

УДК 536.7

Н.Ю. Філоненко<sup>1</sup>, О.Ю. Береза<sup>2</sup>, С.Б. Піляєва<sup>3</sup><sup>1</sup>Дніпропетровська державна медична академія, Дніпропетровськ, Україна<sup>2</sup>Дніпропетровський державний аграрний університет, Дніпропетровськ, Україна<sup>3</sup>Дніпропетровський національний університет ім. Олеса Гончара, Дніпропетровськ, УкраїнаДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ФУНКЦІЙ БОРИДУ ЗАЛІЗА Fe<sub>2</sub>B

**Background.** The alloys of Fe-B system find wide application because of a complex of unique physical properties, but in the literature there is no information about thermodynamic functions of phases for these alloys with accounting for the contributions, which are responsible for fluctuation processes description.

**Objective.** Objective of the paper is to study the physical properties and thermodynamic functions of boride Fe<sub>2</sub>B, and their temperature dependence with accounting for the zeroth-order approximation for high-temperature expansion of thermodynamic potential for Fe-B system binary alloys.

**Methods.** Investigation was performed for Fe-B system alloys with boron content of 9,3–15,0 % (wt.), the rest is iron. We use the microstructure, X-ray structural and calorimetric analysis to ascertain the physical properties of alloys.

**Results.** The phase composition of Fe-B alloys and physical properties of Fe<sub>2</sub>B boride is determined and temperature dependence of heat capacity for Fe-B alloys is obtained. The thermodynamic functions for Fe<sub>2</sub>B boride and their temperature dependence are calculated by means of Hillert and Staffonsson model with accounting for the zeroth-order approximation for high-temperature expansion of thermodynamic potential for Fe-B system binary alloys.

**Conclusions.** The temperature dependence of entropy, enthalpy and heat capacity C<sub>p</sub> of iron boride Fe<sub>2</sub>B in binary Fe-B alloy is obtained for the first time on the basis of Hillert and Staffonsson model with accounting for the zeroth-order contribution of high-temperature expansion of thermodynamic potential. The temperature of iron boride formation is calculated and it agrees with Fe-B diagram data.

**Keywords:** Fe-B alloys; iron boride Fe<sub>2</sub>B; entropy; enthalpy; heat capacity.

## Вступ

Сплави системи Fe-B мають широке практичне застосування завдяки комплексу унікальних властивостей. Так, наприклад, бориди та сплави, що містять бор, застосовують в атомній енергетиці завдяки їх спеціальним властивостям [1, 2]. Борид заліза Fe<sub>2</sub>B є фазовою складовою в сплавах системи Fe-B і впливає на механічні та хімічні властивості, такі як тугоплавкість, твердість, хімічна стійкість у різних агресивних середовищах, покращуючи їх. Зокрема, фаза Fe<sub>2</sub>B характеризується високою твердістю, зносостійкістю, жаростійкістю і корозійною стійкістю [3]. Борид заліза Fe<sub>2</sub>B утворюється у сплавах системи Fe-B за температури 1682 K у результаті перитектичного перетворення L + FeB ↔ Fe<sub>2</sub>B при взаємодії рідини та монобориду заліза FeB [4].

Для прогнозування фазового складу та фазових перетворень у сплавах за змінних зовнішніх умов необхідно визначити термодинамічні функції фаз системи. Наразі виконано розрахунки термодинамічних функцій бориду заліза Fe<sub>2</sub>B із застосуванням моделі Хіллєрта і Стеффанссона [5–8], яка може бути використана тільки за рівноважних умов. У літературі відсутні розрахункові дані щодо термодинамічних

властивостей бориду Fe<sub>2</sub>B з урахуванням внесків, що відповідають за опис флуктуаційних процесів.

## Постановка задачі

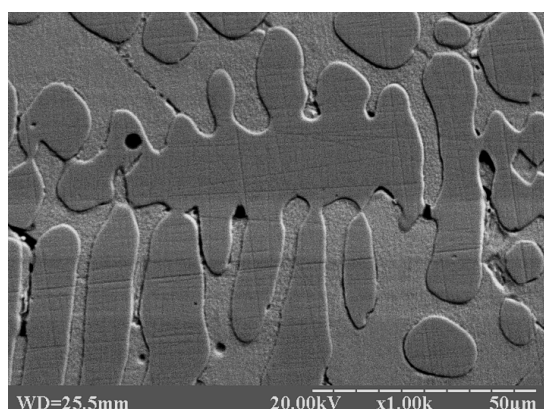
Метою роботи є:

