

УДК 669

**ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИЦИДОВ,  
БОРИДОВ, КАРБИДОВ В СПЛАВЕ Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C****© 2023 г. Ф. Р. Капсаламова<sup>a, \*</sup>, С. А. Красиков<sup>b, c, \*\*</sup>, А. Ж. Терликбаева<sup>a</sup>,  
Е. М. Жилина<sup>b</sup>, А. М. Алимжанова<sup>a</sup>**<sup>a</sup>Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан,  
Алматы, Казахстан<sup>b</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия<sup>c</sup>Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: faridakapsalamova@gmail.com

\*\*e-mail: sankr@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.2023 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 04.04.2023 г.

Для определения термодинамических характеристик: энтальпии, молярной теплоемкости и энергии Гиббса образования силицидов, боридов и карбидов в сплаве заданного состава (40Fe–31Ni–16Cr–5Cu–5Si–2B–1C) использованы расчетные методики с использованием смешанных схем GGA и GGA + U (полуэмпирически настроенные обобщенные градиентные аппроксимации). В исследовании использовались три модуля программного пакета HSC Chemistry 6.0 (Metso Outotec, версия 6.0, Эспоо, Финляндия). Во-первых, модуль “Reaction Equation” (“Уравнения реакций” – расчет термодинамических функций в интервале температур для индивидуальных веществ или химических реакций) использовался для расчета изменения свободной энергии Гиббса при различных температурах. Во-вторых, для расчета состава каждого химического вещества в равновесном состоянии использовался модуль “Equilibrium Composition” (“Равновесные составы” – расчет равновесных составов фаз при наличии обратимых химических реакций). В-третьих, модуль “H, S, C and G diagrams” (“Графики термодинамических функций” – построение графиков термодинамических функций) использовался для определения относительной фазовой стабильности соединений в зависимости от температуры в виде диаграмм Эллингема. Результаты термодинамического моделирования показали, что значения теплоемкости образования упрочняющих соединений в сплаве увеличиваются по мере повышения температуры. Термодинамические расчеты энтальпий упрочняющих фаз в сплаве показали, что при температуре >1400°C имеет место образование силицидов, боридов и карбидов. При рассмотрении  $\Delta G(T)$  силицидов наблюдается рост значений энергии Гиббса и стремление к стабильности с повышением температуры. При образовании боридов в сплаве наблюдается сильное поглощение тепла и увеличение энергии Гиббса в исследованном интервале температур. Результаты расчета энергии Гиббса в зависимости от температуры показали, что будут образовываться карбиды Ni<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>C, SiC, B<sub>4</sub>C, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>4</sub>C, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Агрегатное и полиморфные превращения происходят с уменьшением значений энергии Гиббса до температуры ~1500°C. С дальнейшим повышением температуры выявлен эффект поглощения тепловой энергии, которое связано с высокой температурой упорядочения структур карбидов. Таким образом, термодинамическим исследованием обоснована возможность образования силицидов, боридов, карбидов в сплаве 40Fe–31Ni–16Cr–5Cu–5Si–2B–1C.

*Ключевые слова:* термодинамическое моделирование, энтальпия, молярная теплоемкость, энергия Гиббса, сплав

**DOI:** 10.31857/S0235010623040023, **EDN:** XHILTR

## ВВЕДЕНИЕ

Объем применения высокопрочных сплавов на основе железа растет, и такая тенденция, по-видимому, сохранится еще длительное время за счет перспективных, вновь разработанных материалов и способов синтеза [1, 2]. Разработка новых функциональных многокомпонентных железных сплавов является весьма трудоемкой задачей в связи с большим количеством методов их синтеза, последующей обработки и комбинаций легирующих компонентов. Поэтому необходимо надежное научное (в том числе физико-химическое) обоснование как новых составов, так и технологических процессов их получения.

До настоящего времени подробно изучены свойства и структура чистого железа, диаграммы состояния простейших двойных и частично тройных систем, а также исследована информация по их превращениям в твердом состоянии [3–5]. Дальнейшее экспериментальное исследование тройных, а также четверных и более сложных систем является трудоемкой задачей. Возникает затруднение в построении диаграмм состояния таких сложных систем. Вместе с тем, применение металлических и, в частности, железных сплавов в технике, обладающих определенными свойствами, настоятельно требует усложнения химического состава сплавов, легирования их двумя, тремя, четырьмя и более компонентами. Любой из применяемых ныне сплавов железа (легированные стали, нержавеющие и жаропрочные сплавы) представляет собой сочетание нескольких элементов с железом.

Сплавы на основе железа можно упрочнить при помощи различных механизмов, включая измельчение зерна и дисперсионное затвердевание, используемое для упрочнения отливок, предназначенных для высокотемпературных применений. Исторически сложилось так, что большинство усилий по разработке высокопрочных, термостойких железных сплавов были направлены на поиск легирующих элементов, которые демонстрировали бы как ограниченную растворимость в твердом состоянии при температуре старения, так и низкий коэффициент диффузии в железе [6].

Одним из путей достижения повышения качества самофлюсующихся наплавочных материалов является вовлечение в их производство комплексных сплавов на основе железа, никеля, хрома с легирующими добавками кремния, бора и углерода, необходимых для придания сплаву упрочняющих свойств. Кроме того, кремний и бор добавляются для придания сплаву самофлюсующихся свойств.

Тем не менее, имеющиеся экспериментальные результаты по полученным структурам, которые стабилизируются ультрадисперсными включениями механически синтезированных упрочняющих фаз, что обуславливает высокий упрочняющий эффект, остаются весьма ограниченными. Кроме того, в ряде литературных источников наблюдаются значительные систематические расхождения термодинамических данных даже о бинарных системах Fe–Me. Поэтому необходимость проведения дополнительной оценки термодинамических свойств фаз и термодинамических характеристик расплавов систем на основе железа (в том числе, с использованием модельных подходов), является актуальной задачей.

