

PACS: 61.72.Ff, 64.70.D, 64.70.dm, 65.40.gd

THE THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF MONOBORIDES XB (X=Ti, Mn, Fe, Co)**N. Yu. Filonenko***Dnipropetrovsk Medical Academy, Ministry of Public Health of Ukraine
49044, Ukraine, Dnipro, Vladimir Vernadsky, 9**E-mail: natph@mail.ru*

Received December 1, 2016

In the paper the physical properties and thermodynamic functions of monoborides XB (X=Ti, Mn, Fe, Co) are studied with accounting for fluctuation processes. The research was performed for alloys with boron content of 9,0-15,0 % (wt.), the rest is metal X (X=Ti, Mn, Fe, Co). We use the microstructure analysis, the X-ray structural and the durometric analyses to determine the physical properties of alloys. In the paper it is determined the phase composition of Ti-B, Mn-B, Fe-B and Co-B alloys and physical properties of monoborides. In this paper for the first time it is determined the thermodynamic functions of monoborides using the Hillert and Staffansson model with accounting for the first degree approximation of high-temperature expansion for the free energy potential of binary alloys. We obtain the temperature dependences for such thermodynamic functions as Gibbs free energy, entropy, enthalpy and heat capacity C_p along with their values at the formation temperature for XB monoborides (X=Ti, Mn, Fe, Co). The approach under consideration enables to give more thorough from the thermodynamic point of view description of monoborides formed from the liquid. The outcomes of the thermodynamic function calculation for TiB, MnB, CoB та FeB monoborides are in good agreement with experimental data and results of other authors.

KEY WORDS: monoborides, Gibbs energy, entropy, enthalpy, heat capacity, fluctuation process**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ФУНКЦІЇ МОНОБОРИДІВ XB (XB (X=Ti, Mn, Fe, Co)****Н.Ю. Філоненко***Державний заклад «Дніпропетровська медична академія МОЗ України»**м. Дніпро, вул. Володимира Вернадського, 9, 49044, Україна*

У роботі досліджено фізичні властивості та термодинамічні функції моноборидів XB (X=Ti, Mn, Fe, Co) з урахуванням флуктуаційних процесів. Дослідження проводили на сплавах з вмістом бору 9,0-15,0 % (мас.), інше – метал X (X=Ti, Mn, Fe, Co). Для визначення фізичних властивостей сплавів використовували мікроструктурний, рентгеноструктурний та дюретричний аналізи. В роботі було визначено фазовий склад сплавів Ti-B, Mn-B, Fe-B та Co-B і фізичні властивості моноборидів. Вперше визначено термодинамічні функції моноборидів з використанням моделі Хіллєрта і Стеффансона та з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарних сплавів. Для моноборидів XB (X=Ti, Mn, Fe, Co) отримано залежності від температури таких термодинамічних функцій, як енергія Гіббса, ентропія, ентальпія й теплоємність C_p , а також визначено їх значення при температурі утворення. Використаний у даній роботі підхід дає можливість надати найбільш повний з термодинамічної точки зору опис моноборидів, що утворюються з рідини. Отримані результати розрахунків термодинамічних функцій моноборидів TiB, MnB, CoB та FeB добре узгоджуються з експериментальними даними та даними інших авторів.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: монобориди, енергія Гіббса, ентропія, ентальпія, теплоємність, флуктуаційний процес**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МОНОБОРИДОВ XB (X=Ti, Mn, Fe, Co)****Н.Ю. Филоненко***ГУ «Днепропетровская государственная медицинская академия МОЗ Украины»**49044, Украина, г. Днепро, ул. Владимира Вернадского, 9*

В работе исследованы физические свойства и термодинамические функции моноборидов XB (X=Ti, Mn, Fe, Co) с учетом флуктуационных процессов. Исследования проводились на сплавах с содержанием бора 9,0-15,0 % (масс.), остальное – металл X (X=Ti, Mn, Fe, Co). Для определения физических свойств сплавов использовались микроструктурный, рентгеноструктурный и дюретрический анализы. В работе были определены фазовый состав сплавов Ti-B, Mn-B, Fe-B и Co-B и физические свойства моноборидов. Экспериментальное определение термодинамических характеристик моноборидов является достаточно сложным. Поэтому в данной работе впервые определены термодинамические функции моноборидов при использовании модели Хиллєрта и Стеффансона и с учетом первой степени приближения високотемпературного разложения термодинамического потенциала бинарных сплавов. Для моноборидов XB (X=Ti, Mn, Fe, Co) получены зависимости от температуры таких термодинамических функций, как энергия Гиббса, энтропия, энтальпия и теплоемность C_p , а также определены их значения при температуре образования. Использованный в данной работе подход позволяет предоставить наиболее полное с термодинамической точки зрения описание моноборидов, образующихся из жидкости. Полученные результаты расчетов термодинамических функций моноборидов TiB, MnB, CoB и FeB хорошо согласуются с экспериментальными данными и данными других авторов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: монобориды, энергия Гиббса, энтропия, энтальпия, теплоёмкость, флуктуационный процесс

Сплави, що містять бор мають практичне застосування, через комплекс унікальних властивостей, таких як тугоплавкість, висока твердість, хімічна стійкість в різних агресивних середовищах та інші [1-2]. Так, наприклад, бориди та сплави, що містять бор, застосовують в атомній енергетиці завдяки їх спеціальним властивостям [3], а також, при створенні нових композиційних матеріалів, де в якості зміцнюючі фаз використовують монобориди [1-2].

