

Н.Ю. Філоненко

Фізичні та термодинамічні властивості боридів

Державний заклад «Дніпропетровська медична академія МОЗ України», вул. Володимира Вернадського, 9,
49044 Дніпропетровськ, Україна, e-mail: natph2016@gmail.com

У роботі досліджено фізичні властивості та термодинамічні функції боридів X_2B ($X = W, Mo, Mn, Fe, Co, Ni$ та Cr) з урахуванням флуктуаційних процесів. Для визначення фізичних властивостей сплавів використовували мікроструктурний, рентгеноструктурний та дюрOMETричний аналізи. В роботі було визначено фазовий склад сплавів та фізичні властивості боридів.

Вперше визначено термодинамічні функції боридів з використанням моделі Хіллєрта і Стеффансона та з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарних сплавів. Для боридів X_2B ($X = W, Mo, Mn, Fe, Co, Ni$ та Cr) 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 боридів, що утворюються з рідини.

Отримані результати розрахунків термодинамічних функцій боридів добре узгоджуються з експериментальними даними та даними інших авторів.

Ключові слова: бориди, енергія Гіббса, ентропія, ентальпія, теплоємність, флуктуаційний процес.

Стаття постуила до редакції 24.11.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Бориди $W_2B, Mn_2B, Fe_2B, Co_2B, Ni_2B, Mo_2B$ та Cr_2B мають об'ємноцентровану тетрагональну елементарну комірку з 12 атомами в елементарній комірці та відноситься до структурного типу $CuAl_2$

$$D_{4h}^{18} - I4/mcm [1-5].$$

Системи $W-B, Mn-B, Fe-B, Co-B, Ni-B, Mo-B$ та $Cr-B$ вивчено як експериментально, так і теоретично [6-12]. В роботах [6-12] автори наводять результати розрахунку енергії Гіббса боридів, з застосуванням моделей, які можуть бути використані тільки за рівноважних умов. Метою даної роботи було дослідження фізичних властивостей та термодинамічних функцій боридів, їх залежності від температури з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарних сплавів.

I. Матеріали та методика досліджень

Дослідження проводили на зразках із вмістом бору 5 - 9,5 % (мас.), інше – метал X ($X = W, Mo, Mn, Fe, Co, Ni$ та Cr), для отримання яких

використовували шихту такого складу: метал з вмістом 99,99 %, аморфний бор (з вмістом бору 97,5,0 % (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 [13]. 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». Використали X-променеву дифрактометрію, яку здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматизованому Fe-K α випромінюванні.

II. Результати та їх обговорення

Мікроструктура сплавів $W-B, Mn-B, Fe-B, Co-B, Ni-B, Mo-B$ та $Cr-B$ в литому стані, при вмісті бору понад 33,3 % (ат.) містить бориди плоскогранної форми (рис. 1, а, б).

В структурі боридів відбувається чередування площин з атомів заліза, які утворюють однакові

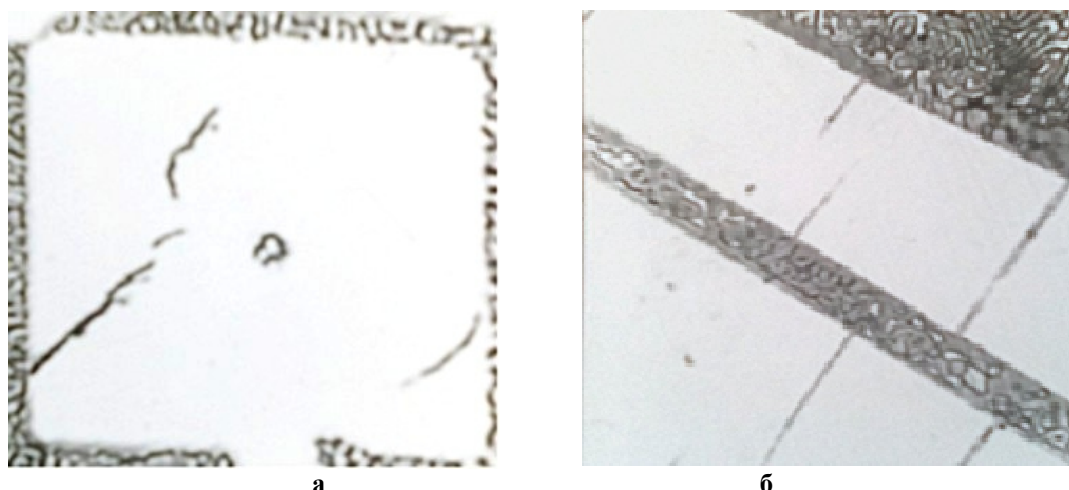


Рис. 1. Мікроструктура сплавів з вмістом бору 7 % (мас.) Fe-B (а), Co-B (б)