Наплавочные сплавы классифицируют по виду и общему количеству легирующих добавок [7]. Износостойкие наплавки обычно являются высокоуглеродистыми сплавами. Эти сплавы обладают высокой износостойкостью, благодаря наличию в микроструктуре твердых фаз (карбидов, боридов и т.д.). Природа карбидной фазы (ее кристаллическая структура, форма, количество и положение), которая зависит от химического состава сплава, во многом определяет такие свойства, как износостойкость, твердость и сопротивление удару. В связи с этим, целью настоящей работы являлось исследование термодинамических свойств с помощью моделирования вероятности образования силицидов, боридов, карбидов в сплаве Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения термохимических характеристик: энтальпии, молярной теплоемкости и энергии Гиббса образования силицидов, боридов и карбидов в сплаве Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C заданного состава (40Fe–31Ni–16Cr–5Cu–5Si–2B–1C) использованы расчетные методики с использованием смешанных схем GGA и GGA + U (полуэмпирически настроенные обобщенные градиентные аппроксимации).

В исследовании использовались три модуля программного пакета HSC Chemistry 6.0 (Metso Outotec, версия 6.0, Эспоо, Финляндия). Во-первых, модуль “Reaction Equation” (“Уравнения реакций” – расчет термодинамических функций в интервале температур для индивидуальных веществ или химических реакций) использовался для расчета изменения свободной энергии Гиббса при различных температурах. Во-вторых, для расчета состава каждого химического вещества в равновесном состоянии использовался модуль “Equilibrium Composition” (“Равновесные составы” – расчет равновесных составов фаз при наличии обратимых химических реакций). В-третьих, модуль “H, S, C and G diagrams” (“Графики термодинамических функций” – построение графиков термодинамических функций) использовался для определения относительной фазовой стабильности соединений в зависимости от температуры в виде диаграмм Эллингема.

Для построения гранд-потенциальных фазовых диаграмм и анализа путей диффузии в системах были рассчитаны энтальпии образования соединений с использованием смешанных подходов GGA и GGA + U (полуэмпирически настроенные приближения обобщенного градиента) [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры на молярную теплоемкость образования силицидов в сплаве показано на рис. 1. Видно, что значения  $C_p$  для фаз в исследуемом интервале температур меняются плавно, кроме соединений  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ . Для этих соединений на графике зависимости  $C_p = f(T)$  имеются экстремумы – максимумы  $C_p \sim 209.2$  ( $\text{Fe}_3\text{Si}$ ) и  $C_p \sim 460.24$  Дж/(моль · К) ( $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ) при  $T_{\max} \sim 550$  и  $1600^\circ\text{C}$  соответственно. Согласно диаграмме состояния системы Fe–Si [9, 10], в области температуры  $540 \pm 10^\circ\text{C}$  происходит эвтектоидный распад и стремительное уменьшение значения теплоемкости с повышением температуры происходит за счет упорядочения фазы  $\text{Fe}_3\text{Si}$ .

По данным диаграммы состояния Fe–Cr минимум в области температуры  $\sim 1507^\circ\text{C}$  показывает, что хром стабилизирует ОЦК-модификации железа и образует с этими модификациями непрерывные ряды твердых растворов [11].

Результаты расчета температурной зависимости изменения значений теплоемкости для боридов сплава представлены на рис. 2. Показано, что с ростом температуры значения теплоемкостей боридов в сплаве увеличиваются. Это можно объяснить тем, что в области исследованных температур теплоемкость фаз возрастает по закону  $C_p^b \sim T^2$  [12]. На кривых зависимости  $C_p = f(T)$  термические эффекты, связанные с фазовыми превращениями, не обнаружены.

На рис. 3 приведены полученные значения теплоемкости образования карбидов в сплаве. Как видно, в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоемкость  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_4\text{C}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Ni}_3\text{C}$ ,  $\text{SiC}$  растет, а у  $\text{Fe}_3\text{C}$  практически не изменяется и при температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$  имеет скачок с минимумом  $C_p \sim 104.6$  Дж/(моль · К). Согласно диаграмме состояния Fe–C, температура перехода ( $T_c$ ) из ферромагнитного в парамагнитное состояние цементита составляет  $215^\circ\text{C}$  [13].

Таким образом, значения теплоемкости образования упрочняющих соединений в сплаве увеличиваются с ростом температуры. Указанные изменения теплоемкости фаз могут быть связаны с ростом степени предполагаемой гетерогенности структуры сплава за счет легирования [4, 5].

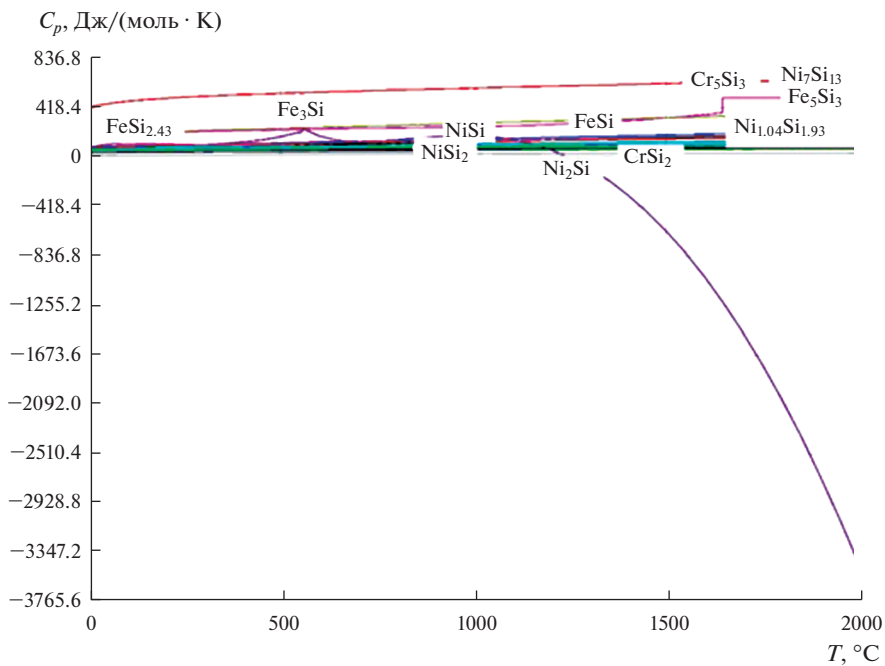


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости силицидов в сплаве.

