

<https://doi.org/10.15407/plit2025.04.062>

УДК:669.018.25:536,75:669.781

В.О. Щерецький, канд. техн. наук, стар. наук., співроб.;

e-mail: shcheretskyi@nas.gov.ua; <https://orcid.org/0000-0002-8561-4444>

Д.С. Каніболоцький, канд. техн. наук, стар. наук., співроб.;

e-mail: kanibolotsky@univ.kiev.ua; <https://orcid.org/0009-0001-2489-9167>

О.А. Щерецький, докт. техн. наук, пров. наук., співроб.;

e-mail: 07shch@ukr.net; <https://orcid.org/000-0001-9030-876X>

А.М. Верховлюк, докт. техн. наук, професор, зав. відділу;

e-mail: anatoliiverkhovliuk@gmail.com;

<https://orcid.org/0000-0002-2670-4052>

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

РОЗРОБКА СКЛАДІВ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ НАДТВЕРДИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ

Робота присвячена перспективам створення нових композиційних матеріалів на основі кубічного нітриду бору (сBN) з використанням високоентропійних сплавів (ВЕС) як зв'язуючої фази. Ці дослідження викликані потребою в інструментальних матеріалах нового покоління, здатних забезпечити ефективну обробку сучасних конструкційних матеріалів в екстремальних умовах, коли властивостей традиційних композитів на основі сBN вже недостатньо. Наявні традиційні металеві та керамічні зв'язуючі добавки мають суттєві недоліки: металеві — низьку температуру розм'якшення, а керамічні — крихкість та низьку теплопровідність. У той же час ВЕС поєднують високу міцність, зносостійкість, а головне, термостабільність, що впливає з особливостей їх структури. Проте одержання композитів ВЕС/сBN залежить від подолання низки критичних завдань: контролю міжфазної взаємодії, пористості та залишкових напружень. Це вимагає прогнозування, у тому числі із застосування термодинамічного моделювання для розрахунку взаємодій у широкому інтервалі температур. Зважаючи на фрагментарність і малу доступність спеціалізованих баз термодинамічних даних для систем ВЕС, в роботі запропоновано комбінаторний метод термодинамічного аналізу для прогнозування оптимальних складів високоентропійних сплавів (ВЕС), призначених для створення композитів на основі кубічного нітриду бору (сBN). Розроблена модель враховує зміну енергії Гіббса системи при утворенні нітридів та боридів на межі фаз ВЕС/сBN, що дозволяє оцінити термодинамічну ймовірність їх утворення. Метод базується на розрахунку ентропії змішування компонентів ВЕС та енергії утворення сполук типу $AnBm$. Для аналізу використано п'ятикомпонентну систему (Ni–Cr–Fe–Co–Al–Ti), для якої враховано внесок кожного елемента у зміну енергії Гіббса при взаємодії з сBN. Розрахунки показали, що алюміній і титан є найбільш активними елементами, які утворюють стабільні нітриди та бориди (AlN, TiB₂) при температурах до 2000 °С. Результати розрахунку показують, що додавання 5–10 ат. % Al і Ti до ВЕС сприяє формуванню міцної міжфазної межі з сBN за рахунок утворення термостабільних проміжних фаз. Термодинамічні розрахунки також підтверджують,

що надлишок цих елементів може призводити до небажаного розшарування і руйнування композиту. Запропонований метод дозволяє зменшити кількість експериментальних досліджень за рахунок попереднього термодинамічного відбору перспективних систем.

Ключові слова: кубічний нітрид бору, високоентропійні сплави, надтверді композити, термодинамічний аналіз, нітриди, бориди.

Вступ

Надтверді композити на основі кубічного нітриду бору (cBN) вирізняються високою термостійкістю, твердістю, стійкістю до циклічного впливу високих температур, низьким коефіцієнтом тертя, хімічною стійкістю до металів групи заліза, що є основним компонентом більшості сталей та суперсплавів, тому інструменти на їх основі є основними для механічної обробки цих матеріалів. Кубічний нітрид бору посідає друге місце за твердістю серед відомих матеріалів після алмазу, володіючи винятковими властивостями, включаючи твердість за Віккерсом 41–61 ГПа, термостабільність на повітрі до 1200 °C та високу хімічну інертність до залізовмісних сплавів [1]. На відміну від алмазу, який реагує з матеріалами на основі заліза, cBN зберігає структурну цілісність під час обробки загартованих сталей, чавунів та суперсплавів на основі нікелю. Однак виробництво інструментів шляхом консолідації порошків cBN в об'ємний, щільний та міцний матеріал надзвичайно складний. Унікальні властивості cBN роблять його ключовим матеріалом для ріжучих інструментів. Водночас існують фундаментальні проблеми консолідації cBN, що вимагають застосування екстремальних тисків і температур. Міцні ковалентні зв'язки B–N призводять до низьких коефіцієнтів самодифузії, що вимагає екстремальних умов спікання (>7 ГПа, >2000°C) для консолідації чистого порошку cBN [2], а це, у свою чергу, спонукає до використання зв'язуючих матеріалів. Усі композиційні матеріали з cBN можна умовно розділити на три групи: 1) із високим вмістом нітриду бору, 2) з низьким вмістом нітриду бору та 3) шаруваті з поверхневим шаром, що містить нітрид бору [3]. Ці матеріали отримують з використанням металевих або керамічних зв'язуючих добавок. Металеві зв'язуючі добавки є теплопровідними (сприяють відведенню тепла) та ударостійкими, однак вони, як правило, мають відносно низькі температури розм'якшення (що пов'язано не тільки з відносно низькою температурою плавлення, але і з фазовими перетвореннями, розчиненнями інетрметалідних зміцнюючих фаз в твердому розчині тощо). Натомість керамічні зв'язуючі добавки — тверді та стабільні при підвищених температурах, але крихкі і значно гірше проводять тепло, що зрештою приводить до їх перегріву та руйнування. Це ключові перепони, які заважають створенню інструментальних матеріалів нового покоління, здатних забезпечити ефективну обробку сучасних конструкційних матеріалів в екстремальних умовах, де властивостей традиційних композитів на основі cBN вже недостатньо.

