

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Fe–B

Н. Ю. Філоненко<sup>1</sup>, О. М. Галдіна<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ДЗ “Дніпропетровська державна медична академія МОЗ України”,  
вул. Вернадського, 9, Дніпро, 49044, Україна  
e-mail: natph2016@gmail.com

<sup>2</sup> Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,  
просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна  
e-mail: alexandragaldina@gmail.com

(Отримано 27 травня 2019 р.; в остаточному вигляді — 03 жовтня 2019 р.;  
прийнято до друку — 04 жовтня 2019 р.; опубліковано онлайн — 20 січня 2020 р.)

Відомо, що процеси, які відбуваються в розплаві бінарних систем, впливають на кристалізацію та фазовий склад сплавів. Для прогнозування цих процесів потрібно визначити ділянку термодинамічної стійкості розплаву. У праці досліджено структурні властивості доєвтектичних та заєвтектичних сплавів у системі Fe–B залежно від температури нагріву вище від лінії ліквідусу та швидкості подальшого охолодження й термодинамічні властивості рідини сплавів Fe–B. Дослідження проводили на сплавах системи Fe–B з умістом бору 2.0–4.5 % (мас.). Для визначення впливу температури перегріву та швидкості подальшого охолодження на фазовий склад їх сплави нагрівали на 50–200 K вище від лінії ліквідусу. Потім розплав виливали в мідну клиноподібну ливарну форму та охолоджували зі швидкістю  $10^2 - 10^4$  K/с. Для визначення структурних властивостей сплавів використовували мікроструктурний та рентгеноструктурний аналізи. Установлено, що перегрів розплавів до 100 K вище від лінії ліквідусу призводить до утворення дрібнодисперсної евтектичної структури та пригнічення процесу формування первинних кристалів заліза в доєвтектичних сплавах.

Підвищення температури перегріву розплавів системи Fe–B на 150 K вище лінії ліквідусу призводить до повного пригнічення процесу утворення первинних кристалів заліза в доєвтектичних сплавах та частково — бориду Fe<sub>2</sub>B в заєвтектичних сплавах. Уперше показано, що під час нагрівання доєвтектичних сплавів системи Fe–B вище лінії ліквідусу на 100 K та подальшому охолодженні відбувається утворення бориду Fe<sub>3</sub>B. Уперше з урахуванням внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу в енергії Гіббса рідини бінарного сплаву Fe–B отримано залежності температури лінії термодинамічної стійкості розплаву від умісту бору в сплаві.

**Ключові слова:** сплави Fe–B, борид Fe<sub>3</sub>B, термодинамічна стійкість рідини.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.24.1601>

### ВСТУП

Наразі відомо, що за температур, що перевищують температуру кристалізації в розплавах металів та сплавів, спостерігається мікроконцентраційна неоднорідність [1–3].

Наприклад, методами віскозиметрії та диференційного термічного аналізу показано, що за нагрівання до температури 1868 K спостерігається значне збільшення в'язкості рідини та збільшення кристалізаційної здатності, що вказує на можливість структурного переходу в рідині кобальту [4].

Для системи Fe–P визначено, що максимум на кривій в'язкості рідини тим менший, чим вищий перегрів рідини порівняно з температурою ліквідусу. За перегріву рідини на 300 K вище від температури ліквідусу спостерігали ще максимум, який, на думку авторів, зумовлений формуванням ближнього порядку в рідині [5]. Аналогічну картину спостерігали, досліджуючи в'язкість рідини сплавів Fe–B. Максимуми на кривих в'язкості відповідають температурі ліквідусу та концентрації бору 20 та 32 ат. %. Із підвищенням температури нагрівання до  $T_L + 500$  K висота піка зменшилась утричі. Утворення піків на кривих в'язкості пов'язують з утворенням комплексів на основі заліза [6]. За результатами досліджень сплавів системи Fe–B з умістом бору 15 ат. % аномалії в'язкості виявлялися до температури 1500 K, а температура ліквідусу 1475 K [7]. Зазначимо, що на відомих діаграмах станів бінарних сплавів ця неоднорідність у структурі рідини не відображена.

Отже, явища, які спостерігали в рідкому стані металів та сплавів, притаманні системам, що перебувають у критичному стані [8]. Для таких систем характерна наявність критичної температури, за якої відсутні будь-які комплекси в рідині.