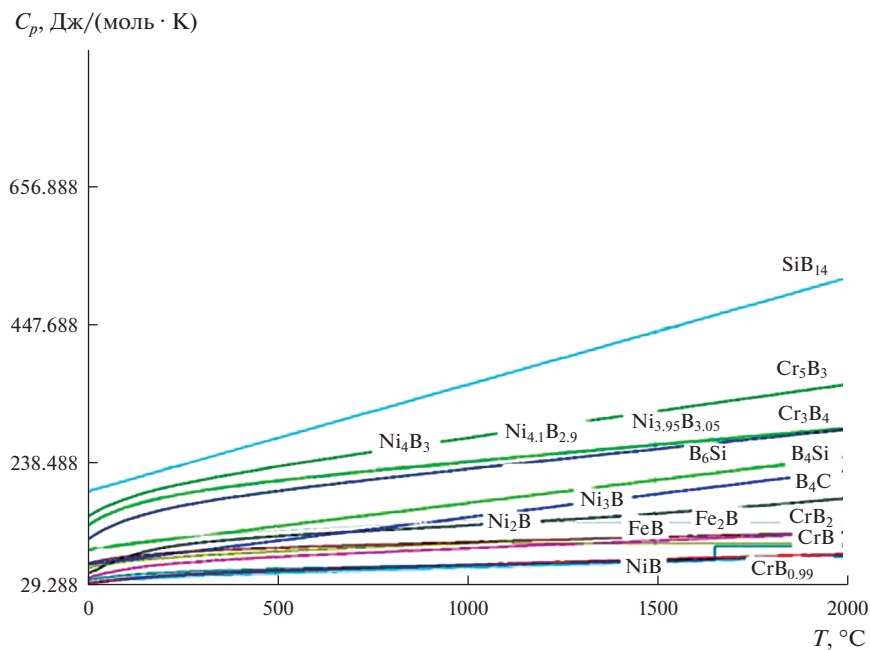


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости боридов в сплаве.

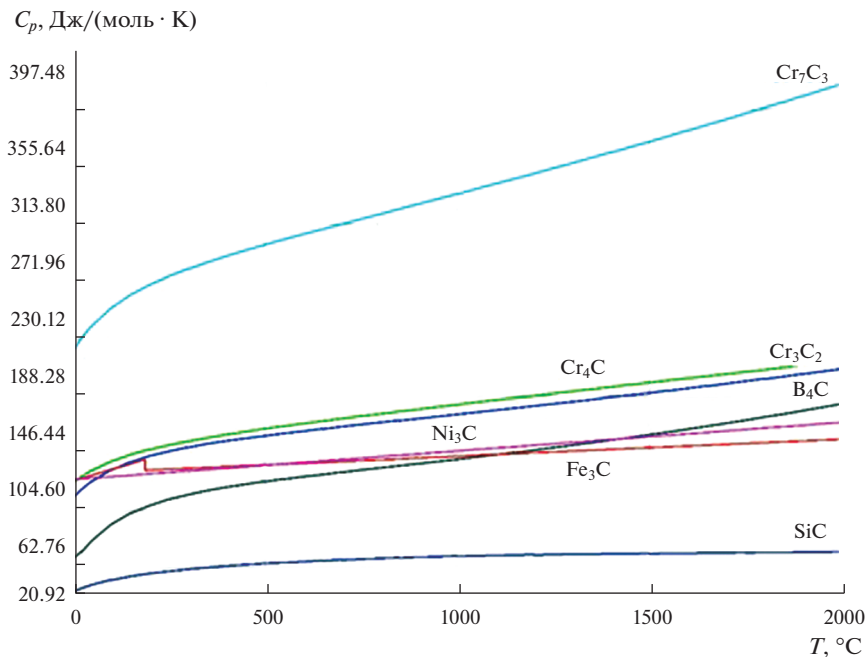


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости карбидов в сплаве.

Г.К. Моисеевым [14] предпринимались многочисленные попытки связать определенные свойства материи с ядерным зарядом атомов. При этом были получены эмпирические формулы для решения различных конкретных задач. Обычно в уравнение вводится “эффективный” заряд ядра, т.е. порядковый номер элемента, плюс переменные, обычно иррациональные, произвольные поправки. В любом случае все сводится к энергии (энтальпии) взаимодействия частиц. При этом не учитываются атомные и молекулярные связи, которые определяют пространственное расположение взаимодействующих частиц [15]. Именно они определяют кристаллическую сингонию с характерными параметрами. Энтальпии образования силицидов, боридов и карбидов в сплаве в интервале температур от 0 до 2000°С представлены на рис. 4–6.

Анализ температурных зависимостей изменений энтальпий (рис. 4) показывает, что у силицидов в сплаве плавление является единственным фазовым переходом, связанным с заметным изотермическим тепловым эффектом. Стремительное уменьшение значения энтальпии для соединения  $Fe_3Si$  с повышением температуры происходит за счет упорядочения фазы.