1) дослідити структурні властивості бориду Fe<sub>2</sub>B у системі Fe-B;

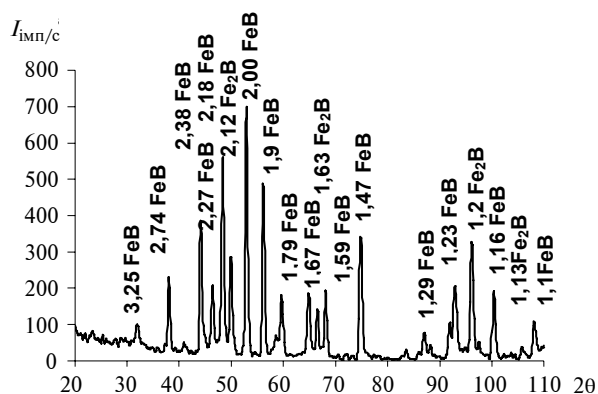
2) дослідити термодинамічні властивості бориду заліза Fe<sub>2</sub>B, такі як ентропія, ентальпія, теплоємність, та їх залежність від температури з урахуванням нульового ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарних сплавів системи Fe-B.

## Експериментальні умови

Дослідження проводили на зразках із масовим вмістом бору 9,3–15,0 %, інше – залізо, для отримання яких використовували шихту такого складу: залізо карбонільне (залізо карбонільне ОСЧ (ГОСТ 22306–77) із вмістом заліза 99,99 %), аморфний бор (з масовим вмістом бору 97,5,0 %). Для попередження ліквідації сплави виготовляли із заздалегідь ретельно перемішаних і спресованих порошків матеріалів



а



б

Рис. 1. Мікроструктура сплаву Fe-B із масовим вмістом бору 13 %, отримана у вторинних електронах (а), та дифрактограма (б)

шихти. Виплавку зразків проводили в печі Тамана з графітовим нагрівачем в алундових тиглях в атмосфері аргону. Швидкість охолодження сплавів становила 10 К/с. Для визначення хімічного складу сплаву використовували хімічний та спектральний аналіз [9]. Мікротвердість фаз вимірювали на приборі ПМТ-3 (згідно з ГОСТ 9460–76). Металографічні шліфи сплавів Fe-B виготовляли за стандартними методиками із застосуванням алмазних паст. Для виявлення особливостей мікроструктури травлення шліфів сплавів Fe-B виконували 4 %-ним розчином азотної кислоти в спирті та 5 %-ним розчином йоду в спирті.

Теплоємність визначали калориметричним аналізом зразків розміром 15×20 мм із зануренням у них термопари на глибину 10 мм [10, 11].

Фазовий склад сплавів визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM–6490, а також за допомогою оптичного мікроскопа “Неофот-21”. Локальний рентгеноспектральний аналіз проведено з використанням внутрішніх еталонів. Основні результати отримані за допомогою електронного мікроскопа JSM–6490 зі скануючою приставкою ASID-4D й енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора “Link Systems 860” із програмним забезпеченням. Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматизованому Fe-K $\alpha$  ви-

промінюванні при напрузі  $U = 35$  кВ і анодному струмі  $I = 14$  мА.

### Результати досліджень і їх аналіз

Мікроструктура сплавів Fe-B у литому стані, з масовим вмістом бору в інтервалі 9,0–16,0 %, містить округлі дендрити фази FeB, розташовані у твердому розчині на основі бориду Fe<sub>2</sub>B (рис. 1, а).

Вимірювання мікротвердості боридних фаз показали, що мікротвердість монобориду заліза становила 21,15 ГПа, а бориду заліза – 14,96 ГПа. Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що в монобориді FeB масовий вміст бору становить 16,2 %, у бориді Fe<sub>2</sub>B – 8,5 %, інше – залізо.

Результати визначення параметрів ґратки фази Fe<sub>2</sub>B рентгеноструктурним методом свідчать, що він корелює з табличними даними (табл. 1).

Для сплавів системи Fe-B отримана залежність теплоємності від температури, яка корелює з даними, відображеними в праці [12]. За температури 1635 К теплоємність  $C_p$  сплаву з масовим вмістом бору 13,0 % має значення 0,68 кДж/моль.

Отримання на підставі експериментальних досліджень значень термодинамічних функцій бориду Fe<sub>2</sub>B пов'язане з певними труднощами.