Високоентропійні слави (BEC) відомі своїми підвищеними властивостями при високих температурах, особливо ті, що містять перехідні метали [4]. Такі BEC мають унікальні властивості, нехарактерні для інших матеріалів, а саме: знижену хімічну активність, високі пластичність, міцність, жаростійкість, температурну стабільність, зносостійкість, корозійну стійкість, електропровідність, теплоємність та при цьому низьку теплопровідність і коефіцієнт лінійного термічного розширення. Композити BEC/cBN можуть заповнити прогалину між наявними матеріалами, поєднавши найкращі характеристики кожної з груп. Тому метою даної роботи є закладання фундаментальних засад створення композитів системи BEC/cBN.

При високих температурах фазові перетворення і розчинення фаз призводять до «розм'якшення» та прискореної деградації властивостей металічних сплавів. Висока температурна стабільність і повільна дифузія BEC дозволяють зберегти міцність зв'язуючої фази набагато довше, збільшуючи стійкість інструменту. При контакті з cBN компоненти BEC можуть взаємодіяти з нітридом бору, утворюючи нові фази, тому ця

робота присвячена термодинамічному прогнозуванню стабільності в системі BEC/cBN. Завданням такого прогнозування є цілеспрямовано зміна складу BEC та вмісту додаткових легуючих елементів для досягнення високої адгезії зв'язуючого матеріалу з частинками кубічного нітриду бору, що має забезпечити отримання надтвердих композиційних матеріалів із високими фізико-механічними характеристиками, які придатні для виготовлення високоефективного ріжучого інструменту. Однак такий результат може бути досягнутий при вирішенні низки задач, першою з яких є прогнозування взаємодії в міжфазних зонах на контакті BEC/cBN. Проте сучасні доступні термодинамічні бази ґрунтуються на дво-, рідше трикомпонентних системах, тоді як високоентропійні сплави мають 5 і більше основних елементів. Існують окремі бази термодинамічних даних для BEC, наразі вони дуже обмежені в елементному складі й подекуди містять фрагментовані дані. Тоді як прогнозування фазового складу міжфазної зони є критичним для контролю пористості, зумовленої зміною об'єму при утворенні нових фаз, змочування та адгезії, запобігання утворенню низькоплавких та крихких фаз, виникненню залишкових напружень. Міжфазні взаємодії, що виникають в системі BEC/cBN, можна прогнозувати шляхом комбінаторного моделювання елементної взаємодії в системі BEC/cBN, використовуючи доступні термодинамічні дані для дво- і трикомпонентних систем.

Виконання термодинамічного аналізу

Критерієм експлуатаційної придатності композита BEC/cBN є змочування кубічного нітриду бору високоентропійним сплавом із подальшим утворенням пластичної та контрольованої міжфазної границі. Формування такої границі зумовлене наявністю у BEC активних металів, здатних до хімічної взаємодії з cBN із утворенням високотемпературних (до 2000 °C) стабільних фаз.

Для ідентифікації перспективних активних металів та розробки складів високоентропійних сплавів було проведено аналіз наукових публікацій із подальшим термодинамічним моделюванням. У табл. 1 наведено термодинамічні параметри сполук, що були використані як вихідні дані для розрахунків.

За наведеними в табл. 1 термодинамічними даними можна вирахувати і побудувати зміну стандартної енергії Гіббса для вказаних сполук для різних температур.

Для виконання термодинамічних розрахунків використовували таку термодинамічну модель: у системі розраховується загальна ентропія системи (ідеальна ентропія змішування, яка враховує статистичний ефект перемішування атомів без врахування міжатомних взаємодій) залежно від вмісту всіх елементів, а потім оцінюється термодинамічні вкладення від імовірного утворення кожної можливої сполуки (у кількості, що відповідає стехіометричній формулі фази та заданому вмісту елементів) та енергетичні зміни в системі залежно від вмісту елементів та / або зміни температури. Припустимо, що в нас є п'ятикомпонентний високоеентропійний сплав (розрахунок може містити більше і менше компонентів системи, це лише приклад розрахунку як один із можливих варіантів), що складається з компонентів A, C, D, E, F. Мольні частки цих компонентів у сплаві становлять, відповідно: x_A, x_C, x_D, x_E, x_F та $x_A + x_C + x_D + x_E + x_F = 1$.

Для розрахунку можливої взаємодії даного сплаву з cBN, припустимо, що в результаті такої взаємодії утвориться нескінченно мала кількість сполуки $A_n B_m$.

Нехай мольна частка атомів A, що переходять у сполуку $A_n B_m$, дорівнює y . Тоді мольна частка атомів A, що переходить в речовину $A_n B_m$, відносно всієї системи буде дорівнювати $y^* n / (n+m)$, а атомів B — $y^* m / (n+m)$. Мольна частка речовини $A_n B_m$ у системі буде дорівнювати $y / (n+m)$. Енергію Гіббса утворення 1 моля речовини $A_n B_m$ позначимо $\Delta_f G_{A_n B_m}$. Тоді енергія Гіббса утворення $y / (n+m)$ молей цієї речовини буде $\Delta_f G_{A_n B_m}^* y / (n+m)$. Щоб знайти, як змінюється енергія Гіббса при утворенні нескінченно малої кількості цієї речовини, візьмемо похідну цього виразу по y , яка буде дорівнювати:

$$\frac{d \frac{y \Delta_f G_{A_n B_m}}{n+m}}{dy} = \frac{\Delta_f G_{A_n B_m}}{n+m} \quad (1)$$