Таблиця 1

Параметри кристалічної ґратки боридів з вмістом бору 7,0 % (мас.)

Борид	Параметри кристалічної ґратки (експ)		Параметри кристалічної ґратки (табл.)		Джерело
	a, Å	c, Å	a, Å	c, Å	
W ₂ B	5.565	4.741	5,564	4,740	[2]
Mn ₂ B	5.147	4.21	5,148	4,208	[2]
Fe ₂ B	5,1074	4,2464	5,109	4,249	[3]
Co ₂ B	5.016	4.21	5,016	4,22	[3]
Ni ₂ B	5.01	4.246	4,993	4,249	[4]
Mo ₂ B	5.542	4.736	5,543	4,735	[2]
Cr ₂ B	5.1287	4.282	5.1283	4.2818	[5]

Таблиця 2

Залежність розміру кристалітів, густини дислокацій, ступеня мікронапружень у боридих з вмістом бору 7,0 % (мас.)

Моноборид	Розмір кристалітів L, Å	Ступень мікронапружень M	Густина дислокацій $\rho \times 10^{10}, \text{см}^{-2}$
W ₂ B	856	$5,01 \cdot 10^{-3}$	8,64
Mn ₂ B	584	$2,12 \cdot 10^{-3}$	6,79
Fe ₂ B	452	$2,13 \cdot 10^{-3}$	6,52
Co ₂ B	872	$3,85 \cdot 10^{-3}$	6,92
Ni ₂ B	692	$1,63 \cdot 10^{-3}$	7,6
Mo ₂ B	892	$3,23 \cdot 10^{-3}$	6,87
Cr ₂ B	815	$4,04 \cdot 10^{-3}$	7,79

квадратні сітки та площин з атомів бору [14]. Наявність площин з різною густиною упакування повинно сприяти різкій анізотропії росту бориду. Анізотропія та сили міжатомної взаємодії приводять до того, що кристали бориду мають форму прямих призм з правильним квадратом в основі та ростуть в напрямку (011). В цьому напрямку найбільший зв'язок та швидкість росту пірамід, які спираються на грань (011) призводить до збагачення їх домішками та дефектами, що сприяє утворенню неоднорідності, а саме пор, тріщин та інше (рис. 1, а, б).

Результати визначення параметру ґратки фаз, із застосуванням X-променевої дифрактометрії свідчать

при те, що він корелює з табличними даними (табл. 1).

Для бориду W₂B спостерігали незначне збільшення ступеня мікронапружень та густини дислокацій (табл. 2) у порівнянні з іншими боридами.

Отримати на підставі експериментальних досліджень значення термодинамічних функцій боридів W₂B, Mn₂B, Fe₂B, Co₂B, Ni₂B, Mo₂B та Cr₂B має певні труднощі. Тому, врахування внеску першого ступеню наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу у моделі Хіллера та Стеффансона дає змогу теоретично визначити термодинамічні функції боридів та їх