Для соединения  $Cr_7Si_3$  при температуре ~1500°С наблюдается минимум. Согласно диаграмме состояния  $Fe-Cr$  хром стабилизирует ОЦК-модификации железа и образует непрерывный ряд твердых растворов с этими модификациями. Диапазон твердых растворов хрома в ГЦК-модификациях железа относительно узок. Хром понижает температуру полиморфного  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  превращения железа с 910 до 830°С на ~7.5 ат. %. При дальнейшем увеличении содержания хрома эта температура быстро возрастает. Согласно данным, приведенным в работе [16] максимум при температуре ~1600°С соответствует высокотемпературной модификации хрома со структурой типа A15.

Изменение вида кривых на температурной зависимости энтальпии образования боридов (рис. 5) показывает отчетливое проявление ряда особенностей. В интервале 1100–2000°С наблюдаются резкие скачки энтальпии, и лишь после она растет пропор-

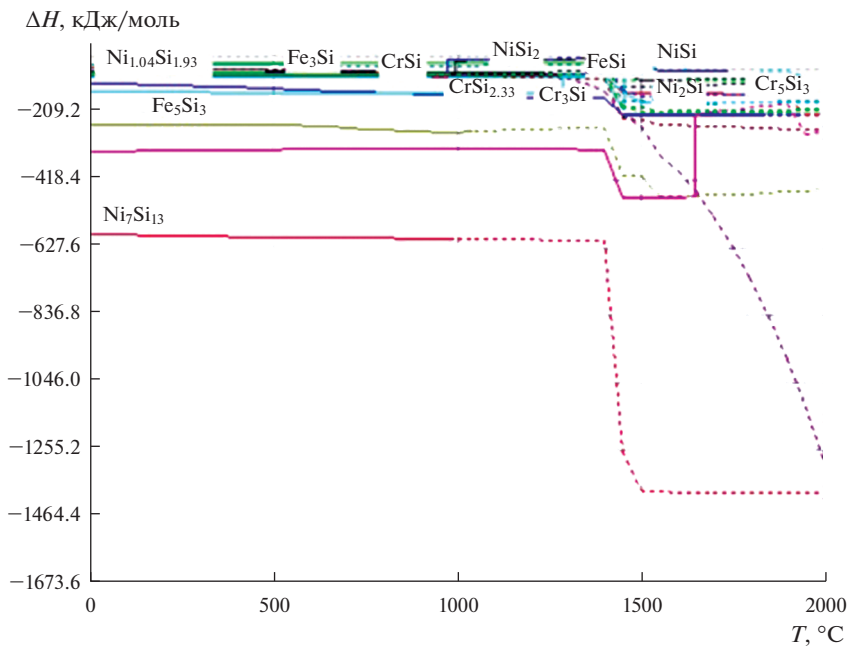


Рис. 4. Температурные зависимости энтальпии образования силицидов в сплаве.

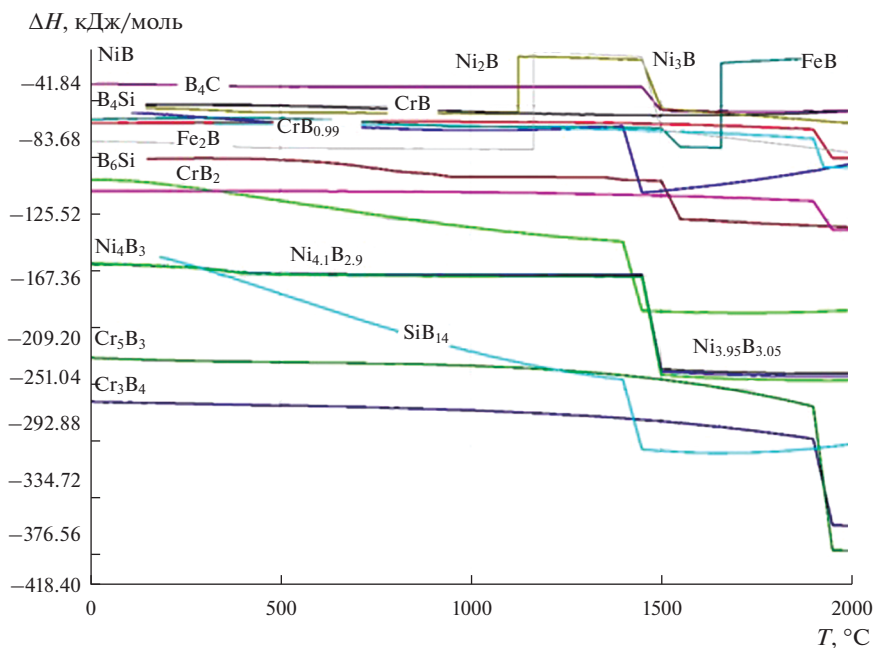


Рис. 5. Температурные зависимости энтальпии образования боридов в сплаве.

