

Н.Ю. Філоненко^{1,3}, О.М. Галдіна², О.І. Бабаченко³, Г.А. Кононенко³

Структурний стан та термодинамічна стійкість сплавів системи Fe-B-C

¹ДЗ «Дніпропетровська державна медична академія МОЗ України», м. Дніпро, Україна, natph2016@gmail.com

²Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, м. Дніпро, Україна, e-mail: alexandragaldina@gmail.com

³Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України (ІЧМ НАНУ)
м. Дніпро, Україна, A_Babachenko@i.ua, perlit@ua.fm

Дослідження здійснювали на зразках сплавів системи Fe-B-C вмістом бору 0,005 - 7,0 % (мас.) та карбону 0,4 - 5,5 % (мас.), інше залізо. За результатами мікроструктурного, рентгеноструктурного та диференційного термічного аналізів визначені первинні фази, що утворюються в результаті кристалізації сплавів системи Fe-B-C в залежності від вмісту бору та карбону в сплаві.

За результатами експерименту, проведеного в даній роботі досліджено фазовий склад та фазові перетворення, що відбуваються в сплавах та побудована поверхня ліквідусу та показано, що точка, яка має мінімальну температуру 1375 К на поверхні ліквідусу спостерігали при вмісті бору 2,9 % (мас.) та карбону 1,3 % (мас.).

Вперше із врахуванням внеску в енергію Гіббса розплаву Fe-B-C першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу отримано поверхню термодинамічної стійкості розплаву Fe-B-C в залежності від температури та вмісту бору та карбону в сплаві. Отримані в роботі результати показали, що для досягнення однорідного розплаву Fe-B-C, що не містить мікронеоднорідної структури у вигляді мікроділянок з ближнім порядком необхідно виконати перегрів більш ніж на 150 К.

Ключові слова: сплави системи Fe-B-C, борид Fe₂B, бороцементит Fe₃(CB), евтектика, термодинамічна стійкість розплаву.

Стаття постуила до редакції 21.10.2019; прийнята до друку 15.12.2019.

Вступ

Відомо, що процеси, які відбуваються в розплавах сплавів впливають на процес кристалізації та фазовий склад сплавів. Для прогнозування цих процесів слід визначити область термодинамічної стійкості розплаву. Сплави системи Fe-B-C мають гарні фізичні властивості, такі як твердість та зносостійкість [1-3].

Дослідженню формуванню фазового складу сплавів системи приділено багато уваги [4-8]. Автори роботи [6] зазначають, що при вмісті бору 1.0 - 2.5 % (мас.) в сплаві Fe-B-C після кристалізації відбувається при температурі 1422 К утворення

первинної фази γ -заліза, що корелює з результатами авторів [5]. Зі збільшенням вмісту бору в сплаві до 3,8 % (мас.) після кристалізації первинною фазою є борид Fe₂B.

Вперше поверхню ліквідусу сплавів системи Fe-B-C отримав Тамман, на якій була відображена точка потрійної евтектики при вмісті бору 2,9 % (мас.) та карбону 1,5 % (мас.) при температурі 1383 К, на думку авторів [8] точка евтектики має місце при вмісті бору 2,6 % (мас.) та карбону 1,5 % (мас.) при температурі 1339 К, а в роботі [9] вказано, що при вмісті бору 1,5 % (мас.) та карбону 2,5 % (мас.) при температурі 1402 К існує мінімум вмісту бору та карбону та температури на поверхні ліквідусу.

Таким чином, наразі не має єдиної думки щодо температури поверхні ліквідусу в залежності від вмісту бору та карбону для сплавів системи Fe-Fe₂B-Fe₃(CB). Наразі відсутні будь-які дані щодо однорідності та термодинамічної стійкості розплавів системи Fe-B-C.

Метою даної роботи було дослідити температуру ліквідусу в залежності від вмісту бору та карбону в сплаві та визначити границю однорідності розплаву системи Fe-Fe₂B-Fe₃(CB).

I. Матеріали та методика досліджень

Дослідження здійснювали на зразках із вмістом бору 0,005-7,0 % (мас.) та карбону 0,4-5,5 % (мас.), інше залізо. Для отримання сплавів систем Fe-B-C використовували такі складові: залізо карбонільне (з вмістом заліза 99,95 % (мас.)), аморфний бор (з вмістом бору 97,5,0 % (мас.)), графіт (з вмістом вуглецю 99,96 % (мас.)). Виплавку зразків здійснювали в печі Тамана в алундових тиглях в атмосфері аргону. Швидкість охолодження сплавів становила 20 К/хв. Для визначення хімічного складу сплавів використовували хімічний та спектральний аналізи [10]. Для визначення особливостей фазових перетворень сплавів систем Fe-B-C провели диференційний термічний аналіз 72 зразків на дериватографі.