Таблиця 1

Термодинамічні властивості боридів і нітридів

Сполука	Тпл, °С	C_{p298} , Дж/мол*К	S_{298} , Дж/мол*К	ΔH_{298} , кДж/мол	ΔG_{298} , кДж/мол
BN_K	2973[5]	15,95[6]	6,71[6]	-266,8[6]	-242,1[6,7]
BN_r	2327[6]	19,719[7-9]	14,795[6,8]	-250,914[8]	-225,022[8]
AlB_2	972 [10]	43,6[11]	42,9[10]	-23,00[10]	-23,91[10]
AlB_{12}	2094[10]	149,58[9,11]	92,3[10]	-149,72[10]	-147,99[10]
AlN	2500[7]	30,097[8,9]	20,142[7-9]	-317,984[7,8]	-286,995[7,8]
Fe_2B	1389[7]	54,28[12]	77,6[12]	-81,226[13]	-84,73[13]
FeB	1658[7]	40,37[12]	34,0[12]	-73,4[13]	-71,5[13]
Fe_2N	400 [14]	69,9[11]	101,3[11]	-34,3±7,8[15]	-11,7[16]
Fe_4N	691 [17]	122,6[11]	154,8[11]	-2,335[18]	+0,78[18]
CoB	1462[19]	34,63[11]	30,54[11]	-94,14[11]	-92,53[11,20]
Co_2B	1276[19]	58,98[11]	59,83[11]	-125,52[11]	-123,69[11, 20]
Co_3N	≈1320[21]	91,93[11]	98,7[11]	+8,4[22,23]	+34[11]
NiB	1026[24]	34,63[9,11]	30,12[9,11]	-46,86[24]	-44,51[24]
TiB	2204[25]	29,673[8]	34,727[8]	-160,247[8]	-159,691[8]
TiB_2	3225[25]	44,279[8,11]	28,485[8,11]	-279,491[8]	-275,334[8]
TiN	2947[7]	37,079[8,11]	30,235[8,11]	-337,649[8]	-308,929[8]
ZrB_2	3246[26]	48,242[8]	35,941[8,9]	-322,586[8,11]	-318,234[8,11]
ZrB	2952[7]	40,443[8]	38,861[8,11]	-365,263[8,26]	-336,697[8]
CrB	2100[27]	35,92[11]	24,06[11]	-110,1[13,14]	-105,0[28,29]
Cr_2B	1870 [27]	61,30[28]	55,05[28]	-112,9[13,29]	-109,7[13,29]
Cr_2N	≈1800[30]	66,065[8,11]	64,852[8,11]	-125,520[8,11]	-102,208[8,11]
CrN	1770 [31]	52,677[8,11]	37,711[8,11]	-117,152[11,26]	-92,790[8]
VB	2549[32]	36,02[11]	29,3[11,33]	-138,5[11,33]	-136,8[11]
VN	2050[31]	37,981[8]	37,264[8]	-217,150[8]	-191,068[8]
MoB	2600[34]	39,41[9]	43,41[9]	-101,2[29]	-100,8[29]
Mo_2N	850[35]	63,8[11]	63,2[11]	-81,6[11]	-26,24[11]
WB	2170 [36]	33,51[9]	55,23[9]	-71,13[9]	-71,11[9]

Тепер оцінимо енергію Гіббса утворення вихідного високоентропійного сплаву, тобто енергію змішування компонентів. Тут ми використовуємо саме термін «змішування», а не «утворення», оскільки вихідний сплав вважається неструктурованим і таким, що не має постійного складу. Після цього визначимо, як енергія Гіббса змішування високоентропійного сплаву буде змінюватися при утворенні нескінченно малої кількості сплаву A_nB_m , тобто при виведенні у-п/(п+т) молів атомів. А з розчину(атом В у сполуку A_nB_m переходить із сBN). Енергія Гіббса змішування дорівнює ентальпії змішування мінус добуток абсолютної температури та ентропії змішування:

$$\Delta_{mix} G = \Delta_{mix} H - T \cdot \Delta_{mix} S. \quad (2)$$

При взаємодії високоентропійного сплаву з сBN та утворення сполуки A_nB_m енергія Гіббса сплаву зміниться так:

$$\Delta\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} G_{\text{II}} - \Delta_{\text{mix}} G_{\text{I}} = \Delta_{\text{mix}} H_{\text{II}} - \Delta_{\text{mix}} H_{\text{I}} - T \cdot (\Delta_{\text{mix}} S_{\text{II}} - \Delta_{\text{mix}} S_{\text{I}}), \quad (3)$$

де: I — початковий стан сплаву, до утворення речовини $A_n B_m$;

II — стан сплаву після виведення з нього частини атомів у результаті утворення речовини $A_n B_m$.

Спочатку розрахуємо ентропію змішування компонентів при утворенні неструктурованого високоентропійного розчину:

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \cdot \sum_i x_i \ln x_i, \quad (4)$$

де i — компоненти системи A, C, D та E.

Тоді зміна ентропії при утворенні речовини $A_n B_m$: $\Delta_{\text{mix}} S_{\text{II}} = -R \cdot [x_A - y \cdot n/(n+m)] \ln [x_A - y \cdot n/(n+m)] - R \cdot x_C \ln x_C - R \cdot x_D \ln x_D - R \cdot x_E \ln x_E - R \cdot x_F \ln x_F$

Та частина ентропії змішування високоентропійного сплаву яка зміниться при утворенні $y/(n+m)$ молів $A_n B_m$, стосується лише компоненту A, а компонент B вилучається з cBN: $-R \cdot [x_A - y \cdot n/(n+m)] \ln [x_A - y \cdot n/(n+m)]$.

Інша частина ентропії, пов'язана з компонентами C, D та F, не змінюється.