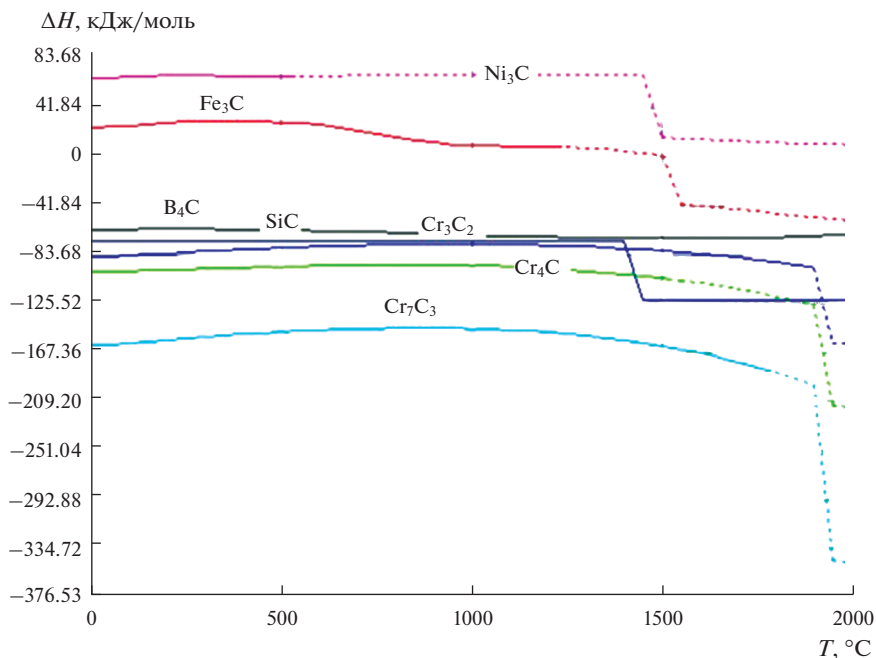


Рис. 6. Температурные зависимости энтальпии образования карбидов в сплаве.

ционально температуре. Это позволяет считать, что при минимуме на температурных зависимостях энтальпии соответствуют перитектическим распадам с образованием кристаллов металлов и расплава, тепловые эффекты которых лежат в интервале  $\sim -397.48 \dots -4.184$  кДж/моль.

Карбиды имеют большое практическое значение в металлургии, поскольку они являются основными упрочняющими фазами сплава. Природа и свойства этих фаз в значительной степени определяют их поведение в сплавах. Прочность связи между атомами металла и неметалла в соединении может быть охарактеризована энтальпией образования карбидов [17, 18]. Из зависимости на рис. 6 видно, что энтальпии образования карбидов в сплаве колеблются в диапазоне от  $-167.36$  до  $83.68$  кДж/моль в интервале температур  $0-2000^\circ\text{C}$ . Скачки изменения энтальпий в зависимости от температуры демонстрируют возможность агрегатного и полиморфного превращений при образовании карбидов в сплаве.

Таким образом, термодинамические расчеты энтальпий упрочняющих фаз в сплаве показали, что образование силицидов, боридов и карбидов возможно при температуре  $>1400^\circ\text{C}$ .

Наряду с теплоемкостью и энтальпией в технической и химической термодинамике важнейшей характеристикой является энергия Гиббса. Энергия Гиббса (свободная энергия)  $\Delta G$  является одним из наиболее важных термодинамических свойств. В химической термодинамике величина и знак  $\Delta G$  играют особую роль, поскольку они указывают на состояние системы, т.е. ее положение относительно равновесия [19]. В связи с этим проведены расчеты температурных зависимостей энергий Гиббса образования силицидов, боридов и карбидов в сплаве, которые представлены на рис. 7–9.

Как видно из рис. 7, на зависимости  $\Delta G(T)$  силицидов наблюдается стабильность до температуры  $\sim 1500^\circ\text{C}$  с последующим ростом значений энергии Гиббса. Из темпера-

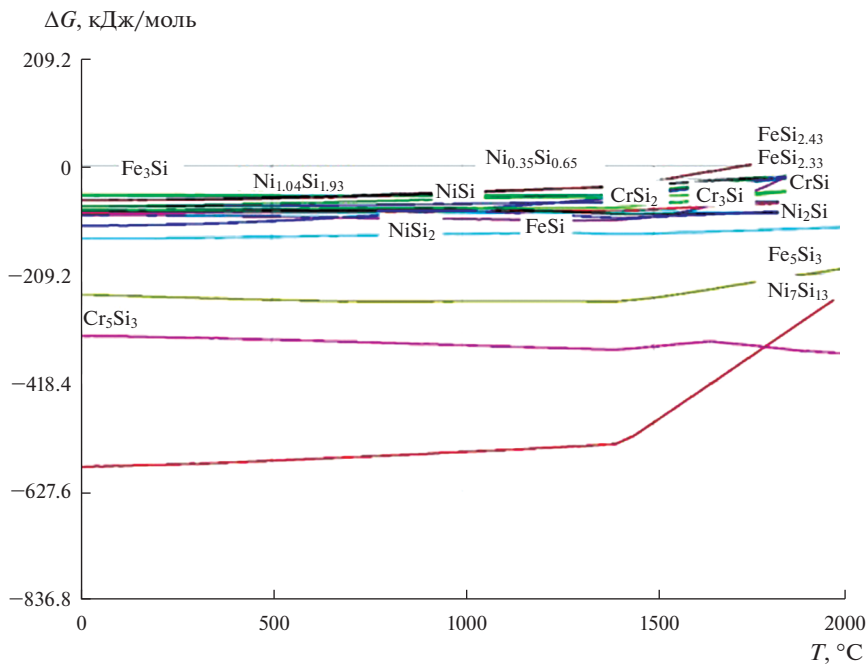


Рис. 7. Температурные зависимости энергии Гиббса образования силицидов в сплаве.

