y.C., Xiao B., Su H.H., Xu H.J. Interfacial reaction between cubic boron nitride and Ti during active brazing. *J. Mater. Eng. Perform.* 2006. Vol. 15, no. 3. P. 365–369.
33. Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. High-pressure design of advanced BN-based materials. *Molecules*. 2016. Vol. 21, no. 10, art. 1399.

Надійшла до редакції 23.08.25

Після доопрацювання 01.09.25

Прийнята до опублікування 03.09.25