Оскільки ми прийняли, що кількість атомів, яка перейшла в сполуку $A_n B_m$, нескінченно мала, від різниці ми можемо перейти до диференціалу:

$$d\Delta_{\text{mix}} G/dy = d\Delta_{\text{mix}} H/dy - T \cdot d\Delta_{\text{mix}} S/dy. \quad (5)$$

Знайдемо похідну ентропії змішування по y , спочатку окремо для кожного з двох доданків, які не є константами. $[x_A - y \cdot n/(n+m)] \ln [x_A - y \cdot n/(n+m)]$ — складна функція $f(u(y))$, де $f = u \ln u$, тоді як $u = [x_A - y \cdot n/(n+m)]$. Похідна складної функції дорівнює:

$$\frac{df(u(y))}{dy} = \frac{df(u)}{du} \cdot \frac{du}{dy}.$$

Тоді в нашому випадку:

$$\frac{df}{du} = \frac{d(u \ln u)}{du} = 1 + \ln u = 1 + \ln [x_A - y \cdot n/(n+m)]. \quad (6)$$

Оскільки y — нескінченно мала величина,

$$\frac{df}{du} \approx 1 + \ln x_A,$$

$$\frac{du}{dy} = -n/(n+m),$$

$$\frac{df(u(y))}{dy} \approx -(n + n \ln x_A)/(n+m), \quad (7)$$

Ентальпію змішування в системі можна оцінити за формулою:

$$\Delta_{\text{mix}} H = 4 \sum_{i,j, i \neq j} x_i x_j \Delta_{\text{mix}} H_{ij}, \quad (8)$$

де $\Delta_{\text{mix}} H_{ij}$ — ентальпія змішування в подвійній системі $i-j$, розрахункові дані щодо парних ентальпій змішування можна взяти з публікацій [37].

Остаточний вираз для похідної енергії Гіббса змішування високоентропійного сплаву при утворенні $y/(n+m)$ молів сполуки $A_n B_m$:

$$\frac{d(\Delta_{\text{mix}} G}{dy} \approx -4 \left\{ \left(\frac{n}{n+m} \right) (\sum_{i \neq A} x_i \Delta_{\text{mix}} H_{Ai}) \right\} -$$

$$- RT \{ 1 + [n/(n+m)] \ln x_{A \cdot} \} \quad (9)$$

Оскільки ентальпія змішування в більшості подвійних систем від'ємна, $d\Delta_{\text{mix}} G/dy$ буде додатною величиною. Тобто при утворенні сполуки $A_n B_m$ енергія Гіббса високоентропійного сплаву, із якого елементи А і В частково перейшли в цю сполуку, у більшості випадків збільшуватиметься. Щоб з'ясувати, чи утвориться речовина $A_n B_m$, потрібно розрахувати суму величин: $\Delta_f G_{A_n B_m}/(n+m) + d\Delta_{\text{mix}} G/dy$, де перший доданок від'ємний, а другий — додатний. Якщо сума від'ємна, тобто енергія Гіббса при утворенні сполуки $A_n B_m$ зменшується сильніше, ніж вона зростає при виведенні компонентів із розчину, тоді сполука утворюватиметься. Також розрахунок дозволяє порівняти, при утворенні якої саме сполуки сума $\Delta_f G_{A_n B_m}/(n+m) + d\Delta_{\text{mix}} G/dy$ буде більш від'ємною, отже, імовірність її утворення в системі буде більш термодинамічно вигідною. Такий розрахунок локальної зміни енергії системи не буде адекватним без урахування балансу реагентів та продуктів реакції, що вступають в реакцію. Тому, щоб результати були коректними, отримані величини потрібно розглядати в контексті протікання конкретної хімічної реакції, враховуючи коефіцієнти їх вирівнювання для врахування балансу кількості елементів, що вступають в реакцію та їх кількості в продуктах реакції. Такий розрахунок дозволяє внести суттєву поправку, що зв'язана з вилученням елементів із багатокомпонентного розчину високоентропійного сплаву. Тобто така проста термодинамічна модель дозволяє більш точно прогнозувати імовірність протікання реакції на міжфазній границі ВЕС/сВН, при цьому сам розрахунок поправки можна автоматизувати за допомогою стандартних математичних програмних пакетів, попередньо створивши базу термодинамічних величин для відповідних елементів та сполук, що необхідні для розрахунку (табл. 1). Хоча така модель значно обмеженіша за сучасні CALPHAD методи розрахунку термодинамічних рівноваг, вона є зручним інструментом для зменшення кількості емпіричних експериментів і підвищення ефективності досліджень. Особливо з огляду на те, що плавки ВЕС вимагають великої кількості дороговартісних металів високою чистоти, а термодинамічні бази даних для таких багатокомпонентних ВЕС є дорогими та фрагментарними. Блок схему програми для розрахунку за створеною методикою показано на рис. 1.

Результати та їх обговорення

Відповідно до термодинамічних даних, наведених у табл. 1, за класичним методом визначення зміни стандартної енергії Гіббса побудовано графіки залежності енергії утворення відповідних нітридів та боридів від температури при взаємодії сВН з різними металами (рис. 2).

У рамках обраної термодинамічної моделі для системи сВН — ВЕС $\text{Ni}_{35}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{17}\text{Co}_{14}\text{Al}_8\text{Ti}_6$ було отримано залежності зміни енергії Гіббса для реакцій міжфазної взаємодії титану й алюмінію. Модель передбачає розгляд сВН як початкової фази, що реагує з окремими компонентами ВЕС, які ізолювано екстрагуються з матриці сплаву. Стехіометрія реакцій та розрахункові зміни енергії Гіббса визначалися на підставі атомних концентрацій елементів у заданому складі ВЕС.

Як ми вже згадували раніше, для утворення надійного зв'язку в системі ВЕС/сВН потрібно, щоб у складі ВЕС були активні метали, які взаємодіють із сВН та утворюють стабільні сполуки стабільні до високих температур. Такими металами є алюміній, титан та цирконій, що видно з розрахунку стандартної енергії Гіббса для боридів (рис. 2, а) і нітридів (рис. 2, б) при температурах до 2000 °С. Присутність цих металів у складі ВЕС призводить до утворення на першому етапі взаємодії високоентропійних нітридів та боридів на міжфазній границі з сВН, а при більш інтенсивній взаємодії можливе утворення простих нітридів та боридів відповідних металів. Особливу увагу привертають алюміній і титан, що використовуються як окремі елементи у складі комплексних керамометалевих зв'язуючих речовин.