Фазовий склад сплавів досліджували методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM-6490 зі скануючою приставкою ASID-4D та енергодисперсійним рентгеновським мікроаналізатором "Link Systems 860" з програмним забезпеченням, а також за допомогою оптичного мікроскопу "Неофот-21". Локальний рентгеноспектральний аналіз проведено з використанням внутрішніх еталонів. Рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналізи здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматизованому Fe-K_α випромінюванні.

II. Результати та їх обговорення

Дослідження температури ліквідусу в сплавах системи Fe-B-C та первинних фаз в залежності від вмісту бору та карбону показали, що при вмісті бору 3,0 % (мас.) та карбону 0,65 % (мас.) після кристалізації мали первинні кристали заліза та дві евтектики: γ-Fe+Fe₂B та γ-Fe+Fe₃(CB) (рис. 1, а).

При кристалізації утворення первинних кристалів γ-Fe відбувається в інтервалі температур 1420-1417 К. В інтервалі температур 1403-1397 К відбувається утворення евтектики γ-Fe+Fe₂B, а 1396-1393 К евтектики γ-Fe+Fe₃(CB). Перетворення γ-Fe↔α-Fe відбувається при температурі 996 К (рис. 1, в).

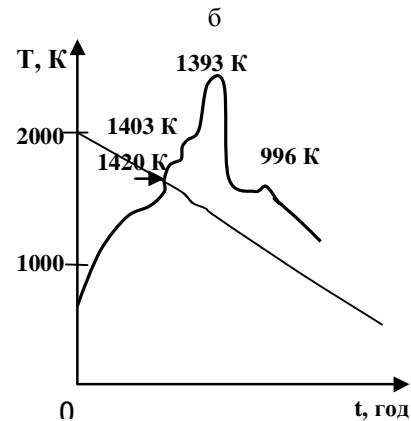
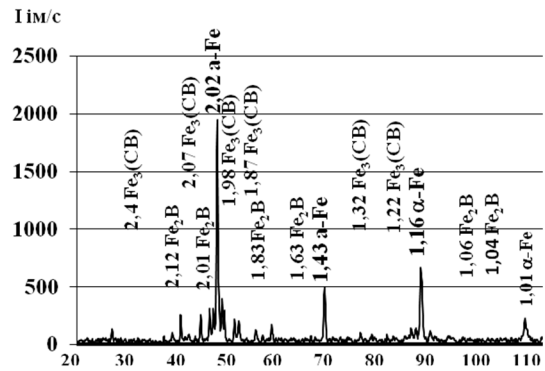
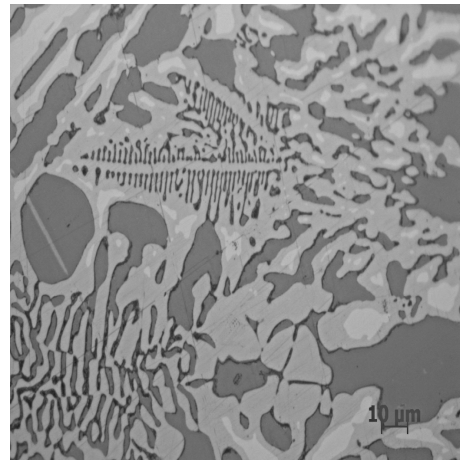


Рис. 1. Сплав з вмістом бору 3,0 % (мас.) та карбону 0,65 % (мас.): а) мікроструктура х800, б) дифрактограма, в) крива диференційного термічного аналізу.

Дослідження сплавів з вмістом бору 0,3-5, 5 % (мас.) та при вмісті карбону 2,1-6,6 % (мас.) первинними кристаллами при кристалізації розплавів є бороцементит Fe₃(CB). При послідовному охолодженні спостерігали утворення евтектики γ-Fe+Fe₃(CB) з пластинчастою морфологією (рис. 2, а).

Утворення первинних кристалів бороцементиту Fe₃(CB) відбувається в інтервалі температур 1431-1427 К, а в інтервалі температур 1403-1387 К формування евтектика γ-Fe+Fe₃(CB) з значним тепловим ефектом. Перетворення γ-Fe↔α-Fe зафіксоване при температурі 973 К.