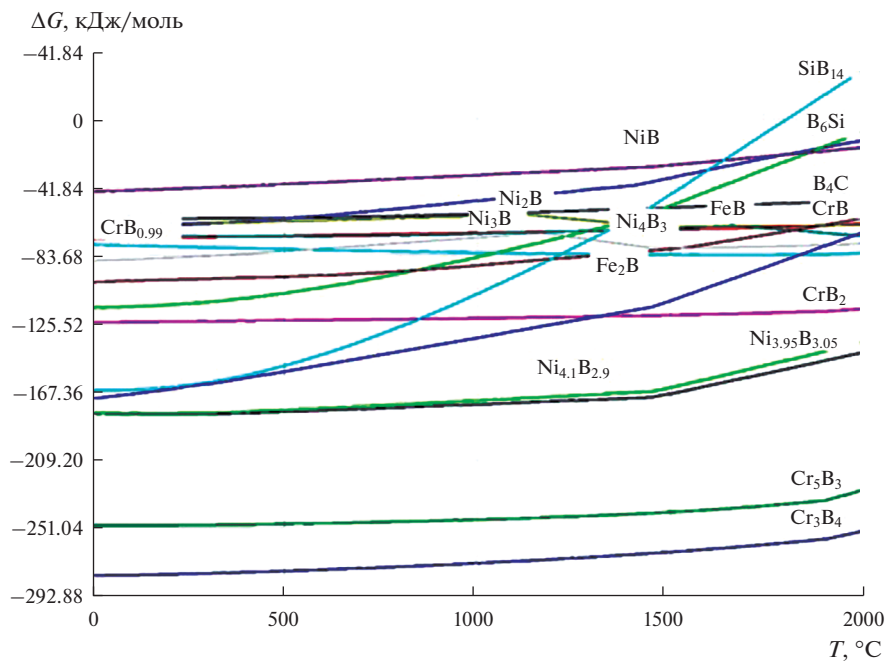


Рис. 8. Температурные зависимости энергии Гиббса образования боридов в сплаве.



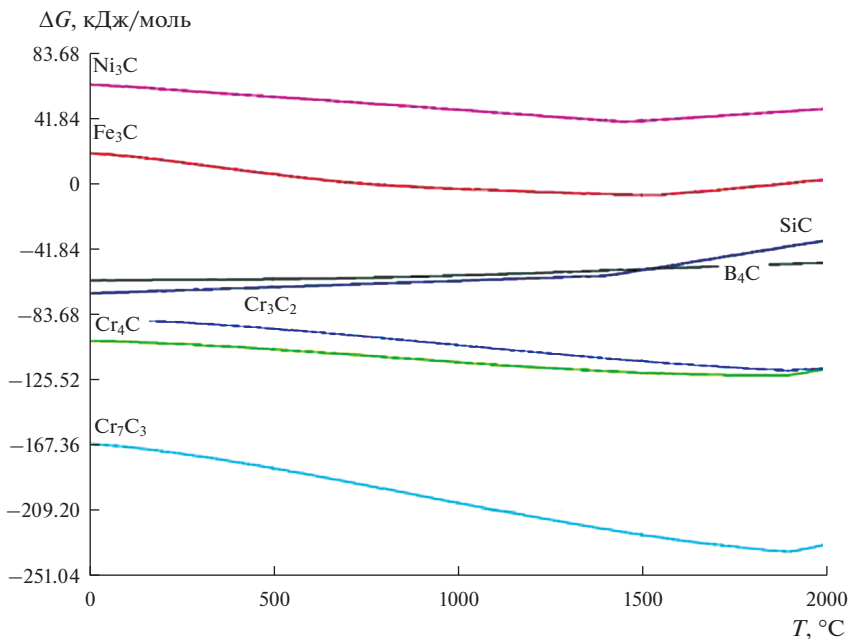


Рис. 9. Температурные зависимости энергии Гиббса образования карбидов в сплаве.

турной зависимости энергии Гиббса образования боридов в сплаве (рис. 8) предполагается сильное поглощение тепла с увеличением энергии Гиббса при температуре примерно выше 1000 °C.

Результаты расчета энергии Гиббса в зависимости от температуры показывают, что в системе имеет место возможность образования карбидов  $Ni_3C$ ,  $Fe_3C$ ,  $SiC$ ,  $B_4C$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $Cr_4C$ ,  $Cr_7C_3$ . Формирование фаз происходит с уменьшением значений энергии Гиббса до температуры  $\sim 1500$  °C. С дальнейшим повышением температуры выявлен эффект поглощения тепловой энергии, которое связано с высокой температурой упорядочения структур карбидов [20]. Подобные тенденции при взаимодействии компонентов отмечались также в работах [21, 22].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен расчет температурной зависимости изменений термодинамических функций: теплоемкости, энтальпии и энергии Гиббса образования силицидов, боридов и карбидов в системе 40Fe–31Ni–16Cr–5Cu–5Si–2B–1C в температурном интервале от 0 до 2000 °C. Результаты моделирования термохимических свойств показали, что значения теплоемкости и энергии Гиббса образования упрочняющих соединений в сплаве с ростом температуры увеличивается, а значение энтальпии имеет обратную зависимость: с ростом температуры — уменьшается. Значениями энтальпий образования упрочняющих фаз в сплаве установлено образование силицидов, боридов и карбидов при температуре  $> 1400$  °C. Агрегатное и полиморфное превращения происходят с уменьшением значений энергии Гиббса до температуры  $\sim 1500$  °C. С дальнейшим повышением температуры выявлен эффект поглощения тепловой энергии, которое связано с высокой температурой упорядочения структур соединений. Таким образом,