Таблиця 1. Параметри кристалічної ґратки фази Fe<sub>2</sub>B у системі Fe-B

Масовий вміст бору, %	Fe <sub>2</sub> B <sub>експер.</sub>				Fe <sub>2</sub> B <sub>табл.</sub>			Джерело
	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	
9	5,1022	4,2046	0,8241	108,8968	5,109	4,24	0,832	[3]
11	5,1033	4,1830	0,8196	109,23	5,109	4,249	0,832	[12]
13	5,1074	4,2464	0,8314	110,7753	5,09	4,23	–	[4]

Тому врахування внеску нульового ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу в моделі Хіллера й Стеффонсона дає змогу теоретично визначити термодинамічні функції бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  та їх залежність від температури.

### Вихідні положення

У роботі за підгратковою моделлю Хіллера й Стеффонсона було знайдено енергію Гіббса бориду заліза  $\text{Fe}_2\text{B}$ , а також енергію Гіббса фази  $\text{Fe}_2\text{B}$  з урахуванням коливної енергії кристалічної ґратки.

Згідно з підгратковою моделлю Хіллера й Стеффонсона повну енергію Гіббса за стандартних умов для рівноважного стану можна знайти, використовуючи залежність

$$G_m = \sum_i P_i(y) {}^0G_i + RT \sum_i y_i \ln y_i + \sum_i \sum_j y_i y_j L_{i,j} + G^{\text{mag}},$$

де  $P_i$  позначає масив таких комбінацій елементів, при якому кожен з елементів розміщений в іншій підґратці,  ${}^0G_i$  – енергія Гіббса чистих компонентів (Дж/моль),  $R$  – універсальна газова стала ( $R = 8,31$  Дж/(моль·К)),  $T$  – температура (К),  $L_{i,j}$  – енергія взаємодії компонентів (Дж/моль),  $G^{\text{mag}}$  – внесок магнітної складової в енергію (Дж/моль).

Позначимо концентрацію елементів у сплаві  $y_i$ , де  $i$  – число компонент. Таким чином, у системі Fe-B кількість компонент дорівнює  $i = 2$ . Для мольних часток цього компонента в сполучі чи сплаві виконується умова  $\sum_{i=1}^2 y_i = 1$ .

### Енергія Гіббса бориду заліза $\text{Fe}_2\text{B}$

Модель Хіллера й Стеффонсона можна застосувати для рівноважного стану. У потенціалах моделі Хіллера і Стеффонсона не враховано внесок наближення нульового ступеня високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву. Як відомо з теорії бінарних сплавів, статистична сума такої системи не може бути обчислена точно, але, згідно з методом Кірквуда, може бути записана у вигляді нескінченного ряду за степенями  $1/T$ . За методом Кірвуда [13, 14] нульовий член розкладу має вигляд

$$\Delta E = - \frac{L_{\text{Fe};\text{B}}^2 y_{\text{Fe}}^2 y_{\text{B}}^2}{2ZRT},$$

де  $Z$  – координаційне число, яке для бориду дорівнює  $Z = 12$  [3, 14].

Таким чином, енергію Гіббса з урахуванням нульового ступеня наближення для бориду заліза  $\text{Fe}_2\text{B}$  визначимо як

$$G_m^{\text{Fe}_2\text{B}} = y_{\text{Fe}} {}^0G_{\text{Fe}} + y_{\text{B}} {}^0G_{\text{B}} + RT(2y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{B}} \ln y_{\text{B}}) + y_{\text{Fe}} y_{\text{B}} L_{\text{Fe};\text{B}} - \frac{L_{\text{Fe};\text{B}}^2 y_{\text{Fe}}^2 y_{\text{B}}^2}{2ZRT}. \quad (1)$$

За результатами розрахунку за формулою (1) було отримано таке співвідношення:

$$G_m^{\text{Fe}_2\text{B}} = -29726 + 2,5T - 10^5 T^{-1}. \quad (2)$$

За результатами, наведеними у праці [6], енергія Гіббса бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  дорівнює  $G_{\text{Fe}_2\text{B}} = -86940 + 7,41T$ , а згідно з [5]  $G_{\text{Fe}_2\text{B}} = -23700 + 0,87T$ , [7] –  $G_m^{\text{Fe}_2\text{B}} = -31000 + 3,37T$ .

За формулою (2) енергія Гіббса бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  за температури 1633 К дорівнює  $-26217,7$  Дж/моль. Зі зменшенням температури енергія Гіббса бориду за модулем збільшується (рис. 2).