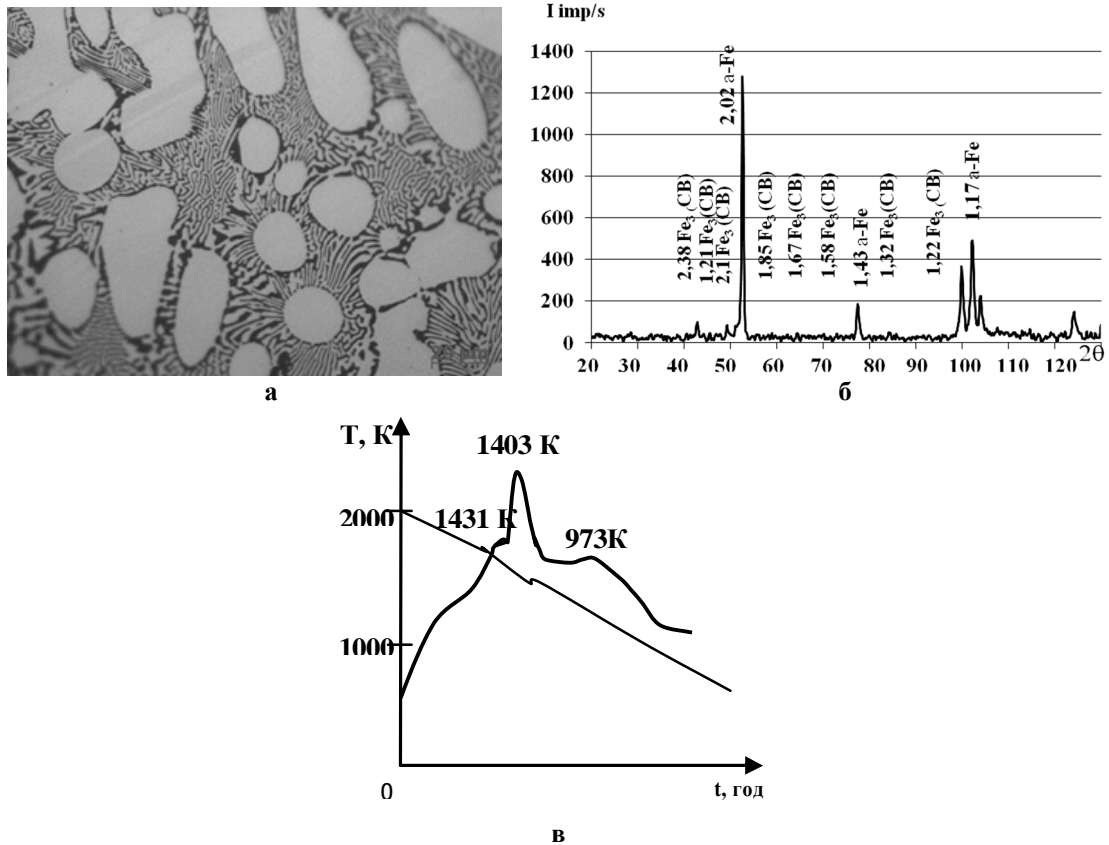


Рис. 2. Для сплаву з вмістом бору 3,43 % (мас.) та карбону 2,25 % (мас.): а) мікроструктура х800, б) дифрактограма, в) крива диференційного термічного аналізу.