термохимическим исследованием обоснована возможность образования силицидов, боридов, карбидов в сплаве 40Fe–31Ni–16Cr–5Cu–5Si–2B–1C.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tolokonnikova V., Baisanov S., Yerekeyeva G., Narikbayeva G., Korsukova I. Thermodynamic-diagram analysis of the Fe–Si–Al–Mn system with the construction of diagrams of phase relations // *Metallurgija*. 2022. **61**. № 3–4. P. 828–830. <https://hrcak.srce.hr/clanak/397172>
2. Baisanov S., Tolokonnikova V., Narikbayeva G., Korsukova I. Thermodynamic substantiation of compositions of silicon aluminium alloys with increased aluminium content in Fe–Si–Al system // *Complex Use of Mineral Resources*. 2022. **321**. № 2. P. 31–37.
3. Shevko V.M., Aitkulov D.K., Amanov D.D., Badikova A.D., Tuleyev M.A. Thermodynamic modeling calciumcarbide and a ferroalloy formation from a system of the daubaba deposit basalt – Carbon–Iron // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences*. 2019. **1**. № 433. P. 98–106.
4. Lemire R.J. *Chemical Thermodynamics of Iron, Part I. – Boulogne-Billancourt (France): OECD // Chemical Thermodynamics (OECD, TDB-NEA)*. 2013. **13a**.
5. Lemire R.J., Berner U., Musikas C., Palmer D.A., Taylor P., Tochiyama O., Perrone J. *Chemical Thermodynamics of Iron, Part II. – Boulogne-Billancourt (France): OECD, // Chemical Thermodynamics (OECD, TDB-NEA)*. 2020. **13b**.
6. Ильиных Н.И., Куликова Т.В., Моисеев Г.К. Состав и равновесные характеристики металлических расплавов бинарных систем на основе железа, никеля и алюминия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
7. Хасуй А. Техника напыления. М.: Машиностроение, 1975.
8. Агеев Н.Г., Набойченко С.С. *Металлургические расчеты с использованием пакета прикладных программ HSC Chemistry: учеб. пособие*. Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2016.
9. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. *Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа*. *Металлургия*. 1986.
10. Kubaschewski O. *Iron-Binary phase diagrams*. Springer Science & Business Media, 2013.
11. Xiong W., Selleby M., Chen Q., Du J.O.Y. Phase equilibria and thermodynamic properties in the Fe–Cr system // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2010. **35**. № 2. P. 125–152.
12. Jain D., Isheim D., Hunter A.H., Seidman D.N. // *Metall. Mater. Trans.* 2016. **A47**. № 3872. P. 3860–3872. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3569-5>
13. Okamoto H. The C–Fe (carbon-iron) system // *J. Phase Equilibria*. 1992. **13**. № 5. P. 543–565.
14. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. О возможности согласования стандартных энтальпий образования (СЭО) родственных, бинарных и квазибинарных неорганических систем // *Доклады РАН*. 1999. **2**. № 367/2. С. 208–214.
15. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Расчеты стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования карбидов хрома произвольного состава // *Вестник ЮУрГУ*. 2005. № 10. С. 9–13.
16. Dreizin E.L., Schoenitz M. Mechanochemically prepared reactive and energetic materials: a review // *J. Mater. Sci.* 2017. **52**. P. 11789–11809.
17. Azabou M., Ibn Gharsallah H., Escoda L., Suñol J.J., Kolsi A.W., Khitouni M. Mechanochemical reactions in nanocrystalline Cu–Fe system induced by mechanical alloying in air atmosphere // *Powder Technol.* 2012. **224**. P. 338–344.
18. Mao H., Chen H.-L., Chen Q. TCHEA1: a thermodynamic database not limited for “high entropy” alloys // *J. Phase Equilib. Diff.* 2017. **38**. P. 353–368.
19. Pawar S., Jha A.K., Mukhopadhyay G. // *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.* 2019. **78**. P. 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.10.014>
20. Gordienko S.P. // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2002. **41**. P. 169–172. <https://doi.org/10.1023/A:1019839111434>
21. Ведмидь Л.Б., Красиков С.А., Жилина Е.М., Никитина Е.В., Евдокимова И.В., Меркушев А.Г. Эволюция фазообразования при алюминотермическом восстановлении титана и циркония из оксидов // *Расплавы*. 2018. № 3. С. 330–335.
22. Жилина Е.М., Красиков С.А., Агафонов С.Н. Расчет активности титана и циркония в алюмокальциевом оксидном расплаве // *Расплавы*. 2016. № 4. С. 300–306.

## THERMOCHEMICAL STUDY OF THE FORMATION OF SILICIDES, BORIDES, CARBIDES IN Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C ALLOY

F. R. Kapsalamova<sup>1</sup>, S. A. Krasikov<sup>2, 3</sup>, A. Zh. Terlikbayeva<sup>1</sup>,  
E. M. Zhilina<sup>2</sup>, A. M. Alimzhanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan*

<sup>2</sup>*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>3</sup>*Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia*

To determine thermochemical characteristics: enthalpy, molar heat capacity and Gibbs energy of formation of silicides, borides and carbides in an alloy of a given composition (40Fe–31Ni–16Cr–5Cu–5Si–2B–1C) calculation methods were used using mixed GGA and GGA + U schemes (semi-empirically tuned generalized gradient approximations). Three modules of the HSC Chemistry 6.0 software package (Metso Outotec, version 6.0, Espoo, Finland) were used in the study. First, the “Reaction Equation” module was used to calculate the change in Gibbs free energy at different temperatures. Secondly, to calculate the composition of each chemical in the equilibrium state, the module “Equilibrium Composition” was used (“Equilibrium compositions” – calculation of equilibrium compositions of phases in the presence of reversible chemical reactions). Thirdly, the module “H, S, C and G diagrams” (“Graphs of thermodynamic functions” – plotting thermodynamic functions) was used to determine the relative phase stability of compounds depending on temperature in the form of Ellingham diagrams. The results of thermochemical modeling showed that the temperature dependences of the heat capacity of the formation of hardening compounds in the alloy increase with increasing temperature. Thermodynamic calculations of the enthalpies of the hardening phases in the alloy showed that at temperatures >1400°C, silicides, borides, and carbides are formed.  $\Delta G(T)$  of silicides, there is an increase in the values of the Gibbs energy and a tendency towards stability with increasing temperature. During the formation of borides in the alloy, one can see a strong absorption of heat, an increase in the Gibbs energy in the studied temperature range. The results of calculating the Gibbs energy as a function of temperature showed the formation of carbides Ni<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>C, SiC, B<sub>4</sub>C, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>4</sub>C, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. The formation of phases occurs with a decrease in the values of the Gibbs energy to a temperature of ~1500°C. A further increase in temperature indicates the absorption of heat, which is associated with a high ordering temperature of the carbide structures. Thus, the thermochemical study justified the formation of silicides, borides, carbides in the alloy 40Fe–31Ni–16Cr–5Cu–5Si–2B–1C.