У сплавах системи Fe–B за вмісту бору 3.8 % (мас.) відбувається утворення евтектики  $L \rightarrow \gamma + Fe_2B$ . У доєвтектичних сплавах структура представлена двома складниками —  $\gamma$ -Fe та евтектика, а у заєвтектичних — Fe<sub>2</sub>B та евтектика. Утворення бориду Fe<sub>3</sub>B фіксували внаслідок відпаду аморфних плівок [9, 10]. Бо-

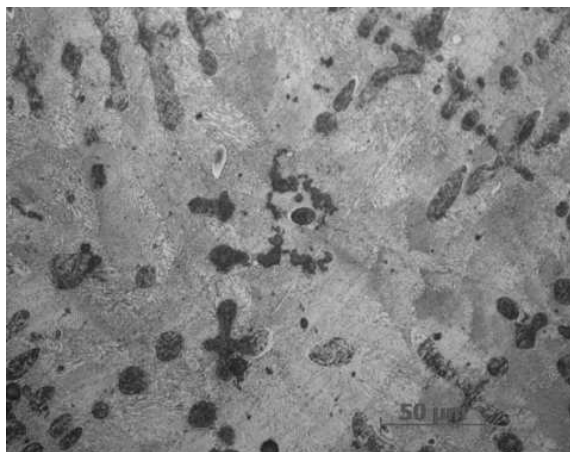
рид  $\text{Fe}_3\text{B}$  існує в інтервалі температур від 1423 К до 1523 К та у двох модифікаціях,  $\text{Fe}_3\text{B}$  (h) високо- та  $\text{Fe}_3\text{B}$  (o) низькотемпературній [11].

Метою цієї статті є:

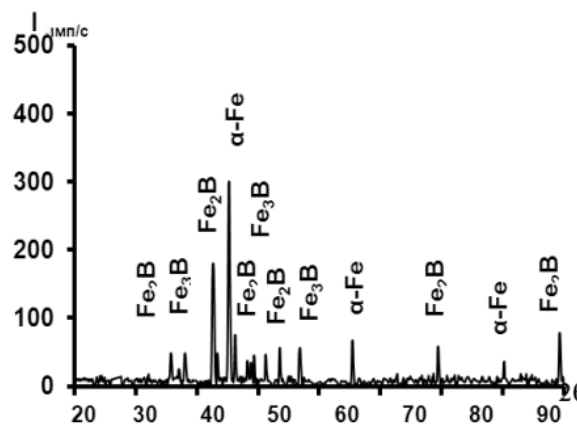
- дослідити структурні властивості доєвтектичних сплавів у системі Fe–B залежно від температури нагрівання та швидкості охолодження;
- дослідити термодинамічні властивості рідини сплавів Fe–B з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ УМОВИ

Дослідження проводили на зразках із умістом бору 2.0–4.5 % (мас.), для отримання яких використовували шихту такого складу: залізо карбонільне (залізо карбонільне ОСЧ (ДСТ 22306-77 з умістом заліза 99.99 %), аморфний бор (з умістом бору 97.5 % (мас.)). Для попередження ліквідації сплави виготовляли із заздалегідь ретельно перемішаних і спресованих порошоків матеріалів шихти. Виплавляли зразки в печі Таммана з графітовим нагрівачем в алуодових тиглях в атмосфері аргону з перегрівом 50 – 200°C вище від лінії ліквідусу. Потім розплав виливали в мідну клиновидну ливарну форму. Швидкість охолодження становила від  $10^2$  до  $10^4$  К/с.



а



б

Рис. 1. Мікроструктура (а) та дифрактограма (б) сплаву з умістом бору 2.7 % (мас.) після нагрівання до температури 1630 К та охолодження зі швидкістю  $10^2$  К/с,  $\times 1000$ .

Після нагрівання сплаву з умістом бору 2.7 % (мас.) вище від лінії ліквідусу на діаграмі Fe–B на 150 К (1630 К) та подальшого розливу в мідну клиновидну форму для товстого кінця клина, що мав швидкість охолодження  $10^2$  К/с, спостерігали аналогічну структуру, складниками якої були фаза  $\alpha$ -Fe та евтектика  $\alpha$ -Fe +  $\text{Fe}_2\text{B}$ , яка мала дрібнодисперсну будову (рис. 1, а, б).