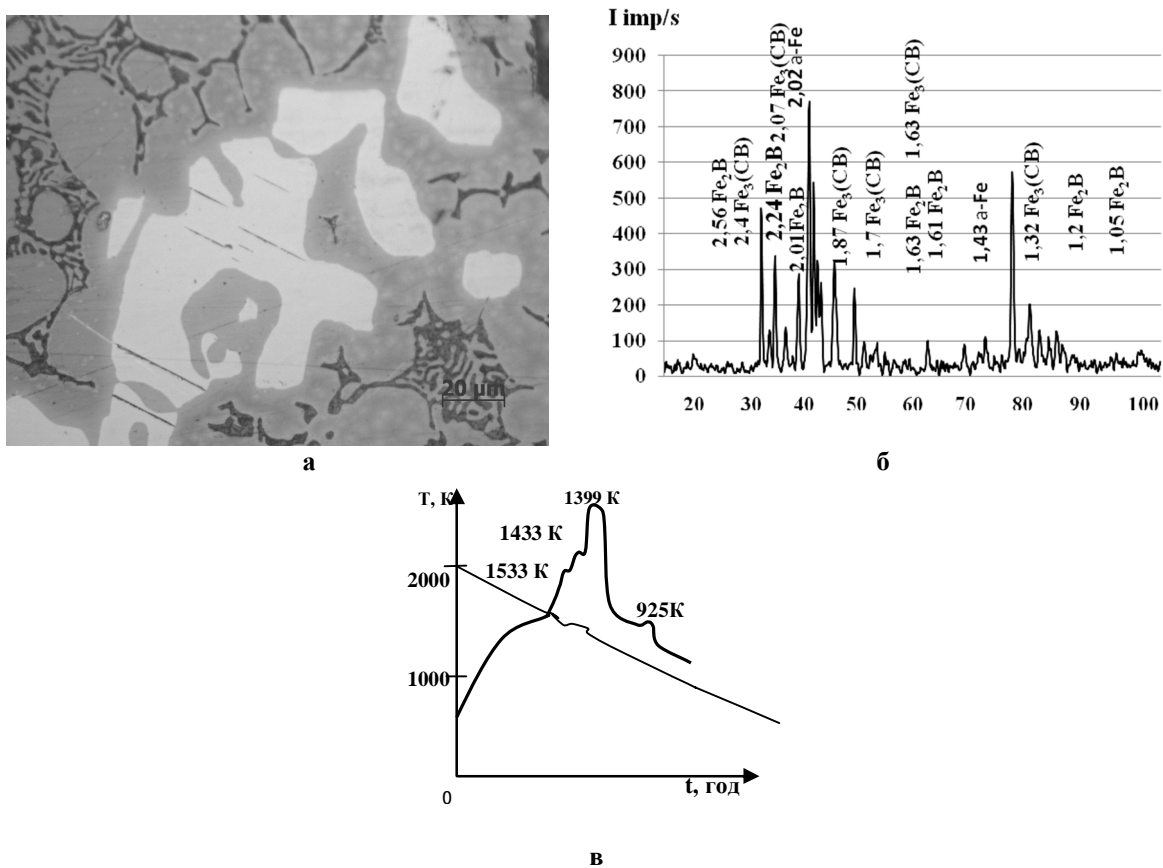


Рис. 3. Для сплаву з вмістом бору 2,5 % (мас.) та карбону 4,0 % (мас.): а) дифрактограма, б) дифрактограма, в) крива диференційного термічного аналізу.

Для сплавів з вмістом бору 2,2-8,8 % (мас.) та карбону 0,5-2,1 % (мас.) при кристалізації відбувається утворення первинних кристалів бориду заліза Fe_2B . На деяких ділянках структури спостерігали навколо первинних боридів оболонку з бороцементиту $Fe_3(BC)$ та евтектику $\alpha-Fe+Fe_3(BC)$ з морфологією подібною до боридної евтектики ($\alpha-Fe+Fe_2B$) (рис. 3, а).

За результатами диференційного термічного аналізу: первинні кристали бориду утворюються із розплаву в інтервалі температур 1533-1498 К, оточені бороцементитом, який утворився при перитектичному перетворенні $L + Fe_2B \rightarrow Fe_3(BC)$ в інтервалі температур 1433-1388К, евтектика $\gamma-Fe+Fe_3(BC)$ утворюється при постійній температурі – 1399 К, що свідчить про можливість чотирифазного перетворення $L + Fe_2B \rightarrow g - Fe + Fe_3(BC)$ та при температурі 925 К перетворення $\gamma-Fe \leftrightarrow \alpha-Fe$ (рис. 3, в).

Отримані результати показали, що сплави системи Fe-B-C мають низьку температуру ліквідусу у порівнянні з бінарними сплавами Fe-B та Fe-C, що корелює з результатами інших авторів [11-12].

Дослідження мікроструктури, рентгенофазового та диференційного термічного аналізів 72 зразків дозволили побудувати поверхню ліквідусу сплавів системи Fe-B-C (рис. 4).

Одним із важливих факторів, що впливає на формування структури сплавів при охолодженні є визначення стійкості рідини, тобто температури, при якій 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 вміст елементів, $i=1, 2, 3$ ($x_1=x_{Fe}$, $x_2=x_B$, $x_3=x_C$). За умов, що відсутня зовнішня сила та тиск не змінюється ($p = const$) повний диференціал енергії Гіббса має вид [13]:

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

де U – внутрішня енергія.

Відповідно, ентропія системи дорівнює $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{x_1, x_2}$, а хімічний потенціал $m_i = \left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)_T$.

Для визначення стійкості фази знайдемо варіацію енергії Гіббса:

$$dG = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[dT \frac{\partial}{\partial T} + dx_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + dx_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + dx_3 \frac{\partial}{\partial x_3} \right]^n G \quad (1)$$

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 не зворотні процеси (щоб система не вийшла з рівноваги), тому вони повинні бути таким, що:

$$dU - TdS + pdV - m_1 dx_1 - m_2 dx_2 - m_3 dx_3 > 0, \quad (2)$$

з врахуванням співвідношення між внутрішньою енергією та вільною енергією Гіббса $U = G + TS - pV$, та того факту, що

$$dS = -d\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3} = -\left(\frac{\partial dG}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3}.$$