Таблиця 3

Значення енергії Гіббса та ентальпії, яка відповідає утворенню боридів

Борид	Рівняння енергії Гіббса	G_m^{MeB} , (Дж/моль)	Джерело	ΔH_m^{MeB} , (Дж/моль)	Джерело
W ₂ B	$-72687 + 5.3T - 2.3 \cdot 10^5 T^{-1}$	-58872,79	У даній роботі	-83543,1	У даній роботі
	$-97250 + 1.787T$	-413310,24	[9]	-87000	[9]
Mn ₂ B	$-35264 - 0,35T - 8,8 \cdot 10^5 T$	-36389,38	У даній роботі	-32856,35	У даній роботі
	$-31254 + 0.293T$	-30705,2	[27]	-38600	[34]
	$-31651,9 - 6,17T$	-43208,31	[7]	-31700	[32]
Fe ₂ B	$-29726 + 2,5T - 10^5 T^{-1}$	-26217,7	У даній роботі	-31630	У даній роботі
	$-29365 + 6,54T$	-22244,5	[28]	-24294,83	[35]
	$-31000 + 3,37T$	-25362	[29]	-32600,72	[36]
Co ₂ B	$-32128 + 2.1T - 2.6 \cdot 10^5 T^{-1}$	-28989,99	У даній роботі	-25345,82	У даній роботі
	$-26900.0 - 1.41T$	-29117,9	[8]	-26400	[37]
	$-28564 + 5,077T$	-20588,89	[30]		
Ni ₂ B	$-35157 + 1,36T - 1,5 \cdot 10^5 T^{-1}$	-32971,4	У даній роботі	-27363,90	У даній роботі
	$-22500 + 2.5T$	-21500	[10]	-21129,22	[10]
	$-24100,75 + 4,017T$	-17380,32	[25]	-24670	[25]
Mo ₂ B	$-50269 + 5.2T + 2.4 \cdot 10^5 T^{-1}$	-37054,36	У даній роботі	-37895,10	У даній роботі
	$-42800 + 2.43T$	-35775,71	[21]	-42860	[21]
	$-42176 + 2T$	-37030	[22]		
Cr ₂ B	$-32947 + 0.78T - 1.3 \cdot 10^6 T^{-1}$	-31514,66	У даній роботі	-42930,90	У даній роботі
	$-30848 + 1.48T$	-28001,96	[32]	-41417,6	[40]
	$-28285 - 0.33T$	-28903,09	[31]		

залежність від температури.

I. Енергія Гіббса боридів W₂B, Mn₂B, Fe₂B, Co₂B, Ni₂B, Mo₂B та Cr₂B.

Енергія Гіббса фази, як відомо є функцією незалежних змінних:

$$G = G(p, T, y),$$

де p - тиск, T-температура, y – масовий вміст елементів. Для мольних часток компонентів в сполуці чи сплаві виконується умова $\sum_{i=1}^2 y_i = 1$.

Як відомо, за підграткова модель Хіллера й Стеффансона [15] дозволяє виконати розрахунок енергії Гіббса фаз для рівноважного стану. У потенціалах моделі Хіллера й Стеффансона не

враховано внесок першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву, який необхідно врахувати при знаходженні енергії Гіббса фаз, що утворюється з рідини, та включенні до розгляду флуктуаційних процесів. 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 ступенями 1/T[16-17].

Таким чином, енергію Гіббса з урахуванням першого ступеню наближення для боридів визначимо як:

$$G_m^{MeB} = y_{Me} {}^0G_{Me} + y_B {}^0G_B + RT(2y_{Me} \ln y_{Me} + y_B \ln y_B) + y_{Me} y_B L_{Me:B} - \frac{L_{Me:B}^2 y_{Me}^2 y_B^2}{2ZRT}, \quad (1),$$

де Z – координаційне число, яке для бориду дорівнює Z = 12 [2-3].

Використовуючи дані для чистих компонент ${}^0G_{Me}$, 0G_B [19-20], а дані енергії взаємодії між компонентами в фазі $L_{Me:B}$ з робіт [7, 9, 20-26],

були отримані залежності енергії Гіббса боридів від температури.

У табл. 3 наведені розрахункові дані щодо енергії Гіббса та ентальпії боридів при температурі їх утворення.