За швидкості охолодження  $10^4$  К/с окрім фази  $\alpha$ -Fe та евтектики  $\alpha$ -Fe +  $\text{Fe}_2\text{B}$ , спостерігали ще один

Для визначення хімічного складу сплаву використовували хімічний та спектральний аналізи [12]. Фазовий склад сплавів визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM-6490, а також за допомогою оптичного мікроскопа “Неофот-21”. Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматизованому Fe –  $K_{\alpha}$  випромінюванні.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Мікроструктура доєвтектичного сплаву системи Fe–B з умістом бору 2.7 % (мас.) після кристалізації від температури ліквідусу (1480 К) зі швидкістю охолодження  $10^2$  К/с мала такі структурні складники: фаза  $\alpha$ -Fe та евтектика  $\alpha$ -Fe +  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Зі збільшенням швидкості охолодження до  $10^4$  К/с розміри дендритів  $\alpha$ -Fe та їхня об’ємна частка значно зменшувались, а ступінь диференціювання евтектичних колоній зростає. При цьому спостерігалось зміщення евтектичної точки вліво на діаграмі стану системи Fe–B.

Із підвищенням температури розплаву вище від лінії ліквідусу до 100 К та подальшому охолодженню ступінь дисперсності евтектики зростає. Швидкість охолодження  $10^4$  К/с сприяє утворенню однорідної евтектичної структури та подальшому пригніченню процесу утворення первинних кристалів заліза.

структурний складник, який мав іншу будову та інше забарвлення, а саме: дисперсну стрижневу морфологію (рис. 2, а). За результатами рентгеноструктурного аналізу в цій частині клина був виявлений борид  $\text{Fe}_3\text{B}$  (рис. 2, б). Наявність ділянки існування фази  $\text{Fe}_3\text{B}$  на фазовій діаграмі сплавів Fe–B наведена в статті Кана [11] та довіднику Ю. Б. Кузьми [13], але відсутня в інших джерелах [14, 15]. Це пов’язано з тим, що фазу  $\text{Fe}_3\text{B}$  виявили лише під час відпалу аморфних плівок [9–11], а не в литому стані.

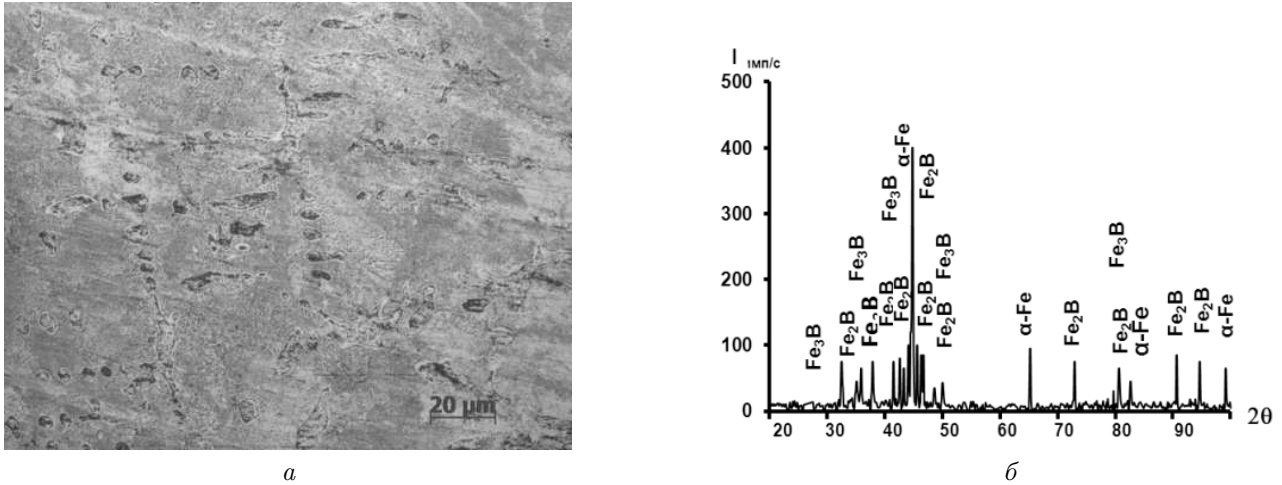


Рис. 2. Мікструктура (а) та дифрактограма (б) сплаву з умістом бору 2.7 % (мас.) після нагрівання до температури 1630 К та охолодження зі швидкістю 10<sup>4</sup> К/с, ×1000.