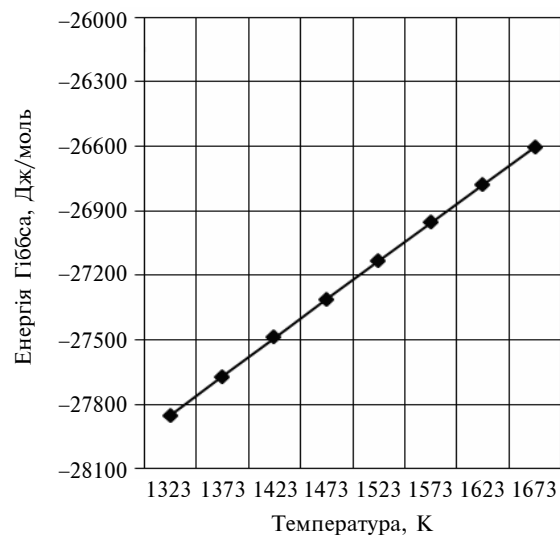


Рис. 2. Залежність енергії Гіббса бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  від температури

Таким чином, отримана залежність енергії Гіббса фази  $\text{Fe}_2\text{B}$  від температури (2) дає змогу обчислити її значення у високотемпературній

області, а також енергію Гіббса утворення цієї фази з рідини.

**Хімічний потенціал заліза і бору в бориді Fe<sub>2</sub>B**

Хімічний потенціал бору в бориді було розраховано із застосуванням співвідношення

$$\mu_B = \left( \frac{\partial G_m^{Fe_2B}}{\partial y_B} \right)_T = {}^0G_B + RT(\ln y_B + 1) + y_{Fe} L_{Fe:B} - \frac{L_{Fe:B}^2}{ZRT} y_{Fe}^2 y_B.$$

Він має таку залежність від температури:

$$\mu_B = -23156 + 2,6T + 10^4 T^{-1}.$$

Хімічний потенціал заліза в бориді Fe<sub>2</sub>B розраховали за такою формулою:

$$\mu_{Fe} = -22563 + 2,4T + 10^6 T^{-1}.$$

Якщо порівняти значення хімічних потенціалів бору та заліза в бориді Fe<sub>2</sub>B, можна дійти висновку, що хімічний потенціал бору більший, ніж для заліза. Це дає змогу зробити припущення, що в бориді можливе заміщення атомів бору атомами карбону, на що вказують автори праць [15, 16].

Як відомо з [17], для визначення температури утворення фази Fe<sub>2</sub>B необхідно знайти розв'язок рівняння  $\frac{\partial \mu}{\partial y} = 0$ .

Хімічні потенціали бору та заліза в бориді мають мінімальні значення, які відповідають найбільш стабільному стану цієї фази:

$$\frac{\partial \mu_B}{\partial y_B} = \left( \frac{\partial^2 G_m^{Fe_2B}}{\partial y_B^2} \right)_T = \frac{RT}{y_B} - \frac{L_{Fe:B}^2 y_{Fe}^2}{ZRT} = 0, \tag{3}$$

$$\left( \frac{\partial^2 G_m^{Fe_2B}}{\partial y_{Fe}^2} \right)_T = \frac{RT}{y_{Fe}} - \frac{L_{Fe:B}^2 y_{Fe}}{ZRT} = 0.$$

Розв'язок рівнянь (3) дав змогу знайти температуру утворення бориду Fe<sub>2</sub>B:  $T = 1635,45K$ , що збігається з результатами, наведеними у працях [3, 4].

**Ентропія, ентальпія і теплоємність C<sub>p</sub> бориду Fe<sub>2</sub>B**

Однією з важливих термодинамічних характеристик фази є ентропія. Ентропію фази Fe<sub>2</sub>B визначили за формулою

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -R(2y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_B \ln y_B) - \frac{L_{Fe:B}^2}{2ZRT^2} y_{Fe}^2 y_B^2.$$

Урахування внеску нульового ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу до енергії Гіббса дало змогу визначити ентальпію бориду. Для обчислення ентальпії фази Fe<sub>2</sub>B використаємо співвідношення [17]:  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ .

Залежність ентальпії від температури для цієї фази має вигляд

$$H = -32527 + 0,5T + 10^5 T^{-1}.$$

Як видно з рис. 3, ентальпія, яка відповідає утворенню бориду Fe<sub>2</sub>B, дорівнює  $H_{Fe_2B} = -31630$  Дж/моль = -304,65 меВ/атом.