Дослідження фізичних властивостей та термодинамічних функцій сплавів, що містять бор має теоретичне та практичне значення, тому, що монобориди утворюються не тільки в сплавах на основі металів з вмістом бору 9,0-16,0 % (мас.), а також в результаті процесу насичення поверхні сплавів бором і впливають на фізичні властивості борованого шару. Крім того, це дозволить розробити металеві сплави, що містять бориди, композиційні матеріали та покриття з прогнозованими фізичними властивостями та фазовим складом.

Як відомо, у сплавах, що містять 50 % (ат.) бору відбувається утворення монобориду з рідини [1-2]. Монобориди TiB, MnB, CoB та FeB мають ромбічну елементарну комірку з 4 атомами в елементарній комірці та відносяться до просторової групи [4].

В роботах [5-10] автори наводять результати розрахунку енергії Гіббса фаз TiB, MnB, CoB та FeB з застосуванням моделей, які можуть бути використані тільки за рівноважних умов та не враховують флуктуаційні процеси.

Метою даної роботи було дослідження фізичних властивостей та термодинамічних функцій моноборидів, їх залежності від температури з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарних сплавів, що дозволить визначити значення термодинамічних функцій моноборидів, у високотемпературній області та врахувати внесок флуктуаційних процесів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження проводили на зразках із вмістом бору 9,0-15,0 % (мас.) – метал (титан, марганець, кобальт та залізо), для отримання яких використовували шихту такого складу: метал з вмістом 99,99 %, аморфний бор (з вмістом бору 97,5 % (мас.)). Виплавку зразків проводили в печі Тамана з графітовим нагрівачем в алундових тиглях в атмосфері аргону. Швидкість охолодження сплавів складала 10 К/с. Для визначення хімічного складу сплаву використовували хімічний та спектральний аналіз [11]. Мікротвердість фаз вимірювали на приборі ПМТ-3.

Фазовий склад сплавів визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM-6490, а також за допомогою оптичного мікроскопу «Неофот-21». Локальний рентгеноспектральний аналіз проведено з використанням внутрішніх еталонів. Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматизованому Fe-K α випромінюванні.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Мікроструктура сплавів Mn-B, Fe-B та Co-B в литому стані, з вмістом бору в інтервалі 9,0-15,0 % (мас.), містить округлі дендрити моноборидів, розташованих у твердому розчині на основі бориду металу (рис. 1).

Відомо, що бор має малу розчинність в титані, тому при легуванні бором титану в кількості, навіть більшій ніж 0,2 % (мас.), по границях β -зерен спостерігали утворення монобориду TiB, який мав морфологію первинних волокон (рис. 1а).

Результати визначення параметра ґратки фаз TiB, MnB, FeB та CoB рентгеноструктурним методом корелюють з даними, наведеними іншими авторами (табл. 1).

Таблиця 1

Параметри кристалічної ґратки моноборидів

Моноборид	Вміст бору, % (мас.)	Параметри кристалічної ґратки (експ.)			Параметри кристалічної ґратки (табл.)			Джерело
		a, Å	b, Å	c, Å	a, Å	b, Å	c, Å	
TiB	0,3	4,563	3,065	6,115	4,56	3,06	6,112	[1]
MnB	12,0	4,145	2,979	5,5562	4,144	2,977	5,556	[12]
FeB	12,0	4,0569	3,027	5,0683	4,061	2,295	5,502	[4]
CoB	12,1	3,952	3,021	5,254	3,956	3,043	5,253	[13]

Для моноборидів TiB та MnB спостерігали незначне збільшення ступеня мікронапружень та густини дислокацій (табл. 2) у порівнянні з іншими моноборидами.

Таблиця 2

Розмір кристалітів, густина дислокацій, ступень мікронапружень у моноборидах

Моноборид	Вміст бору, % (мас.)	Розмір кристалітів L, Å	Ступень мікронапружень	Густина дислокацій $\rho \times 10^{10}$, см ⁻²
TiB	0,3	1022	$7,81 \cdot 10^{-3}$	8,64
MnB	12,0	984	$7,12 \cdot 10^{-3}$	6,79
FeB	12,0	920	$5,26 \cdot 10^{-4}$	5,1
CoB	12,1	856	$2,85 \cdot 10^{-3}$	4,92