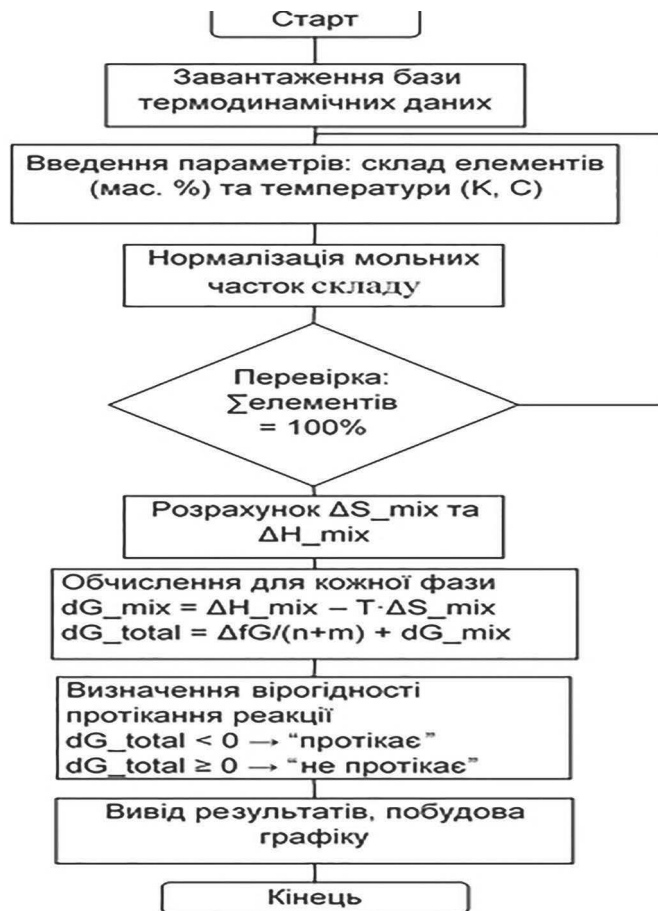


Рис. 1. Блок-схема програми для розрахунку можливості взаємодії в системі BEC/cBN

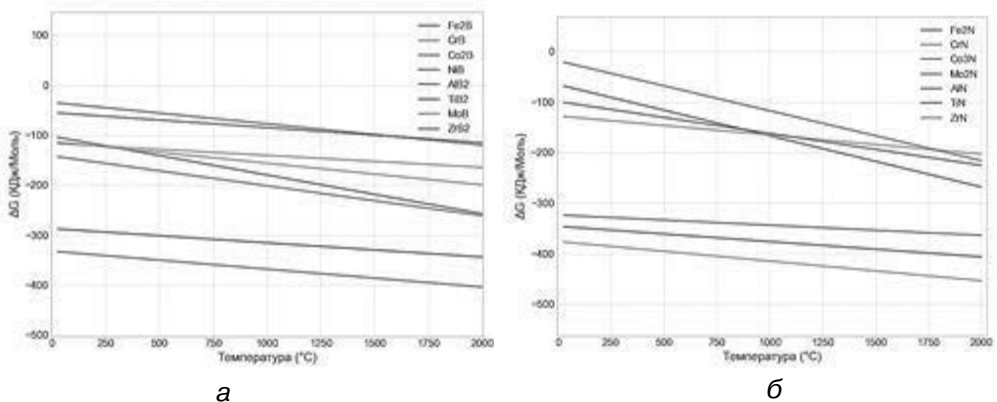


Рис. 2. Розрахунок зміни стандартної енергії Гіббса від температури утворення боридів (а) та нітридів (б) із чистими металами

Титан вступає в реакцію із cBN з утворенням нітридів / боридів: $3\text{Ti} + 2\text{BN} \rightarrow 2\text{TiN} + \text{TiB}_2$, при цьому TiN та TiB_2 формують безперервну жаростійку мережу на міжфазній зоні із надзвичайною твердістю при високих температурах (стабільна до 1400 °C) та стійкістю до окислення. Композити cBN з додаванням Ti мають твердість >29 ГПа та міцність на згин >900 МПа [38–39]. Важливо, щоб у складі BEC титан не втратив свою реакційну здатність у температурних межах можливої консолідації. Результат

термодинамічного розрахунку вірогідності утворення боридів та нітридів титану в результаті реакції cBN з ВЕС $\text{Ni}_{35}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{17}\text{Co}_{14}\text{Al}_8\text{Ti}_6$ з урахуванням поправки вилучення титану зі складу багатокомпонентного сплаву показано на рис. 3. Урахування поправки не змінює напрямку реакції: зміна енергії Гіббса залишається від'ємною, що свідчить про ймовірність реакції титану в сплаві $\text{Ni}_{35}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{17}\text{Co}_{14}\text{Al}_8\text{Ti}_6$ з cBN при температурі до 2000 °С.

Рідкий алюміній легко проникає на міжфазні межі частинок cBN під високим тиском через низьку температуру плавлення та реагує з cBN, утворюючи термостабільні кераміки: $13\text{Al} + 12\text{BN} \rightarrow 12\text{AlN} + \text{AlB}_{12}$, які з'єднують зерна cBN, покращуючи ущільнення, запобігаючи при цьому поліморфному перетворенню в гексагональний BN (hBN), що є дуже шкідливим явищем, оскільки при цьому відбувається зміна об'єму, що призводить до пор, тріщин та виникнення внутрішніх напружень ($\text{cBN} \rightarrow \text{hBN} \Delta V +54\%$). Низька в'язкість алюмінію покращує заповнення пор, а AlN має високу теплопровідність (полікристалічна кераміка 140–180 Вт/(м·К)), що сприяє розсіянню та відведенню тепла. Ковалентний зв'язок із cBN перешкоджає поширенню тріщин, що робить композит із такою міжфазною границею ідеальним для різального інструменту, необхідного для високоякісної обробки поверхні [2, 40]. Але у складі $\text{Ni}_{35}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{17}\text{Co}_{14}\text{Al}_8\text{Ti}_6$ алюміній буде в твердому стані до температури плавлення (>1300 °С). Результат термодинамічного розрахунку утворення боридів і нітридів алюмінію в результаті взаємодії ВЕС $\text{Ni}_{35}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{17}\text{Co}_{14}\text{Al}_8\text{Ti}_6$ та cBN наведено на рис. 4. По зміні енергії Гіббса видно, що врахування поправки дозволяє встановити, що у складі $\text{Ni}_{35}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{17}\text{Co}_{14}\text{Al}_8\text{Ti}_6$ активність алюмінію до утворення сполук із cBN знижується до 750 °С і підвищується від 750 °С до 2000 °С. Тобто алюміній, навіть залишаючись у твердому розчині в сплаві $\text{Ni}_{35}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{17}\text{Co}_{14}\text{Al}_8\text{Ti}_6$, буде вступати в реакцію із cBN.