Аналіз отриманих результатів дозволяє висунути припущення, що перегрів сплавів на температуру понад 150 К від лінії ліквідусу та за швидкості подальшого охолодження 10<sup>4</sup> К/с дозволив уперше зафіксувати борид Fe<sub>3</sub>B в литому стані. Крім того, перегрів сплавів вище від лінії ліквідусу позитивно впливає на мікротвердість структурних складників сплавів, а саме: мікротвердість α-Fe зростає за числовим значенням на 35–40 %, а евтектики α-Fe+Fe<sub>2</sub>B — на 25–30 %.

Аналогічні результати отримано під час дослідження впливу температури нагрівання і швидкості охолодження заевтектичного сплаву. За перегріву на 50 К вище від температури лінії ліквідусу спостерігали зменшення розмірів та збільшення об'ємної частки первинних кристалів фази Fe<sub>2</sub>B. Евтектика наслідую форму первинних кристалів Fe<sub>2</sub>B та має пластинчасту, стільникову та стрижневу морфологію. Зі збільшенням швидкості охолодження збільшується частка евтектики зі стрижневою морфологією, а зменшується — зі стільниковою та пластинчастою відповідно.

За перегріву на 100 К й охолодження зі швидкостями від 10<sup>2</sup> до 10<sup>3</sup> К/с відбувається значне зменшення об'ємної частки первинних кристалів бориду Fe<sub>2</sub>B порівняно зі зразками, які були перегріті на 50 К, а за перегріву на 150 К відбулося пригнічення процесу утворення кристалів фази Fe<sub>2</sub>B. Евтектика має більш однорідну будову — стрижневу та частково пластинчасту.

Отже, перегрів рідини сплавів на 150 К вище від лінії ліквідусу призводить до повного пригнічення процесу утворення первинних кристалів заліза в доевтектичних сплавах та частково — бориду Fe<sub>2</sub>B в заевтектичних сплавах.

Одним із важливих чинників, що впливає на формування структури сплавів під час охолодження, є визначення стійкості рідини, тобто температури, за якої спостерігається однорідність рідини, відсутні будь-які мікрокристалічні утворення.

Енергія Гіббса фази, як відомо, є функцією незалежних змінних  $G = G(p, T, x_i)$ , де  $p$  — тиск,  $T$  — температура,  $x_i$  — масовий уміст елементів у сполуці,  $i = 1, 2$  ( $x_1 = x_{\text{Fe}}, x_2 = x_{\text{B}}$ ). За умов, що відсутня зовнішня сила та тиск не змінюється ( $p = \text{const}$ ), повний диференціал енергії Гіббса має вигляд [16]:

$$dG = dU - d(TS) + d(pV) = -SdT + \sum_{i=1,2} \mu_i dx_i,$$

де  $U$  — внутрішня енергія.

Відповідно, ентропія системи дорівнює  $S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{x_1 x_2}$ , а хімічний потенціал  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_T$ . Для визначення стійкості фази знайдемо варіацію енергії Гіббса:

$$\delta G = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[ \delta T \frac{\partial}{\partial T} + \delta x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \delta x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \right]^n G. \quad (1)$$

Загальна умова стійкості фази, за Гіббсом, полягає в тому, що довільні варіації внутрішньої енергії та зовнішніх параметрів системи не повинні викликати в системі як зворотні, так і незворотні процеси (щоб система не вийшла з рівноваги), тому вони повинні бути такими, що

$$\delta U - T\delta S + p\delta V - \sum_{i=1,2} \mu_i \delta x_i > 0, \quad (2)$$

з урахуванням співвідношення між внутрішньою енергією та вільною енергією Гіббса  $U = G + TS - pV$ , та того факту, що  $\delta S = -\delta \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{x_i} = - \left( \frac{\partial \delta G}{\partial T} \right)_{x_1 x_2}$ , а  $p = \text{const}$ .

Варіацію енергії Гіббса розвинемо в ряд за малими  $\delta T$  та  $\delta x_i$  (1):

$$\begin{aligned} \delta G = & \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{x_1 x_2} \delta T + \left( \frac{\partial G}{\partial x_1} \right)_{T x_2} \delta x_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T x_1} \delta x_2 + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{x_1 x_2} \delta T^2 \right. \\ & + \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right)_T \delta x_1^2 + \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \right)_T \delta x_2^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial x_1} \right)_{x_2} \delta T \delta x_1 \\ & \left. + 2 \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial x_2} \right)_{x_1} \delta T \delta x_2 + 2 \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2} \right)_T \delta x_1 \delta x_2 \right] + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta G = & -S \delta T + \mu_1 \delta x_1 + \mu_2 \delta x_2 + \frac{1}{2} \left[ - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{x_1 x_2} \delta T^2 + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T x_2} \delta x_1^2 \right. \\ & + \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T x_1} \delta x_2^2 + 2 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_{x_1 x_2} \delta T \delta x_1 + 2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{x_1 x_2} \delta T \delta x_2 \\ & \left. + 2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right)_{T x_2} \delta x_1 \delta x_2 \right] + \dots \quad (3) \end{aligned}$$