Варіацію енергії Гіббса розвинемо в ряд за малими dT , dx_1 та dx_2 (1):

$$\begin{aligned} dG = & -SdT + m_1 dx_1 + m_2 dx_2 + m_3 dx_3 + \frac{1}{2} \left[\left(-\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, x_3} dT^2 + 2 \left(\frac{\partial m_1}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, x_3} dT dx_1 + \right. \\ & + 2 \left(\frac{\partial m_2}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, x_3} dT dx_2 + 2 \left(\frac{\partial m_3}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, x_3} dT dx_3 + \left. \left(\frac{\partial m_1}{\partial x_1} \right)_{T, x_2, x_3} dx_1^2 + \left(\frac{\partial m_2}{\partial x_2} \right)_{T, x_1, x_3} dx_2^2 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial m_3}{\partial x_3} \right)_{T, x_1, x_2} dx_3^2 + 2 \left(\frac{\partial m_2}{\partial x_1} \right)_{T, x_2} dx_1 dx_2 + 2 \left(\frac{\partial m_2}{\partial x_3} \right)_{T, x_2} dx_2 dx_3 + 2 \left(\frac{\partial m_1}{\partial x_3} \right)_{T, x_2} dx_1 dx_3 \right] + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Для визначення похідної $\left(\frac{\partial dG}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3}$ врахуємо лише члени першого і другого порядків з урахуванням рівності змішаних похідних:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial S}{\partial x_1}\right)_{T, x_2, x_3} &= \left(\frac{\partial m_1}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3}, \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial x_2}\right)_{T, x_1, x_3} = \left(\frac{\partial m_2}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3}, \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial x_3}\right)_{T, x_1, x_2} = \left(\frac{\partial m_3}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3} \\ \left(\frac{\partial m_1}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3, T} &= \left(\frac{\partial m_2}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3, T}, \quad \left(\frac{\partial m_1}{\partial x_3}\right)_{x_1, x_2, T} = \left(\frac{\partial m_3}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3, T}, \quad \left(\frac{\partial m_2}{\partial x_3}\right)_{x_1, x_2, T} = \left(\frac{\partial m_3}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3, T}. \end{aligned} \quad (4)$$

Підставляючи (2)-(3) в умову стійкості (1) та обмежуючись доданками другого порядку, отримуємо нерівність:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{x_1 x_2 x_3} dT^2 + \left(\frac{\partial m_1}{\partial x_1} \right)_{x_1 x_2 x_3} dx_1^2 + \left(\frac{\partial m_2}{\partial x_2} \right)_{x_1 x_2 x_3} dx_2^2 + \left(\frac{\partial m_3}{\partial x_3} \right)_{x_1 x_2 x_3} dx_3^2 + 2 \left(\frac{\partial m_1}{\partial T} \right)_{x_1 x_2} dT dx_1 + \\ & + 2 \left(\frac{\partial m_2}{\partial T} \right)_{x_1 x_2 x_3} dT dx_2 + 2 \left(\frac{\partial m_3}{\partial T} \right)_{x_1 x_2 x_3} dT dx_3 + 2 \left(\frac{\partial m_2}{\partial x_1} \right)_{T x_3} dx_1 dx_2 + 2 \left(\frac{\partial m_2}{\partial x_3} \right)_{T x_1} dx_2 dx_3 + \\ & + 2 \left(\frac{\partial m_1}{\partial x_3} \right)_{T x_2} dx_1 dx_3 \geq 0 \end{aligned}$$

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 головні мінори (критерій Сільвестра):

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{x_1 x_2 x_3} & \left(\frac{\partial m_1}{\partial T} \right)_{x_1 x_2 x_3} & \left(\frac{\partial m_2}{\partial T} \right)_{x_1 x_2 x_3} & \left(\frac{\partial m_3}{\partial T} \right)_{x_1 x_2 x_3} \\ \left(\frac{\partial m_1}{\partial T} \right)_{x_1 x_2 x_3} & \left(\frac{\partial m_1}{\partial x_1} \right)_{T x_3 x_3} & \left(\frac{\partial m_1}{\partial x_2} \right)_{T x_3 x_1} & \left(\frac{\partial m_1}{\partial x_3} \right)_{T x_1 x_2} \\ \left(\frac{\partial m_2}{\partial T} \right)_{x_1 x_2 x_3} & \left(\frac{\partial m_1}{\partial x_2} \right)_{T x_3} & \left(\frac{\partial m_2}{\partial x_2} \right)_{T x_1 x_3} & \left(\frac{\partial m_2}{\partial x_3} \right)_{T x_1 x_2} \\ \left(\frac{\partial m_3}{\partial T} \right)_{x_1 x_2 x_3} & \left(\frac{\partial m_1}{\partial x_3} \right)_{T x_3 x_1} & \left(\frac{\partial m_2}{\partial x_3} \right)_{T x_1 x_2} & \left(\frac{\partial m_3}{\partial x_3} \right)_{T x_2 x_1} \end{vmatrix}$$