Оскільки матеріал матриці (ВЕС) для такого композита повинен мати високу твердість, жароміцність та жаростійкість, у його складі, крім активних металів (Al, Ti, Zr), повинні міститися метали, які забезпечать відповідні характеристики. Аналіз публікацій показав, що як жаростійку основу ВЕС перспективно використати еквіатомну систему FeCrCoNi з добавками (кількох атомних відсотків) тугоплавких металів (ТМ) ванадію, ніобію, молібдену та вольфраму. Для зменшення агресивності ВЕС до cBN та дисперсного зміцнення сплаву можна використати невеликі добавки бору та азоту. Для розкислення сплаву та збільшення його пластичності прогнозовано перспективними будуть малі добавки (десять частки відсотка) рідкоземельних металів (РЗМ) церію або ітрію.

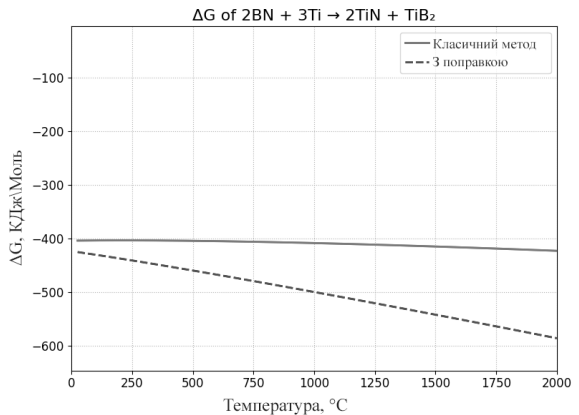


Рис. 3. Результати розрахунку зміни енергії Гіббса за класичною методикою (1) та з урахуванням поправки зміни ентропії сплаву для реакції титану з ВЕС $\text{Ni}_{35}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{17}\text{Co}_{14}\text{Al}_8\text{Ti}_6$ та cBN

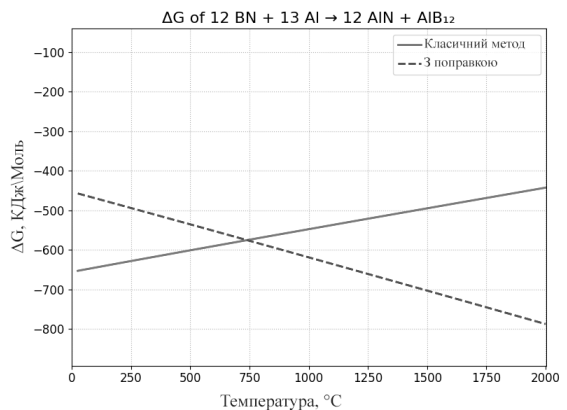


Рис. 4. Результати розрахунку зміни енергії Гіббса за класичною методикою (1) та з урахуванням поправки зміни ентропії сплаву для реакції алюмінію з ВЕС $\text{Ni}_{35}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{17}\text{Co}_{14}\text{Al}_8\text{Ti}_6$ та cBN

Висновки

У роботі запропоновано термодинамічну модель урахування зміни реакційної активності металів, що входять до складу BEC, — складних багатокомпонентних сплавів, структура яких складається з комбінації твердих розчинів. Шляхом, через урахування зміни енергії термодинамічної системи при вилученні атомів певних елементів зі складу сплаву. Незважаючи на більш низьку точність, порівняно з повноцінним CALPHAD-моделюванням, яке вимагає числового розв'язку систем нелінійних рівнянь, головною перевагою запропонованого підходу є простота та універсальність, що дозволяє інтегрувати алгоритм розрахунку в будь-яке середовище для математичного аналізу або в MS Excel. Подальше підвищення точності розрахунків можливе шляхом уточнення вихідних термодинамічних даних, а саме використання температурних залежностей термодинамічних функцій (наприклад, у вигляді поліномів).

Проведені розрахунки за запропонованою термодинамічною моделлю можливості взаємодії BEC $\text{Ni}_{35}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{17}\text{Co}_{14}\text{Al}_8\text{Ti}_6$ з cBN показали, що залежно від температури та концентрації елементів складових BEC щодо cBN може як підвищуватись, так і знижуватись. Так, було показано, що титан і алюміній у складі $\text{Ni}_{35}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{17}\text{Co}_{14}\text{Al}_8\text{Ti}_6$ будуть вступати в твердофазну реакцію із cBN при температурах до $^{\circ}\text{2000 C}$. Що дуже важливо, оскільки механізми формування міжфазної границі мають ієрархічну структуру і на початковому етапі відбувається утворення високоентропійних нітридів / боридів, тоді як при інтенсивнішій взаємодії можливе формування простих стехіометричних сполук (AlN , TiB_2 , TiN). При цьому алюміній утворює термостабільні фази (AlN , AlB_{12}), які підвищують теплопровідність композита та запобігають шкідливому поліморфному перетворенню $\text{cBN} \rightarrow \text{hBN}$, а титан формує на межі фаз жаростійку і тверду мережу з сполук TiN/TiB_2 , що суттєво підвищує твердість і міцність композиційного матеріалу.