Для визначення похідної  $\left( \frac{\partial \delta G}{\partial T} \right)_{x_1 x_2}$  врахуємо лише члени першого і другого порядків

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \delta G}{\partial T} \right)_{x_1 x_2} = & - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{x_1 x_2} \delta T + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_{x_1 x_2} \delta x_1 + \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{x_1 x_2} \delta x_2 + \\ & + \frac{1}{2} \left[ - \left( \frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_{x_1 x_2} \delta T^2 + \left( \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial x_1} \right)_{x_2} \delta x_1^2 + \left( \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T \partial x_2} \right)_{x_1} \delta x_2^2 \right. \\ & \left. + 2 \left( \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2} \right)_{x_1 x_2} \delta T \delta x_1 + 2 \left( \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2} \right)_{x_1 x_2} \delta T \delta x_2 + 2 \left( \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T \partial x_1} \right)_{x_2} \delta x_1 \delta x_2 \right] + \dots \quad (4) \end{aligned}$$

з урахуванням рівності змішаних похідних:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial T} \right)_{x_2} &= \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial x_1} \right)_{x_2} = - \left( \frac{\partial S}{\partial x_1} \right)_{T x_2} = \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_{x_1 x_2}, \\ \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_2 \partial T} \right)_{x_1} &= \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial x_2} \right)_{x_1} = - \left( \frac{\partial S}{\partial x_2} \right)_{T x_1} = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{x_1 x_2}, \\ \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2} \right)_T &= \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_2 \partial x_1} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right)_{x_1 T} = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right)_{x_2 T}. \end{aligned}$$

Підставляючи (2)–(4) в умову стійкості (1) та обмежуючись доданками другого порядку, отримуємо нерівність:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{x_1 x_2} \delta T^2 + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T x_2} \delta x_1^2 + \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T x_1} \delta x_2^2 + 2 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_{x_1 x_2} \delta x_1 \delta T \\ + 2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{x_1 x_2} \delta x_2 \delta T + 2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right)_{T x_2} \delta x_1 \delta x_2 \geq 0. \end{aligned}$$

Якщо маємо квадратичну форму  $a_{11}x_1^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + \dots + a_{nn}x_n^2 \geq 0$ , то вона буде позитивною, коли будуть позитивними визначник, що складається з її коефіцієнтів, та всі його головні мінори (критерій Сильвестра).

Таким чином, ми отримуємо детермінант стійкості:

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{x_1x_2} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{x_1x_2} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{x_1x_2} \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{x_1x_2} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{Tx_2} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right)_{Tx_2} \\ \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{x_1x_2} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{Tx_1} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{Tx_1} \end{vmatrix}. \quad (5)$$

Щоб система перебувала в стані стійкої рівноваги, потрібно, щоб  $D$  та коефіцієнти головної діагоналі були позитивними.

Випадок  $D = 0$  вперше зазначив Гіббс як критичний стан речовини [17]. При закритичних переходах детермінант і коефіцієнти стійкості проходять через скінченні мінімуми, які відповідають розвитку флуктуацій. Геометричним місцем цих мінімумів є лінія зниженої стійкості. Зазначимо, що для різних коефіцієнтів стійкості лінії зниженої стійкості можуть не збігатися. Тому за основу беремо лінію зниженої стійкості для  $D$  [18], який містить всі рівноважні характеристики системи і тому найповніше характеризує її

стійкість. Граничним випадком закритичних переходів, коли флуктуації в системі досягають максимальних значень, а детермінант стійкості і коефіцієнти стійкості проходять через мінімуми, що дорівнюють нулеві, є критичний стан. Отже, нам необхідно дослідити умову  $dD = 0$ .

Розраховуючи термодинамічні функції фаз для високотемпературної ділянки, врахували внесок першого ступеня наближення високотемпературного розв'язання термодинамічного потенціалу бінарного сплаву у вигляді нескінченного ряду за степенями  $1/T$  [19].