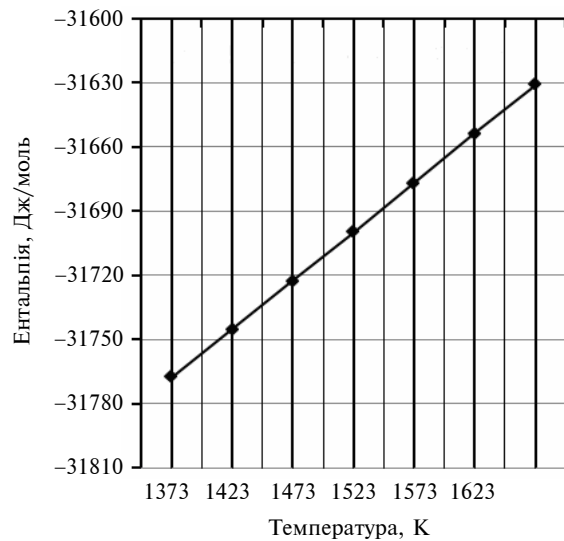


Рис. 3. Залежність ентальпії фази Fe<sub>2</sub>B від температури

У табл. 2 наведені результати порівняння отриманих нами значень ентальпії бориду Fe<sub>2</sub>B з результатами експериментальних та розрахункових даних інших авторів.

Таблиця 2. Значення ентальпії бориду Fe<sub>2</sub>B

H, меВ/атом	Метод	Джерело
-304,65	Теоретичний	У цій роботі
-231	Експериментальний	[18]
-234	Експериментальний	[19]
-314	Теоретичний	[20]
-308	Теоретичний	[21]

Таким чином, результати, отримані в цій роботі (див. табл. 2), узгоджуються з результатами інших авторів [18–21].

Для фази  $\text{Fe}_2\text{B}$  було визначено теплоємність із застосуванням співвідношення  $C_p =$

$$= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{L_{\text{Fe:B}}^2}{RZT^2} \cdot y_{\text{Fe}}^2 y_{\text{B}}^2.$$

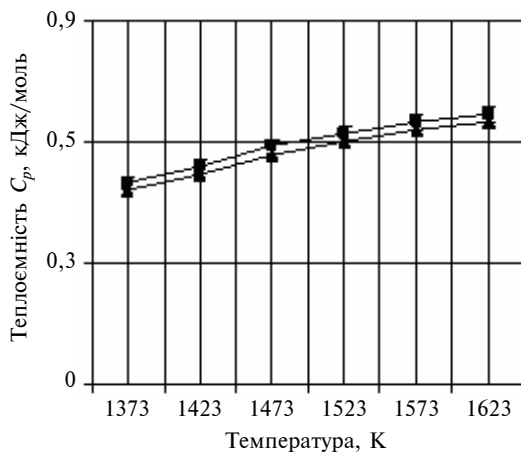


Рис. 4. Залежність теплоємності  $C_p$  від температури: ■ – за результатами проведених досліджень, ▲ – бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  сплаву з масовим вмістом бору 13,0 %

Отриманий результат щодо залежності теплоємності  $C_p$  бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  від температури (рис. 4) корелює з результатами, наведеними в працях [22, 23].

Аналіз отриманих результатів дає змогу зробити висновок про те, що у моделі Хіллера й Стеффансона врахування внеску нульового ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву Fe-B дає можливість виконати розрахунки таких термодинамічних величин бориду заліза  $\text{Fe}_2\text{B}$ , як ентропія, ентальпія, теплоємність, та визначити їх залежність від темпера-

тури. Крім того, це дає змогу найбільш повно з термодинамічної точки зору описати борид  $\text{Fe}_2\text{B}$ , що утворюється.

## Висновки

У роботі досліджено структурні властивості бориду заліза  $\text{Fe}_2\text{B}$  у сплавах системи Fe-B з масовим вмістом бору 9,3–15,0 %, інше – залізо. Із застосуванням калориметричного методу отримано залежність теплоємності сплавів Fe-B від температури. Слід зазначити, що термодинамічні функції фаз дають змогу прогнозувати фізичні та хімічні властивості сплавів за змінних зовнішніх умов, таких як температура, тиск тощо. Відомі методи розрахунку термодинамічних функцій фаз можуть бути використані тільки за рівноважних умов і не враховують флуктуаційні процеси. Тому в роботі за моделлю Хіллера й Стеффансона з урахуванням внеску нульового ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бориду заліза  $\text{Fe}_2\text{B}$  у бінарному сплаві Fe-B були отримані залежності від температури таких термодинамічних функцій, як енергія Гіббса, хімічні потенціали бору та карбону в бориді  $\text{Fe}_2\text{B}$ , ентропія, ентальпія і теплоємність  $C_p$ . Крім того, запропонований метод дав можливість визначити температуру утворення бориду заліза  $\text{Fe}_2\text{B}$ , яка збігається з даними, наведеними на діаграмі стану Fe-B. Отримані результати розрахунків термодинамічних функцій бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  добре узгоджуються з експериментальними даними. Переваги застосованого методу полягають у тому, що його можна використовувати для розрахунку термодинамічних функцій фаз будь-яких систем, у яких необхідно враховувати флуктуаційні процеси.