Список літератури

- 1 Ji, H., Li, Z., & Liu, M. (2021). Structural and mechanical properties of cBN composites by regulating particle size distribution and holding time. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 100, Article 105635. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105635>
- 2 Daoush, W. M., Alkhuraiji, T. S., & Alshammri, A. D. (2021). Fabrication of polycrystalline cubic boron nitride/metal composite particles by surface metallization followed by electroless deposition technique. *Materials*, 14, 7906. <https://doi.org/10.3390/ma14247906>
- 3 Rathinasabapathy, S., Santhosh, M. S., & Asokan, M. (2020). Significance of boron nitride in composites and its applications. In *Recent Advances in Boron-Containing Materials*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.81557>.
- 4 Li, H., et al. (2024). Surface Topography: Metrology and Properties, 12, 025013. <https://doi.org/10.1088/2051-672X/ad4403>.
- 5 Solozhenko, V. L. (1995). Boron nitride phase diagram: State of the art. *High Pressure Research*, 13, 199–214.
- 6 Solozhenko, V. L., & Gavrichev, K. S. (1995). Thermodynamic properties of boron nitride. In M. A. Preals, P. Gielisse, G. Popovich, B. V. Spitsyn, & T. Stacy (Eds.), *Wide Band Gap Electronic Materials* (NATO ASI Series — High Technology, Vol. 1, pp. 377–392). Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers.
- 7 Haynes, W. M. (Ed.). (2011). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (92nd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press.
- 8 NIST–JANAF Thermochemical Tables. National Institute of Standards and Technology. Retrieved from <https://janaf.nist.gov>.
- 9 Kosolapova, T. Ya. (Ed.). (1986). *Svoystva, poluchenie i primeneniye tugoplavkikh soedineniy* [Properties, production and application of refractory compounds]. Moscow: Metallurgiya. [in Russian].

- 10 Mirković, D., Gröbner, J., Schmid-Fetzer, R., Fabrichnaya, O., & Lukas, H. (2004). Experimental study and thermodynamic re-assessment of the Al–B system. *Journal of Alloys and Compounds*, 384, 168–174.
- 11 Pankratz, L. B., Stuve, J. M., & Gokcen, N. A. (1984). *Thermodynamic Data for Mineral Technology* (Bulletin 677). Washington, DC: United States Bureau of Mines.
- 12 Van Ende, M.-A., & Jung, I.-H. (2013). Critical thermodynamic evaluation and optimization of the Fe–B, Fe–Nd, B–Nd and Nd–Fe–B systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 548, 133–154.
- 13 Yamada, K., Ohtani, H., & Hasebe, M. (2008). Thermodynamic analysis of the Fe–Cr–B ternary system. *High Temperature Materials and Processes*, 27(4), 269–283.
- 14 Widenmeyer, M., Hansen, T. C., Meissner, E., & Niewa, R. (2014). Formation and decomposition of iron nitrides observed by in situ powder neutron diffraction and thermal analysis. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 640(7), 1265–1274.
- 15 Tessier, F., Navrotsky, A., Niewa, R., Leineweber, A., Jacobs, H., Kikkawa, S., Takahashi, M., Kanamaru, F., & DiSalvo, F. J. (2000). Energetics of binary iron nitrides. *Solid State Sciences*, 2, 457–462.
- 16 Stoeckl, P., Swatek, P. W., & Wang, J.-P. (2024). Theoretical study of thermal stability of α'' -Fe₁₆N₂ against other iron nitrides. *AIP Advances*, 14, 015047.
- 17 Göhring, H., Fabrichnaya, O., Leineweber, A., & Mittemeijer, E. J. (2016). Thermodynamics of the Fe–N and Fe–N–C systems: The Fe–N and Fe–N–C phase diagrams revisited. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47, 6173–6186.
- 18 Triana, T., Brooks, G. A., Rhamdhani, M. A., & Pownceby, M. I. (2024). Iron oxide direct reduction and iron nitride formation using ammonia: Review and thermodynamic analysis. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 10, 1428–1445.
- 19 Liu, Y. Q., Zhao, X. S., Yang, J., & Shen, J. Y. (2011). Thermodynamic optimization of the B–Co–Fe (boron–cobalt–iron) system. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 4805–4810.
- 20 Kartal, L. (2023). Cobalt boride (Co₂B) particle synthesis by one-step carbothermic reduction. *Hittite Journal of Science and Engineering*, 10(3), 229–235.
- 21 Phase Diagrams. (n.d.). Co–N. Retrieved from <https://sites.google.com/rictsystems.com/phase-diagrams/metal/co/co-n>
- 22 F. R. de Boer, F. R., Boom, R., Mattens, W. C. M., Miedema, A. R., & Niessen, A. K. (1988). Cohesion in Metals: *Transition Metal Alloys*. Amsterdam: North-Holland.
- 23 Hahn, H., & Konrad, A. (1951). Über die Bindungswärme des Ni₃N [On the bond heat of Ni₃N]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 264, 181–183. [in German].
- 24 Teppa, O., & Taskinen, P. (1993). Thermodynamic assessment of the Ni–B phase diagram. *Materials Science and Technology*, 9(3), 205–212.
- 25 Ma, X., Li, C., Du, Z., & Zhang, W. (2004). Thermodynamic assessment of the Ti–B system. *Journal of Alloys and Compounds*, 370, 149–158.
- 26 Linstrom, P. J., & Mallard, W. G. (Eds.). NIST ChemistryWebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. *National Institute of Standards and Technology*. Retrieved from <https://webbook.nist.gov/>.
- 27 Liao, P. K., & Spear, K. E. (1986). The B–Cr (boron–chromium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 7(3), 232–237.
- 28 Sirota, N. N., Vinokurov, V. A., Zinakov, D. V., Matovnikov, A. V., Novikov, V. V., & Siniy, Y. E. (2004). Thermodynamic functions of Cr₂B in the range 5–300 K [Termodinamicheskie funktsii Cr₂B v intervale 5–300 K]. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii (Journal of Physical Chemistry)*, 78(1), 23–26. [in Russian].
- 29 Tojo, M., Tokunaga, T., Ohtani, H., & Hasebe, M. (2010). Thermodynamic analysis of phase equilibria in the Cr–Mo–B ternary system. CALPHAD: *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 34, 263–270.