Енергія взаємодії між елементами  $L_{12}$  залежить від температури. Температурну залежність енергії взаємодії між елементами запишемо як  $L_{12} = a + bT + cT \ln T$ , де  $a, b, c$  — емпіричні параметри. Отже, ми отримали таку залежність енергії Гіббса розплаву від температури:

$$G_m = x_1G_1^0 + x_2G_2^0 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1x_2L_{12} - \frac{L_{12}^2x_1^2x_2^2}{2RTZ}. \quad (6)$$

Дані для чистих компонент  $G_1^0, G_2^0$  брали з праць [20, 21], а дані енергії взаємодії між компонентами у фазі (константи  $a, b, c$ ) — з праць [20, 22, 23]. У статті було використано таку залежність енергії взаємодії:  $L_{12} = -10838,83 + 291,302T - 46T \ln T$ .

Детермінант стійкості (5) з урахуванням (6) дорівнює:

$$D = \left[ -\frac{cx_1x_2}{T} + \frac{x_1^2x_2^2(b+c+c \ln T)^2}{RTZ} - \frac{x_1^2x_2^2(a+bT+cT \ln T)(2b+c+2c \ln T)}{RT^2Z} + \frac{x_1^2x_2^2(a+bT+cT \ln T)^2}{RT^3Z} \right] \left[ \left( \frac{RT}{x_1} - \frac{x_2^2(a+bT+cT \ln T)^2}{RTZ} \right) \times \left( \frac{RT}{x_2} - \frac{x_1^2(a+bT+cT \ln T)^2}{RTZ} \right) - \left( a+bT+cT \ln T - \frac{2x_1x_2(a+bT+cT \ln T)^2}{RTZ} \right)^2 \right] - \left[ R(\ln x_1 + 1) + x_2(b+c+c \ln T) + \frac{x_1x_2^2(a+bT+cT \ln T)^2}{RT^2Z} - \frac{2x_1x_2^2(a+bT+cT \ln T)(b+c+c \ln T)}{RTZ} \right]^2 \left( \frac{RT}{x_2} - \frac{x_1^2(a+bT+cT \ln T)^2}{RTZ} \right) - \left[ R(\ln x_2 + 1) + x_1(b+c+c \ln T) + \frac{x_1^2x_2(a+bT+cT \ln T)^2}{RT^2Z} - \frac{2x_1^2x_2(a+bT+cT \ln T)(b+c+c \ln T)}{RTZ} \right]^2 \left( \frac{RT}{x_1} - \frac{x_2^2(a+bT+cT \ln T)^2}{RTZ} \right) + 2 \left[ a+bT+cT \ln T - \frac{2x_1x_2(a+bT+cT \ln T)^2}{RTZ} \right]$$

$$\begin{aligned} & \times \left[ R(\ln x_1 + 1) + x_2(b + c + c \ln T) + \frac{x_1 x_2^2 (a + bT + cT \ln T)^2}{RT^2 Z} \right. \\ & \left. - \frac{2x_1 x_2^2 (a + bT + cT \ln T)(b + c + c \ln T)}{RTZ} \right] \left[ R(\ln x_2 + 1) + x_1(b + c + c \ln T) \right. \\ & \left. + \frac{x_1^2 x_2 (a + bT + cT \ln T)^2}{RT^2 Z} - \frac{2x_1^2 x_2 (a + bT + cT \ln T)(b + c + c \ln T)}{RTZ} \right] \end{aligned}$$

Для визначення стійкості повинна виконуватись умова  $dD = 0$ :

$$\begin{aligned} dD &= \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_{x_1 x_2} dT + \left( \frac{\partial D}{\partial x_1} \right)_{x_2 T} dx_1 \\ &+ \left( \frac{\partial D}{\partial x_2} \right)_{x_1 T} dx_2 = 0. \end{aligned}$$

Умова виконується, коли

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_{x_1 x_2} &= 0, \quad \left( \frac{\partial D}{\partial x_1} \right)_{x_2 T} = 0, \\ \left( \frac{\partial D}{\partial x_2} \right)_{x_1 T} &= 0. \end{aligned} \tag{7}$$

Отримана система рівнянь (7) була розв'язана чисельно із застосуванням математичного пакета Maple. Результат розв'язку системи (7) показано на рис. 3.