## Список літератури

1. Матвеев А.И. Коррозионная сталь Вогон 304 с бором, предназначенная для изготовления контейнеров с перегородками для транспортировки и хранения отработанного ядерного топлива // Новости черной металлургии за рубежом. Экспресс-информация. – 1981. – 63-И. – С. 1–4.
2. Дергач Т.А. Влияние бора на микроструктуру и свойства труб из низкоуглеродистой аустенитной хромоникелевой стали // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2005. – 88, № 5. – С. 80–85.
3. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – 220 с.
4. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Ланно С.И. Борсодержащие стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1986. – 191 с.
5. Halemans B., Wollemans P., Roos J.R. Thermodynamic reassessment and calculation of the Fe-B phase diagram // Z Metallkd. – 1994. – 85, № 10. – P. 676–682.

6. *Mitsuhiro H., Nishizawa T.* Thermodynamic analysis of Ternary Fe-C-B system // *J. Jap. Inst. Metals.* – 1974. – **38**, № 1. – P. 46–54.
7. *Calculation of Fe-C-B ternary phase diagram / H. Ohtani, M. Hasebe, K. Ishida, T. Nishizawa* // *Transactions ISIJ.* – 1988. – **28**, № 12. – P. 1043–1050.
8. *Hillert M., Staffansson L.* The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts // *Acta Chemica Scandinavica.* – 1970. – **24**, № 10. – P. 3618–3626.
9. *Твердохлебова С.В.* Спектрометрия борсодержащих сплавов // *Вісник Дніпропетров. нац. ун-ту. Сер. Фізика. Радіоелектроніка.* – 2007. – Вип. 14, № 12/1. – С. 100–104.
10. *Кондратьев Г.М.* Тепловые измерения. – М.: Машгиз, 1975. – 244 с.
11. *Гришин А.А., Черепанов В.Я.* Развитие метрологического обеспечения теплотехники // *Пром. теплотехника.* – 2003. – **25**, № 4. – С. 461–462.
12. *Кузьма Ю.Б.* Кристаллохимия боридов. – Львов: Вища школа, 1983. – 159 с.
13. *Шахпаронов М.И.* Введение в молекулярную теорию растворов. – М.: Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1956. – 507 с.
14. *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. – М.: Мир, 1975. – 386 с.
15. *Spiridonova I. M., Sukhovaya T. V., Balakin V.P.* Structure and peculiarities of Fe(B,C) crystals // *Metallurgia.* – 1996. – **35**, № 2. – P. 65–68.
16. *Суховая Е.В.* Закономерности структуры и свойств твердых растворов на основе боридов железа // *Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Фізика. Радіоелектроніка.* – Д.: Вид-во ДНУ, 2008. – 15-16, № 2. – С. 106–110.
17. *Базаров И.П.* Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1991. – 376 с.
18. *Measurement of heat of formation of intermetallic compounds by sintering method in an isothermal calorimeter / O.S. Gorelkin, N.A. Chirkov, O.D. Kolesnik, A.S. Dubrovin* // *Rus. J. Phys. Chem.* – 1972. – **46**, № 3. – P. 431–437.
19. *Sato S., Kleppa O.J.* Enthalpies of formation of borides of iron, cobalt, and nickel by solution calorimetry in liquid copper // *Metallurgical Trans. B-Process Metallurgy.* – 1982. – **13**, № 2. – P. 251–255.
20. *Mihalkovic M., Widom M.* *Ab Initio* calculations of cohesive energies of Fe-based glass-forming alloys // *Phys. Rev.* – 2004. – **B. 70**, № 14. – P. 144107–144112.
21. *Driving force solid state amorphization in the Fe-B system / M.T. Clavageramora, M.D. Baro, S. Surinach, N. Clavaguera* // *Colloque de Physique Colloque.* – 1990. – **C4**, № 51 (15). – P. 49–54.
22. *Characterisation of high temperature phase stability and evaluation of metallurgical compatibility with SS 304L, of indigenously developed alternate shielding material ferro-boron for fast reactor applications / S. Raju, A.K. Rai, B. Jeyaganesh et al.* // *Asian Nuclear Prospects.* – 2012. – P. 1–9.
23. *Van Rompaey T., Kumar K.C.H., Wollants P.* Thermodynamic optimization of the B-Fe system // *J. Alloys Compounds.* – 2002. – **334**. – P. 173–181.