- 30 Musameh, S. M., & Jodeh, S. W. (2007). Tribological behavior of chromium nitride coating by unbalanced magnetron sputtering. *Journal of Active and Passive Electronic Devices*, 2, 93–103.
- 31 Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann.
- 32 Rogl, P. (2009). Boron–carbon–vanadium. In G. Effenberg & S. Ilyenko (Eds.), *Refractory Metal Systems* (Landolt–Börnstein — Group IV: Physical Chemistry, Vol. 11E1, pp. 551–578). Berlin, Heidelberg: Springer.
- 33 Spear, K. E., Liao, P. K., & Smith, J. F. (1987). The B–V (boron–vanadium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8(5), 447–454.
- 34 Storms, E., & Mueller, B. (1977). Phase relations and thermodynamic properties of transition metal borides. I. The molybdenum–boron system and elemental boron. *The Journal of Physical Chemistry*, 81(4), 318–324.
- 35 Ferro, N. (1980). The Mo–N (molybdenum–nitrogen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1(2), 82–85.
- 36 Cheng, X.-Y., Chen, X.-Q., Li, D.-Z., & Li, Y.-Y. (2014). Computational materials discovery: The case of the W–B system. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 70, 85–103.
- 37 Takeuchi, A., & Inoue, A. (2005). Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Materials Transactions*, 46(12), 2817–2829.
- 38 Chen, L., Wang, S., Zhang, J., & Zhang, Z. (2021). Microstructure and mechanical properties of TiN–TiB₂–hBN composites fabricated by reactive hot pressing using TiN–B mixture. *Materials Science and Engineering: A*, 821, 141602.
- 39 Zhang, Y., Zhang, J., Wang, S., & Liu, X. (2023). Effect of NiTi content on the mechanical properties and microstructure of TiB₂–TiN-based composite ceramic material prepared using spark plasma sintering. *Ceramics International*, 49(12), 20415–20423. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.123>
- 40 Angseryd, J., Elfving, M., Olsson, E., & Andrén, H.-O. (2009). Detailed microstructure of a cBN-based cutting tool material. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27, 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.09.008>

Надійшла 03.09.2025

V.O. Shcheretskyi, PhD (Engin), Senior Researcher, Department of physical chemistry of alloys; e-mail: shcheretskyi@nas.gov.ua; <https://orcid.org/0000-0002-8561-4444>

D.S. Kanibolotsky, PhD (Chem), Senior Researcher, Department of physical chemistry of alloys; e-mail: kanibolotsky@univ.kiev.ua; <https://orcid.org/0009-0001-2489-9167>

O.A. Shcheretskyi, D.Sc. (Engin), Leading Researcher, Department of physical chemistry of alloys; e-mail: 07shch@ukr.net; <https://orcid.org/000-0001-9030-876X>

A.M. Verkhovliuk, D.Sc. (Engin), Prof., Head of Department, Department of physical chemistry of alloys; e-mail: anatoliiverkhovliuk@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-2670-4052>

Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

DEVELOPMENT OF HIGH-ENTROPY ALLOY COMPOSITIONS FOR THE PRODUCTION OF SUPERHARD COMPOSITES BASED ON CUBIC BORON NITRIDE

This work explores the prospects of developing new composite materials based on cubic boron nitride (cBN) using high-entropy alloys (HEAs) as a binding matrix. The research is driven by the

need for next-generation tool materials capable of efficiently machining modern structural materials under extreme conditions where the properties of traditional cBN-based composites are no longer sufficient. The unique properties of cBN make it a key enabling material for cutting tools. However, the consolidation of cBN presents fundamental challenges due to its strong covalent bonds, which require the application of extreme pressures and temperatures, thus necessitating the use of binding materials. Existing traditional metallic and ceramic binding agents have significant drawbacks: metallic binders have low softening temperatures, while ceramic binders are brittle and exhibit low thermal conductivity. In contrast, high-entropy alloys combine high strength, wear resistance, and, crucially, exceptional thermal stability inherent to their specific structure. Nevertheless, the successful development of HEA/cBN composites depends on overcoming a number of critical challenges: controlling interfacial interactions, managing porosity, and minimizing residual stresses. This necessitates predictive methods, including the application of thermodynamic modeling to forecast interactions across a wide temperature range. Given the fragmented and limited availability of specialized thermodynamic databases for HEA systems, this work proposes a combinatorial method of thermodynamic analysis. This approach is designed to predict optimal compositions of high-entropy alloys (HEAs) intended for the creation of composites based on cubic boron nitride (cBN). The developed model accounts for changes in the Gibbs free energy of the system during the formation of nitrides and borides at the HEA/cBN phase boundary, enabling assessment of the thermodynamic likelihood of their formation. The method is based on calculations of the mixing entropy of the HEA components and the formation energies of compounds of the A_nB_m type. A five-component system (Ni–Cr–Fe–Co–Al–Ti) was used for the analysis, where the contribution of each element to the change in Gibbs free energy upon interaction with cBN was taken into account. Calculations showed that aluminium, titanium, and zirconium are the most active elements that form stable nitrides and borides (AlN , TiB_2 , ZrN) at temperatures up to 2000 °C. Results indicate that adding 5–10 at. % Al and Ti to the HEA promotes formation of a strong interfacial bond with cBN through the creation of thermally stable intermediate phases. Thermodynamic calculations also confirm that an excess of these elements can lead to undesirable delamination and failure of the composite. The proposed method makes it possible to reduce the number of experimental studies by pre-selecting promising systems via thermodynamic screening.

Keywords: cubic boron nitride; high-entropy alloys; superhard composites; thermodynamic analysis; nitrides; borides.

До уваги авторів

У зв'язку з переходом журналу «Процеси лиття» на новітню платформу Open Journal Systems та відповідним оновленням сайту журналу подача статей можлива через сайт <https://plit-periodical.org.ua/>

Після реєстрації в системі вам буде запропоновано покрокову процедуру завантаження статті за стандартами міжнародних журналів.

Спілкування з редакцією та подання статей здійснюється через пошту **plit.periodical@gmail.com**

Редакція журналу «Процеси лиття»