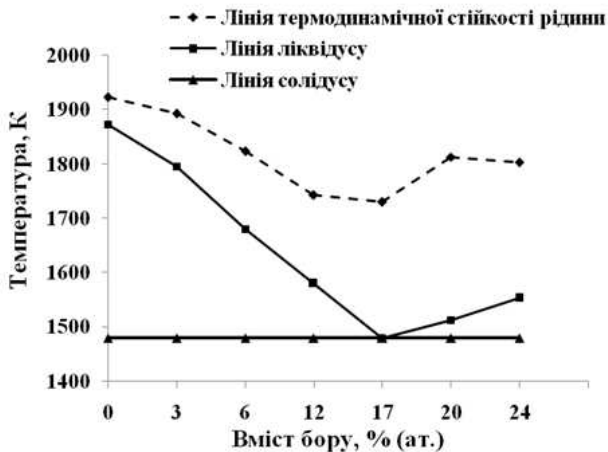


Рис. 3. Лінійна термодинамічної стійкості на діаграмі стану системи Fe–B.

На рис. 3 зображений фрагмент діаграми стану системи Fe–B з вмістом бору в інтервалі 0 – 24 % (ат.) [13, 14]. За результатами розрахунків, проведених в нашій роботі для цього концентраційного інтервалу, одержано лінійну термодинамічної стійкості розплаву Fe–B. Для отримання розплаву, що не містить мікрокомплексів, потрібно виконати перегрів: для доевтек-

тичних (з вмістом бору 0 – 14 % (ат.)) та заевтектичних (20 – 24 % (ат.)) достатньо на 100 К, а для сплавів евтектичного та близького до евтектичного складу (з вмістом бору 15 – 20 % (ат.)) – більш ніж 150 К (рис. 3). Наші результати корелюють із результатами, опублікованими в праці [6]: для сплавів з вмістом бору 15 – 22 % (ат.) температура гістерезису між політермами нагріву та охолодження збільшилась до 1700 К. Зі збільшенням вмісту бору в сплаві температура підвищується: так, за вмісту 23 % (ат.) температура становить 1820 К. Автори пояснюють гістерезис на кривих в'язкості незворотними змінами розплаву під час нагрівання вище від певних температур – наявністю мікрокомплексів у розплаві [6]. Отже, розрахована лінійна термодинамічної стійкості рідини корелює з результатами експериментальних досліджень [6], а саме: з лінією концентраційної аномалії, яку отримали для сплавів системи Fe–B.

## ВИСНОВКИ

Отже, температура нагрівання доевтектичних сплавів системи Fe–B впливає на утворення фаз під час охолодження. Установлено, що перегрів рідини сплавів системи Fe–B на 150 К вище від лінії ліквідусу призводить до повного пригнічення процесу утворення первинних кристалів заліза в доевтектичних сплавах та частково – бориду Fe<sub>2</sub>B в заевтектичних сплавах.

Під час перегріву доевтектичного сплаву системи Fe–B на 100 К і охолодження зі швидкістю 10<sup>4</sup> К/с у структурі сплаву відбувається утворення евтектики, яка містить борид Fe<sub>3</sub>B.

Уперше з урахуванням внеску в енергії Гіббса рідини сплаву Fe–B першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву отримано залежності температури термодинамічної стійкості рідини від вмісту бору в сплаві.

Одержані результати актуальні, тому що дають змогу пояснити особливості кристалізації залежно від температури перегріву. У подальшому буде досліджено термодинамічну стійкість рідини для трикомпонентних систем.