Випадок, коли $D = 0$ був вперше зазначений Гіббсом, як критичний стан речовини [14]. При закритичних переходах детермінант і коефіцієнти стійкості проходять через скінченні мінімуми, які відповідають розвитку флуктуацій. Геометричним місцем цих мінімумів є лінія зниженої стійкості. Слід відзначити, що для різних коефіцієнтів стійкості лінії зниженої стійкості можуть не співпадати. Тому за основу береться лінія зниженої стійкості для D [15], який містить всі рівноважні характеристики системи і тому найбільш повно характеризує її стійкість. Граничним випадком закритичних переходів, коли флуктуації в системі досягають максимальних значень, детермінант стійкості і коефіцієнти стійкості проходять через мінімуми, що дорівнюють нулю, є критичний стан. Визначимо значення, при яких $dD=0$.

При розрахунку термодинамічних функцій фаз для високотемпературної області врахували внесок першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу розплаву вигляді нескінченного ряду за ступенями $1/T$ [16] була отримана залежність енергії Гіббса розплаву від температури:

$$\begin{aligned} G_m &= \sum_{i=1}^3 x_i G_i^0 + RT \sum_{i=1}^3 x_i \ln x_i + \\ &+ \sum_{i \neq j} x_i x_j L_{ij} - \sum_{i \neq j} \frac{L_{ij}^2 x_i^2 x_j^2}{2ZTR} \end{aligned} \quad (5)$$

де G_i^0 – 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), Z – координаційне число, яке для рідини дорівнює $Z=10$ [17]. Суму знаходимо по всім i та j при умові, що $i \neq j$.

Для розрахунку числових значень термодинамічних функцій розплаву використали дані для чистих компонент G_1^0 , G_2^0 [18-19] та енергії взаємодії між компонентами в фазі (константи a, b, c) – $L_{12} = a + bT + cT \ln T$, другого та третього – (константи d, e, f) $L_{23} = d + eT + fT \ln T$, першого та третього (константи k, l, m) – $L_{13} = k + lT + mT \ln T$ з роботи [20-22].

Для визначення стійкості розплаву повинна виконуватись умова $dD = 0$.

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_{x_1 x_2 x_3} dT + \left(\frac{\partial D}{\partial x_1} \right)_{x_2 x_3 T} dx_1 + \left(\frac{\partial D}{\partial x_2} \right)_{x_1 x_3 T} dx_2 + \left(\frac{\partial D}{\partial x_3} \right)_{x_1 x_2 T} dx_3 = 0. \quad (6)$$

Умова (7) виконується, коли

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{x_1 x_2 x_3} = 0, \quad \left(\frac{\partial D}{\partial x_1}\right)_{x_2 T} = 0, \quad \left(\frac{\partial D}{\partial x_2}\right)_{x_1 T} = 0, \quad \left(\frac{\partial D}{\partial x_3}\right)_{x_1 x_2 T} dx_3 = 0. \quad (7)$$

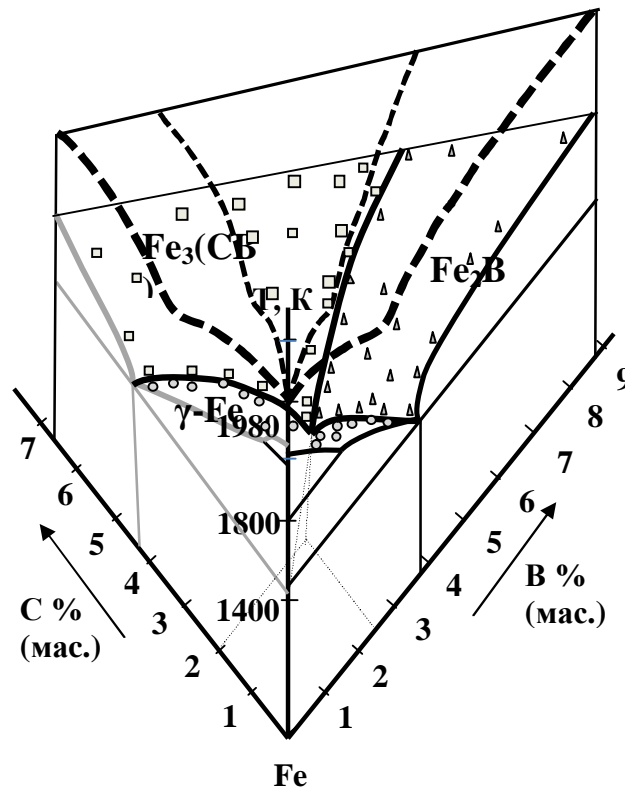


Рис. 4. Діаграма стану системи Fe-B-C (\square $Fe_3(CB)$, Δ Fe_2B , \circ γ -Fe) та поверхня термодинамічної стійкості розплаву (— діаграма Fe-B, — діаграма Fe-C, — лінії евтектики, - - - поверхня термодинамічної стійкості розплаву Fe-B-C)

Результат розв'язку системи (6) представлений на рис. 4.