Як видно з табл. 3, отримане значення енергії

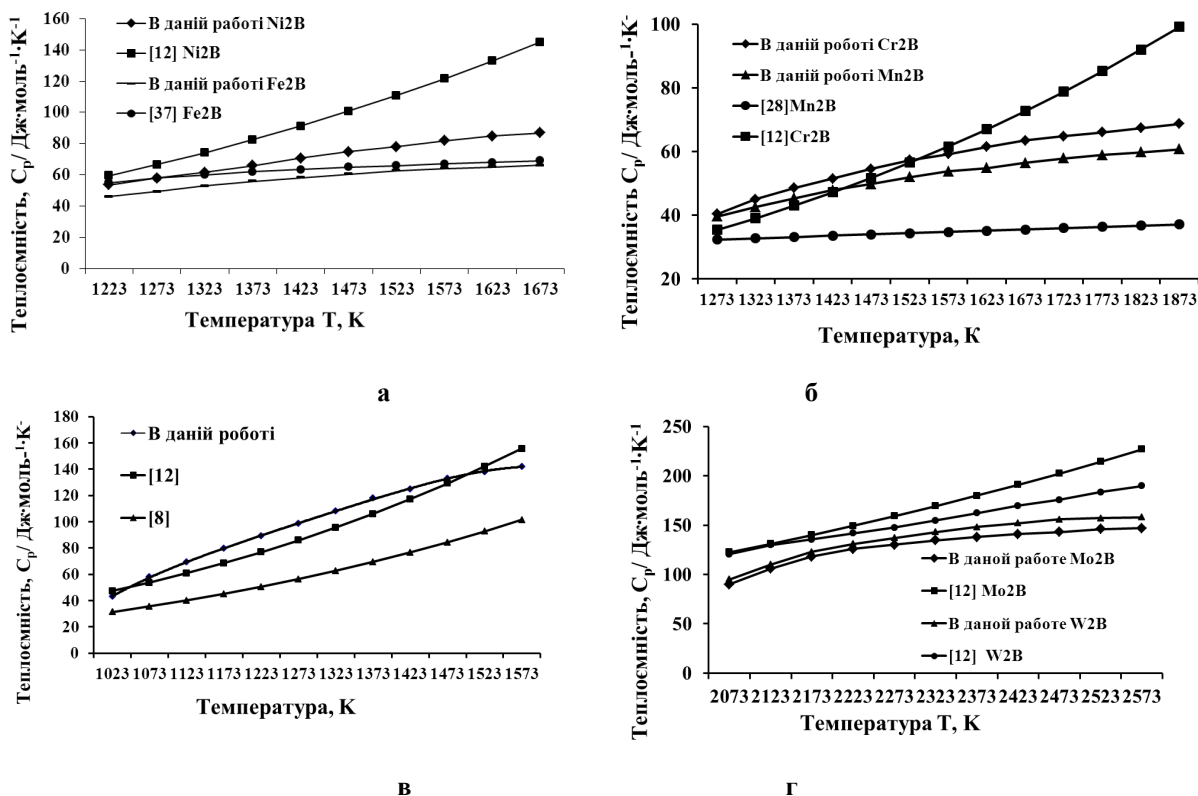


Рис. 2. Залежність теплоємності C_p боридів: Fe_2B та Ni_2B (а), Cr_2B та Mn_2B (б), Co_2B (в), W_2B та Mo_2B (г) від температури

Гіббса корелюють зі значеннями інших авторів.

Таким чином, отримана залежність енергії Гіббса боридів від температури дозволяє визначити їх значення в високотемпературній області, а також енергію Гіббса утворення цих фаз з рідини.

II. Ентропія, ентальпія та теплоємність C_p боридів.

Однією з найважливіших термодинамічних характеристик фази є ентропія. Ентропію боридів визначили за формулою:

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

Врахування внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу до енергії Гіббса дозволило визначити ентальпію боридів. Для обчислення ентальпії боридів використаємо співвідношення [33]: $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$.

Залежність ентальпії фаз W_2B , Mn_2B , Fe_2B , Co_2B , Ni_2B , Mo_2B та Cr_2B від температури має вигляд:

$$H_{W_2B} = -127698 + 21.3T - 3.1 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$H_{Mn_2B} = -35126 + 1.36T - 5.2 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$H_{Fe_2B} = -32527 + 0.5T + 10^5 T^{-1},$$

$$H_{Co_2B} = -26458 + 0.8T - 2.3 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$H_{Ni_2B} = -30208 + 1.7T - 2.45 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$H_{Mo_2B} = -43698 + 2.3T - 3.1 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$H_{Cr_2B} = -48123 + 2.7T - 1.5 \cdot 10^5 T^{-1}$$

У таблиці 3 наведені результати порівняння отриманих у даній роботі значень ентальпії боридів з результатами експериментальних та розрахункових даних інших авторів.