## References

1. A.I. Matveev, “Corrosion steel 304 Boron with boron, intended for manufacturing of containers with dividers for transportation and storage of spent nuclear fuel”, *Novosti Chernoi Metalurgii za Rybegom. Ekspres-informasiya*, 63-I, pp. 1–4, 1981 (in Russian).
2. T.A. Dergach, “Influencing of boron on the microstructure and properties of pipes made of low carbon austenitic chrome nickel steel”, *Voprosy Atomnoj Nayki i Tehxniki. Ser. Fizika Radiacionnix Povreghdevii i Radiaghionnoe Materialovedenie*, vol. 88, no. 5, pp. 80–85, 2005 (in Russian).
3. G.V. Samsonov *et al.*, *Borides*. Moscow, USSR: Atomizdat, 1975, 220 p. (in Russian).
4. N.P. Lyakishev *et al.*, *Boron-Containing Steels and Alloys*. Moscow, USSR: Metalurgija, 1986, 191 (in Russian).
5. B. Halemans *et al.*, “Thermodynamic reassessment and calculation of the Fe-B phase diagram”, *Z Metallkd*, vol. 85, no. 10, pp. 676–682, 1994.
6. H. Mitsuhiro and T. Nishizawa, “Thermodynamic analysis of Ternary Fe-C-B system”, *J. Jap. Inst. Metals*, vol. 38, no. 1, pp. 46–54, 1974.
7. H. Ohtani *et al.*, “Calculation of Fe-C-B ternary phase diagram”, *Transactions ISIJ*, vol. 28, no. 12, pp. 1043–1050, 1988.
8. M. Hillert and L. Staffansson, “The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts”, *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 24, no. 10, pp. 3618–3626, 1970.
9. S.V. Tverdokhlebova, “Spectrometry of the boron-containing alloys”, *Visnyk Dnipropetrovskogo Nacionalnogo Universitetu. Ser. Fizika. Radioelektronika*, vol. 14, no. 12/1, pp. 100–104, 2007 (in Russian).

10. G.M. Kondratev, *Thermal Measurements*. Moscow, USSR: Mashgiz, 1975, 244 p. (in Russian).
11. A.A. Grishin and V.Y. Cherepanov, "The development of metrological provision of heat metering system", *Promyshlennaja Teplotekhnika*, vol. 25, pp. 461–462, 2003 (in Russian).
12. M.I. Shakhparonov, *Introduction to the Molecular Theory of Solutions*, Moscow, USSR: Gosud. Izd-vo Tekhniko-Teorit. Literatury, 1956, 507 p. (in Russian).
13. L. Ghirifalko, *Statistical Physics of a Solid Body*. Moscow, USSR: Mir, 1975, 386 p. (in Russian).
14. Ya.B. Kyzma, *Borides Crystal Chemistry*. Lviv, USSR: Vishcha Shkola, 1983, 159 p. (in Russian).
15. I.M. Spiridonova *et al.*, "Structure and peculiarities of Fe(B,C) crystals", *Metallurgia*, vol. 35, no. 2, pp. 65–68, 1996.
16. E.V. Shykovaya, "Regularities of the structure and properties of solid solutions based on borides of iron", *Visnik Dnipropetrovskogo Nacionalnogo Universitetu. Ser. Fizika. Radioelektronika*, vol. 15-16, no. 2, pp.106–110, 2008 (in Russian).
17. I.P. Bazarov, *Thermodynamics*. Moscow, Russia: Vysshaja Shkola, 1991, 376 p. (in Russian).
18. O.S. Gorelkin *et al.*, "Measurement of heat of formation of intermetallic compounds by sintering method in an isothermal calorimeter", *Rus. J. Phys. Chem.*, vol. 46, no. 3, pp. 431–437, 1972.
19. S. Sato and O. J. Kleppa, "Enthalpies of formation of borides of iron, cobalt, and nickel by solution calorimetry in liquid copper", *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy*, vol. 13, no. 2, pp. 251–255, 1982.
20. M. Mihalkovic and M. Widom, "Ab Initio calculations of cohesive energies of fe-based glass-forming alloys", *Phys. Rev. B.*, vol. 70, no. 14, pp. 144107–144112, 2004.
21. M.T. Clavageramor *et al.*, "Driving force solid state amorphisation in the Fe-B system", *Colloque de Physique Colloque*, vol. C4, no. 51 (15), pp. 49–54, 1990.
22. S. Raju *et al.*, "Characterisation of high temperature phase stability and evaluation of metallurgical compatibility with SS 304L, of indigenously developed alternate shielding material ferro-boron for fast reactor applications", *Asian Nuclear Prospects*, pp. 1–9, 2012.
23. T. van Rompaey *et al.*, "Thermodynamic Optimization of the B–Fe System", *J. Alloys Compounds*, no. 334, pp. 173–181, 2002.