*Keywords:* thermochemical modeling, enthalpy, molar heat capacity, Gibbs energy, alloy

### REFERENCES

1. Tolokonnikova V., Baisanov S., Yerekeyeva G., Narikbayeva G., Korsukova I. Thermodynamic-diagram analysis of the Fe–Si–Al–Mn system with the construction of diagrams of phase relations // *Metallurgija*. 2022. **61**. № 3–4. P. 828–830. <https://hrcak.srce.hr/clanak/397172>
2. Baisanov S., Tolokonnikova V., Narikbayeva G., Korsukova I. Thermodynamic substantiation of compositions of silicon aluminium alloys with increased aluminium content in Fe–Si–Al system // *Complex Use of Mineral Resources*. 2022. **321**. № 2. P. 31–37.
3. Shevko V.M., Aitkulov D.K., Amanov D.D., Badikova A.D., Tuleyev M.A. Thermodynamic modeling calciumcarbide and a ferroalloy formation from a system of the daubaba deposit basalt – Carbon – Iron // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences*. 2019. **1**. № 433. P. 98–106.
4. Lemire R.J. *Chemical Thermodynamics of Iron, Part I. – Boulogne-Billancourt (France): OECD // Chemical Thermodynamics (OECD, TDB-NEA)*. 2013. **13a**.
5. Lemire R.J., Berner U., Musikas C., Palmer D.A., Taylor P., Tochiyama O., Perrone J. *Chemical Thermodynamics of Iron, Part II. – Boulogne-Billancourt (France): OECD, // Chemical Thermodynamics (OECD, TDB-NEA)*. 2020. **13b**.
6. Il'inykh N.I., Kulikova T.V., Moiseyev G.K. Sostav i ravnovesnyye kharakteristiki metallicheskih rasplavov binarnykh sistem na osnove zheleza, nikelya i alyuminiya [Composition and equilibrium

- characteristics of metallic melts of binary systems based on iron, nickel and aluminum]. Yekaterinburg: UrO RAN, 2006. [In Russian].
7. Khasuy A. Tekhnika napyleniya [Spraying technique]. M.: Mashinostroyeniye, 1975. [In Russian].
  8. Ageyev N.G., Naboychenko S.S. Metallurgicheskiye raschety s ispol'zovaniyem paketa prikladnykh programm HSC Chemistry: ucheb. posobiye [Metallurgical calculations using the HSC Chemistry application package]. Yekaterinburg: Publishing House Ural University, 2016. [In Russian].
  9. Bannykh O.A., Budberg P.B., Alisova S.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza [State diagrams of iron-based binary and multicomponent systems]. Metallurgiya. 1986. [In Russian].
  10. Kubaschewski O. Iron-Binary phase diagrams. Springer Science & Business Media, 2013.
  11. Xiong W., Selleby M., Chen Q., Du J.O.Y. Phase equilibria and thermodynamic properties in the Fe–Cr system // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2010. **35**. № 2. P. 125–152.
  12. Jain D., Isheim D., Hunter A.H., Seidman D.N. // Metall. Mater. Trans. 2016. **A47**. № 3872. P. 3860–3872.  
<https://doi.org/10.1007/s11661-016-3569-5>
  13. Okamoto H. The C–Fe (carbon–iron) system // Journal of Phase Equilibria. 1992. **13**. № 5. P. 543–565.
  14. Moiseyev G.K., Vatolin N.A. O vozmozhnosti soglasovaniya standartnykh ental'piy obrazovaniya (SEO) rodstvennykh, binarnykh i kvazibinarnykh neorganicheskikh sistem [On the possibility of harmonizing the standard enthalpies of formation (SEA) of related, binary and quasi-binary inorganic systems] // Doklady RAN. 1999. **2**. № 367/2. P. 208–214. [In Russian].
  15. Ryabukhin A.G., Gruba O.N. Raschety standartnykh ental'piy i energiy Gibbса obrazovaniya karbidov khroma proizvol'nogo sostava [Calculations of standard enthalpies and Gibbs energies of formation of chromium carbides of arbitrary composition] // Vestnik YUUrGU. 2005. № 10. P. 9–13. [In Russian].
  16. Dreizin E.L., Schoenitz M. Mechanochemically prepared reactive and energetic materials: a review // J. Mater. Sci. 2017. **52**. P. 11789–11809.
  17. Azabou M., Ibn Gharsallah H., Escoda L., Suñol J.J., Kolsi A.W., Khitouni M. Mechanochemical reactions in nanocrystalline Cu–Fe system induced by mechanical alloying in air atmosphere // Powder Technol. 2012. **224**. P. 338–344.
  18. Mao H., Chen H.-L., Chen Q. TCHEA1: a thermodynamic database not limited for “high entropy” alloys // J. Phase Equilib. Diff. 2017. **38**. P. 353–368.
  19. Pawar S., Jha A. K., Mukhopadhyay G. // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2019. **78**. P. 288–295.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.10.014>
  20. Gordienko S.P. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2002. **41**. P. 169–172.  
<https://doi.org/10.1023/A:1019839111434>
  21. Vedmid' L.B., Krasikov S.A., Zhilina Ye.M., Nikitina Ye.V., Yevdokimova I.V., Merkushev A.G. Evolyutsiya fazoobrazovaniya pri alyuminotermicheskom vosstanovlenii titana i tsirkoniya iz oksidov [Evolution of phase formation during aluminothermal reduction of titanium and zirconium from oxides] // Rasplavy. 2018. № 3. P. 330–335. [In Russian].
  22. Zhilina Ye.M., Krasikov S.A., Agafonov S.N. Raschet aktivnosti titana i tsirkoniya v alyumokal'tsiyevom oksidnom rasplave [Calculation of the activity of titanium and zirconium in alumina–calcium oxide melt] // Rasplavy. 2016. № 4. P. 300–306. [In Russian].