Таким чином, результати, отримані в даній роботі (табл. 3), узгоджуються з результатами інших авторів [10, 21, 25, 32-37].

Для боридів W_2B , Mn_2B , Fe_2B , Co_2B , Ni_2B , Mo_2B та Cr_2B було визначено теплоємність з застосуванням

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

Отриманий результат – залежність теплоємності C_p боридів від температури (рис. 2) корелюють з результатами наведеними в роботах [12, 33, 37, 40].

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок про те, що у моделі Хіллерта й Стеффансона врахування внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення

термодинамічного потенціалу бінарних сплавів дозволяє виконати розрахунки таких термодинамічних величин боридів W_2B , Mn_2B , Fe_2B , Co_2B , Ni_2B , Mo_2B та Cr_2B , як: ентропія, ентальпія, теплоємність та їх залежність від температури, що дає змогу найбільш повно з термодинамічної точки зору описати бориди.

Крім того, це дає змогу найбільш повно з термодинамічної точки зору надати опис моноборидів, що утворюються з рідини.

Висновки

У роботі досліджено структурні та фізичні властивості боридів W_2B , Mn_2B , Fe_2B , Co_2B , Ni_2B , Mo_2B та Cr_2B в бінарних сплавах з масовим вмістом бору 5,0-10,0 % (мас.), інше – метал.

Слід зазначити, що термодинамічні функції фаз дають змогу прогнозувати фізичні та хімічні

властивості сплавів за змінних зовнішніх умов, таких як температура, тиск тощо. Достатньо відомі методи розрахунку термодинамічних функцій фаз можуть бути використані тільки за рівноважних умов і не враховують флуктуаційні процеси. Тому в роботі за моделлю Хіллєрта й Стеффансона з урахуванням внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу боридів W_2B , Mn_2B , Fe_2B , Co_2B , Ni_2B , Mo_2B та Cr_2B були отримані залежності від температури таких термодинамічних функцій, як енергія Гіббса, ентропія, ентальпія і теплоємність C_p .

Отримані результати розрахунків термодинамічних функцій боридів добре узгоджуються з експериментальними даними.

Філоненко Н.Ю. - викладач кафедри фізики.

- [1] A. Friedrich, B. Winkler, E.A. Juarez-Arellano, L. Bayarjargal, *Materials* 4, 1648 (2011).
- [2] Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, *Бориды* (Атомиздат, Москва, 1999).
- [3] Ю.Б. Кузьма, *Кристаллохимия боридов* (Вища школа, Київ, 1983).
- [4] C.T. Zhou, J.D. Xing, B. Xiao, J. Feng, X.J. Xie, Y.H. Chen, *Computational Materials Science* 44, 1056 (2009).
- [5] M. Sekar, N.V. Chandra, S. Shekar, G. Shwetha, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, *Journal of Alloys and Compounds* 654, 554 (2016).
- [6] B. Halemans, P. Wollemans, J.R. Roos, *Metallkd* 85(10), 676 (1994).
- [7] Weihua Sun, Yong Du, Shuhong Liu, Baiyun Huang, and Chao Jiang, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 31(4), 357 (2010).
- [8] P.K. Liao and K.E. Spear, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 9(4), 452 (1988).
- [9] H. Duschaneck and P. Rogl, *Critical Journal of Phase Equilibria* 16(2), 150 (1995).
- [10] O. Teppa and P. Taskinen, *Materials Science and Technology* 9, 205 (1993).
- [11] Edmund Storms and Barbara, *Journal of Physical Chemistry* 8(4) 318 (1977).
- [12] B. Xiao, J. Feng, C.T. Zhou, J.D. Xing, X.J. Xie, Y.H. Cheng, R. Zhou, *DFT theory Physica B*. 405, 1274 (2010).
- [13] С.В. Твердохлебова, *Вісник Дніпропетров. нац. ун-ту. Сер. Фізика. Радіоелектроніка* (12/1), 100 (2007).
- [14] А.С. Помельникова, М.Н. Шипко, М.А. Степович, *Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования* 3, 99(2011).
- [15] M. Hillert, L. Staffonsson, *Acta Chemica Scandinavica* 24(10), 3618 (1970).
- [16] М.И. Шахпаронов, *Введение в молекулярную теорию растворов* (Госуд. изд-во технико-теорит. лит, Москва, 1956).
- [17] Л. Жирифалько, *Статистическая физика твердого тела* (Мир, Москва, 1975).
- [18] Richard A. Roble and David 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* Orton memorial library the OHIO State University 155 S. Oval Drive. 1970, p. 262.
- [19] SGTE data for pure elements A T Dinsdale NPL Materials Centre, Division of Industry and Innovation, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, TW11 0LW, UK. P. 174.
- [20] Y.Q. Liua, X.S. Zhao, J. Yanga, J.Y. Shenb, *Journal of Alloys and Compounds* 509, 4805 (2011).
- [21] K.E. Spear and P.K. Liao, *System Alloy Phase Diagrams* 9(4) 457 (1988).
- [22] Y. Yang, Y.A. Chang, *Intermetallics* 13, 121 (2005).
- [23] Yongcheng Liang, Zheng Zhong, Wenqing Zhang, *Computational Materials Science* 68, 222 (2013).
- [24] Tatsuya Tokunaga, Hiroshi Ohtani; and Mitsuhiro Hasebe, *SystemMaterials Transactions* 46(6) 1193 (2005).
- [25] Wei-Hua Sun, Yong Du, Yi Kong, Hong-HuiXu, Wei Xiong, Shu-Hong Liu *Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.)* 100, 59 (2009).
- [26] J. Miettinen, G. Vassilev, *Metallurgy and materials* 59(2) 601 (2014).
- [27] P.K. Liao and K.E. Spear, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 7(6), 543 (1986).
- [28] Н.Ю. Філоненко, *Фізика і хімія твердого тіла* 12(2), 370 (2011).