Н.Ю. Філоненко, О.Ю. Береза, С.Б. Піляєва

#### ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ФУНКЦІЙ БОРИДУ ЗАЛІЗА Fe<sub>2</sub>B

**Проблематика.** Сплави системи Fe-B мають широке практичне застосування завдяки комплексу унікальних фізичних властивостей, але в літературі відсутні відомості щодо термодинамічних функцій фаз цих сплавів з урахуванням внесків, що відповідають за опис флуктуаційних процесів.

**Мета дослідження.** Метою роботи було дослідити фізичні властивості та термодинамічні функції бориду Fe<sub>2</sub>B, їх залежність від температури з урахуванням нульового ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарних сплавів системи Fe-B.

**Методика реалізації.** Дослідження проводили на сплавах системи Fe-B з масовим вмістом бору 9,3–15,0 %, інше – залізо. Для визначення фізичних властивостей сплавів використовували мікроструктурний, рентгеноструктурний та калориметричний аналізи.

**Результати дослідження.** Було визначено фазовий склад сплавів Fe-B, фізичні властивості бориду Fe<sub>2</sub>B та отримано залежність теплоємності сплавів Fe-B від температури. Визначено термодинамічні функції бориду Fe<sub>2</sub>B та їх залежність від температури з використанням моделі Хіллера і Стеффонсона з урахуванням нульового ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарних сплавів системи Fe-B.

**Висновки.** Вперше за допомогою моделі Хіллера й Стеффонсона з урахуванням внеску нульового ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бориду заліза Fe<sub>2</sub>B у бінарному сплаві Fe-B отримано залежності ентропії, ентальпії та теплоємності C<sub>p</sub> від температури. Розрахунковим методом визначено температуру утворення бориду заліза, яка збігається з даними, наведеними на діаграмі стану Fe-B.

**Ключові слова:** сплави Fe-B; борид заліза Fe<sub>2</sub>B; ентропія; ентальпія; теплоємність.

Н.Ю. Філоненко, Е.Ю. Берёза, С.Б. Пиляева

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ БОРИДА ЖЕЛЕЗА Fe<sub>2</sub>B

**Проблематика.** Сплавы системы Fe-B имеют широкое практическое применение благодаря комплексу уникальных физических свойств, но в литературе отсутствуют данные о термодинамических функциях фаз этих сплавов с учетом вкладов, отвечающих за описание флуктуационных процессов.

**Цель исследования.** Целью работы было исследовать физические и термодинамические функции бориды Fe<sub>2</sub>B, их зависимость от температуры с учетом нулевой степени приближения високотемпературного разложения термодинамического потенциала бинарных сплавов системы Fe-B.

**Методика реализации.** Исследование проводили на сплавах системы Fe-B с массовым содержанием бора 9,3–15,0 %, остальное – железо. Для определения физических свойств сплавов использовали микроструктурный, рентгеноструктурный и калориметрический анализы.

**Результаты исследования.** Проведено исследование фазового состава сплавов Fe-V, физических свойств борида  $Fe_2V$ , и получена зависимость теплоемкости сплавов Fe-V от температуры. При использовании модели Хиллерта и Стеффонсона определены термодинамические функции борида  $Fe_2V$  и их зависимость от температуры с учетом нулевой степени приближения высокотемпературного разложения термодинамического потенциала бинарных сплавов системы Fe-V.

**Выводы.** Впервые при помощи модели Хиллерта и Стеффонсона с учетом вклада нулевой степени приближения высокотемпературного разложения термодинамического потенциала бориды железа  $Fe_2V$  в бинарном сплаве Fe-V получены зависимости энтропии, энтальпии и теплоемкости  $C_p$  от температуры. Расчетным методом определена температура образования бориды железа, которая совпадает с данными, приведенными на диаграмме состояния Fe-V.

**Ключевые слова:** сплавы Fe-V; борид железа  $Fe_2V$ ; энтропия; энтальпия; теплоемкость.

Рекомендована Радою  
фізико-математичного факультету  
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
26 травня 2015 року