Експериментальні результати отримані в даній роботі дозволили побудувати поверхню ліквідусу, а розрахункові данні поверхню термодинамічної стійкості розплаву (рис. 4). Вперше поверхню ліквідусу сплавів системи Fe-B-C отримав Тамман, на якій була відображена точка трійної евтектики при вмісті бору 2,9 % (мас.) та карбону 1,5 % (мас.) при температурі 1383 К. Точка трійної евтектики є місцем перетину ліній моноваріантних подвійних евтектик.

Дослідження поверхні ліквідусу представлені в роботі [9] показали, що точка трійної евтектики існує при вмісті бору 1,5 % (мас.) та карбону 2,5 % (мас.) та температурі 1402 К.

Отримані в даній роботі результати показали, що на поверхні ліквідусу в сплавах системи Fe-B-C існує мінімум при вмісті бору 2,9 % (мас.) та карбону 1,3 % (мас.) та температурі 1375 К. Отримані результати корелюють з даними наведеними в роботі [4], в якій вказано, що температура солідусу складає 1400 К.

Великий вплив на структурний стан та фазові перетворення в сплаві має процес утворення первинних фаз. Наразі не відомі дані щодо визначення та дослідження однорідності розплаву сплавів системи Fe-B-C. За отриманими результатами для досягнення однорідного розплаву Fe-B-C, що не

містить мікронеоднорідної структури у вигляді мікроділянок з ближнім порядком, в якому первинними кристалами була фаза γ -Fe необхідно виконати перегрів більш ніж на 150 К. Для сплавів за вмістом бору та карбону наближених до квазібінарного перерізу для отримання однорідного розплаву треба виконати перегрів розплаву більш ніж на 200 К.

Висновки

В роботі досліджено фазовий склад та фазові перетворення, що відбулися в сплавах із вмістом бору 0,005-7,0 % (мас.) та карбону 0,4-5,5 % (мас.), інше залізо. Показано, що в залежності від вмісту бору та карбону в сплавах відбувається утворення первинних фаз: γ -Fe, Fe_2B та $Fe_3(CB)$.

Експериментально побудована поверхня ліквідусу для сплавів системи Fe-B-C в концентраційному інтервалі: бору 0-8,85 % (мас.), карбону 0-6,65 % (мас.) та показано, що точка трійної евтектики має місце на поверхні ліквідусу в сплавах системи Fe-B-C при вмісті бору 2,9 % (мас.) та карбону 1,3 % (мас.) та температурі 1375 К.

В даній роботі вперше із врахуванням внеску в енергії Гіббса розплаву Fe-B-C першого ступеня наближення високотемпературного розчинення термодинамічного потенціалу отримано залежності температури термодинамічної стійкості розплаву від вмісту бору та карбону в сплаві та побудовано поверхню концентраційної аномалії, яка не містить мікрокомплекси в розплаві. За отриманими результатами для досягнення однорідного розплаву Fe-B-C, що не містить мікронеоднорідної структури у вигляді мікроділянок з ближнім порядком, в якому первинними кристалами була фаза γ -Fe необхідно виконати перегрів більш ніж на 150 K, для фаз Fe₂B та Fe₃(CB) треба виконати перегрів розплаву більш ніж на 200 K.

Робота виконана в межах цільового проекту НАН України «Ресурс» КС063.18 «Розробка

хімічного складу та технологічних рішень для виготовлення залізничних коліс різного призначення та їх ремонтпридатності».

Філоненко Н.Ю. – к.ф.-м.н., доцент кафедри медико-біологічної фізики і інформатики, старший науковий співробітник відділу проблем деформаційно-термічної обробки конструкційних сталей;
Галдіна О.М. – к.ф.-м.н, старший науковий співробітник кафедри теоретичної фізики;
Бабаченко О.І. – д.т.н, старший науковий співробітник, завідувач відділу проблем деформаційно-термічної обробки конструкційних сталей; директор;
Кононенко Г.А. – к.т.н., старший науковий співробітник відділу проблем деформаційно-термічної обробки конструкційних сталей.