- [29] Hiroshi Ohtani, Mitsuhiro Hasebe, and Taiji Nishizawa, Ternary Phase Diagram. Transactions ISIJ. 28, 1043 (1988).
- [30] Y.Q. Liua, X.S. Zhao, J. Yanga, J.Y. Shenb, Journal of Alloys and Compounds 509, 4805 (2011).
- [31] P.K. Liao and. K.E Spear, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 7(3) 232 (1986).
- [32] J. Miettinen, G. Vassilev, Archives of metallurgy and materials 59(2) 601 (2014).
- [33] И.П. Базаров, Термодинамика (Высшая школа, Москва, 1991).
- [34] Bing Wang, Li Xiang, Xu Yuan Wang, and Yu Feitu, J. Phys. Chem. C. 115, 2142935 (2011).
- [35] S. Sato and O. J Kleppa, Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy 13(2), 251 (1982).
- [36] M. Mihalkovic, M. Widom, Physical Review 70(14), 144107 (2004).
- [37] B.V. Mikhajlovskij, V.I. Goryacheva, I.B. Kutsenok, Zhurnal Fizicheskoy Khimii 73(4). 763 (1999).
- [38] Bing Wang, De Yu Wang, Zhenxiang Cheng, Xiaolin Wang and Yuan Xu Wang Chem. Phys. Chem. 14, 1245 (2013).
- [39] Raju S. et al., Asian Nuclear Prospects 1 (2012).
- [40] Konga Yi, Xiongwei Wei, Haibo Guoc, Weihua Suna, Yong Dua, Yichun Zhoud CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 34, 245(2010).

N.Yu. Filonenko

The Physical and Thermodynamic Functions of Borides

State Establishment "Dnipropetrovsk Medical Academy of Health Ministry of Ukraine" 9 Dzerzhinsky Str., Dnipro 49044, Ukraine, e-mail: natph2016@gmail.com

In the paper the physical properties and thermodynamic functions of borides X_2B ($X=W, Mo, Mn, Fe, Co, Ni$ та Cr) are studied with accounting for fluctuation processes. 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 and physical properties of borides. In this paper for the first time it is determined the thermodynamic functions of borides 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 X_2B ($X=W, Mo, Mn, Fe, Co, Ni$ та Cr). The approach under consideration enables to give more thorough from the thermodynamic point of view description of borides formed from the liquid. The outcomes of the thermodynamic function calculation for borides are in good agreement with experimental data and results of other authors.

Key words: borides, Gibbs energy, entropy, enthalpy, heat capacity, fluctuation process.