- [1] U. Dahlborg *et. al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 3005 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.031>.
- [2] Ю. Н. Таран, В. И. Мазур, *Структура эвтектических сплавов* (Металлургия, Москва, 1978).
- [3] Л. А. Жукова, С. И. Попель, *Журн. физ. хим.* **56**, 2702 (1982).
- [4] V. I. Lad'yanov, A. L. Bel'tyukov, K. G. Tronin, L. V. Kamaeva, *JETP Lett.* **72**, 301 (2000); <https://doi.org/10.1134/1.1328442>.
- [5] А. Л. Бельтюков, В. И. Ладьянов, *Расплавы* **4**, 27 (2009).
- [6] A. L. Bel'tyukov, O. Yu. Goncharov, V. I. Lad'yanov, *Russ. J. Phys. Chem. A* **91**, 1919 (2017); <https://doi.org/10.1134/S0036024417100065>.
- [7] Й. Бранжовски *et. al.*, *Тезисы докладов I Советско-чехословацкого симпозиума по теории металлургических процессов, Ч. 1, 4* (Москва, 1989).
- [8] Е. В. Калашников, *Журн. тех. физ.* **67**, 7 (1997).
- [9] M. Matsuura, *Solid State Commun.* **30**, 231 (1979); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(79\)90341-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(79)90341-7).
- [10] T. Nakajima, E. Kita, H. Ino, *J. Mater. Sci.* **23**, 1279 (1988); <https://doi.org/10.1007/BF01154591>.
- [11] Y. Khan, E. Kneller, M. Sostarich, *Z. Metallkd.* **73**, 624 (1982).
- [12] С. В. Твердохлебова, *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Фіз. Радіоелектрон.* **14**, 100 (2007).
- [13] Ю. Б. Кузьма, Н. Ф. Чабан, *Двойные и тройные системы, содержащие бор: Справочник* (Металлургия, Москва, 1990).
- [14] О. А. Банных, М. Е. Дрица, *Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник* (Металлургия, Москва, 1986).
- [15] Н. П. Лякишев, Ю. Л. Плинер, С. И. Лапко, *Бор-содержащие стали и сплавы* (Металлургия, Москва, 1986).
- [16] В. В. Сычев, *Дифференциальные уравнения термодинамики* (Высшая школа, Москва, 1991).
- [17] Дж. В. Гиббс, *Термодинамика. Статистическая физика* (Наука, Москва, 1982).
- [18] О. М. Галдіна, *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Фіз. Радіоелектрон.* **14**, 68 (2007).
- [19] Л. Жирифалько, *Статистическая физика твердого тела* (Мир, Москва, 1975).
- [20] R. A. Robie, D. R. Waldbaum, *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15°K (25.0°C) and One Atmosphere (1.013 Bars) Pressure and at Higher Temperatures*. *U. S. Geol. Surv. Bull.* **1259** (1968); <https://doi.org/10.3133/b1259>.
- [21] A. T. Dinsdale, *SGTE Data for Pure Elements* (NPL Materials Centre, Division of Industry and Innovation, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, TW11 0LW, UK, 1991).
- [22] M. Palumbo, G. Cacciamani, E. Bosco, M. Baricco, *Intermetallics* **11**, 1293 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(03\)00171-7](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(03)00171-7).
- [23] T. Van Rompaey, K. C. Kumar, P. Wollants, *J. Alloy Compd.* **334**, 173 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01777-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01777-7).

## INVESTIGATION OF THERMODYNAMIC STABILITY OF Fe–B ALLOYS

N. Yu. Filonenko<sup>1</sup>, A. N. Galdina<sup>2</sup><sup>1</sup>State Institution "Dnipropetrovsk Medical Academy of the Ministry of Health of Ukraine"<sup>2</sup>Oles Honchar Dnipro National University

It is known that processes occurring in a melt of binary alloys affect the crystallization process and the phase composition of alloys. To predict these processes it is necessary to determine the region of thermodynamic stability of the melt. The objective of this work is to study the structural properties of hypoeutectic and hypereutectic alloys in the Fe–B system, depending on the temperature of heating above the liquidus line and the aftercooling rate, as well as the thermodynamic properties of the liquid of Fe–B alloys. The research was carried out for the Fe–B alloys with boron content of 2.0–4.5% (wt.), the rest is iron. To ascertain the effect of the overheating temperature and the aftercooling rate on the phase composition of alloys, the alloys were heated to 50–200 K above the liquidus line. Afterwards the melt was poured into a wedge-shaped mold and cooled with a rate of  $10^2 - 10^4$  K/s. Microstructural and X-ray diffraction analyzes were used to determine the structural properties of alloys. It was established that the overheating of the melts up to 100 K above the liquidus line leads to formation of a finely divided eutectic structure and suppression of the formation of primary iron crystals in hypoeutectic alloys.

The increase in the temperature of overheating of the Fe–B melts to 150 K above the liquidus line leads to complete suppression of the formation of primary iron crystals in hypoeutectic alloys and partially — to suppression of Fe<sub>2</sub>B boride in hypereutectic alloys. It is shown for the first time that formation of Fe<sub>3</sub>B boride occurs under heating to 100 K above the liquidus line and aftercooling of hypoeutectic Fe–B alloys. Accounting in Gibbs energy for the first degree approximation of the high-temperature expansion of the thermodynamic potential for binary Fe–B alloy, we obtain for the first time the dependence of the temperature of the thermodynamic stability curve on boron content in alloy.