- [1] Fu Hanguang Alloy Nonferrous Metals 9, 113 (2005).
- [2] Zhao Guorong, Li Zhenhua, Liu Meihong, He Zhengyuan, Alloy Hot Working Technology 15, 113 (2011).
- [3] Song Xu, Fu Han, Yang Jun, Transactions of Materials and Heat Treatment 1, 164 (2008).
- [4] Ayako Sudo, Tsuyoshi Nishi, Noriko Shirasu, Masahide Takano and Masaki Kurata, Journal of Nuclear Science and Technology 52(10) (2015) (doi:10.1080/00223131.2015.1016465).
- [5] Xiangyi Ren, Hanguang Fu, Jiandong Xing, Yongwei Yang, Shuli Tang, Journal of Materials Research 32(16), 3078 (2017) (doi: 10.1557/jmr.2017.304).
- [6] P. Sang, H.Fu, Y.Qu, C. Wang, Y. Lei, Materials Science & Engineering Technology 46(9), 962 (2015) (doi: 10.1002/mawe.201500397).
- [7] Zhifu Huang; Jiandong Xing; Shengqiang Ma; Yimin Gao; Ming Zheng; Liqiu Sun, Engineering Materials 732, 59 (2017) (doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.732.59).
- [8] И.М. Спиридонова, С.Б. Пиляева, Е.В. Суховая, Е.В. Зиньковский, Вісник дніпропетровського університету Фізика. Радіоелектроніка 8, 32 (2002).
- [9] Eberhard Schürmann, Clausthal, und Shao-Xiong Li, Jilin Jahrgang 121 (1985).
- [10] С.В. Твердохлебова, Вісник Дніпропетров. нац. ун-ту. Сер. Фізика. Радіоелектроніка 14(12/1) 100 (2007).
- [11] H. Ohtani, M. Hasebe, K. Ishida, T. Nishizawa, Calculation Trans. Iron Steel Inst. Jpn. 28 1043 (1988).
- [12] Takafumi Hibino, Teruo Bitoh, Journal of Alloys and Compounds 707, 82 (2017) (doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.060).
- [13] В.В. Сычев, Дифференциальные уравнения термодинамики (Москва, Высшая школа, 1991).
- [14] Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы (Москва: Гостехиздат, 1950).
- [15] О.М. Галдіна, Вестник Днепропетровского университета, серия «Фізика. Радіоелектроніка» 14(12/1), 68 (2007).
- [16] L.A. Zhirifalko, Statistical mechanics of solids (Oxford, University Press, 2000).
- [17] М.П. Школьская, Кристаллография (Москва, Высшая школа, 1984).
- [18] R.A. Roble, 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 (Orton memorial library the OHIO State University 155 S. Oval Drive, 1970).
- [19] 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).
- [20] M. Palumbo, G. Cacciamani, E. Bosco, M. Baricco, Intermetallics 11, 1293 (2003) (doi:10.1016/S0966-9795(03)00171-7).
- [21] Van Rompaey T., K.C. Kumar, P. Wollants, Journal of Alloys and Compounds 334, 173 (2002).
- [22] Takahiro Miki, Kenjiro Tsujita, Shiro Ban-Ya, Mitsutaka Hino, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 30, 449 (2006) (doi:10.1016/j.calphad.2006.07.001).

Structural State and Thermodynamic Stability of Fe-B-C Alloys

¹State Institution "Dnipropetrovsk Medical Academy of Health Ministry of Ukraine", Dnipro, Ukraine natph2016@gmail.com

²Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine, Dnipro, Ukraine, alexandragaldina@gmail.com

³Z.I. Nekrasov Iron and Steel Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, Ukraine, A_Babachenko@i.ua

The studies were performed for the specimens of Fe-B-C alloys with boron content of 0.005–7.0 wt.% and carbon content of 0.4–5.5 wt.%, the rest was iron. From the data of microstructure analysis, X-ray structural and differential thermal analyses, we determined the primary phases formed as a result of crystallization of Fe-B-C system alloys, depending on content of boron and carbon in the alloy.

As a result of the experiment carried out in this work, the phase composition and phase transformations occurring in the alloys are investigated and the liquidus surface is constructed; it is shown that the point with minimum temperature of 1375 K at the liquidus surface is observed at boron content of 2.9 wt.% and carbon content of 1.3 wt. %.

For the first time, considering the contribution of the first degree approximation of high-temperature expansion of thermodynamic potential into the Gibbs energy of Fe-B-C melt, we obtain the surface of thermodynamic stability of Fe-B-C melt, depending on temperature and content of boron and carbon in the alloy. The findings show that in order to obtain the homogeneous Fe-B-C melt, which does not contain micro-inhomogeneous structures in the form of short-range microregions, it is necessary to perform overheating more than to 150 K.

Key words: Fe-B-C system alloys, Fe₂B boride, Fe₃(CB) boron cementite, eutectics, thermodynamic stability of the melt.