

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ФУНКЦІЙ БОРИДУ ЗАЛІЗА

Розглядаються термодинамічні функції бориду заліза Fe_2B та легованого вуглецем бориду заліза $Fe_2(BC)$. Показано, що борид заліза Fe_2B в інтервалі температур 1023...1223 К є термодинамічно стійким.

Рассмотрены термодинамические функции бориды железа Fe_2B и легированного углеродом бориды железа $Fe_2(BC)$. Показано, что борид железа Fe_2B в интервале температур 1023...1223 К имеет термодинамическую устойчивость.

The thermodynamic functions of iron boride and carbon-alloyed one $Fe_2(BC)$ are considered. It is shown that iron boride Fe_2B is quite thermodynamically stable within the temperature range from 1023 to 1223 K.

Відомо [1], що домішки бору впливають на механічні властивості сплавів та сталей, тому дослідження властивостей системи стану Fe-B-C є актуальним і наразі. Бінарна система стану Fe-B вивчена достатньою мірою як експериментально [2], так і в напрямку теоретичних досліджень [3, 4]. У роботах [5, 6] автори наводять результати розрахунку енергії Гіббса фаз боридів Fe_2B і FeB системи Fe-B-C, для чого було використано модель Хіллера і Стеффонсона [7, 8]. Автори роботи [9] вказують на можливість легування вуглецем бориду заліза Fe_2B , внаслідок чого утворюється легований борид заліза $Fe_2(BC)$. В літературі відсутні розрахункові дані про термодинамічні властивості бориду заліза $Fe_2(BC)$.

У зв'язку з цим у даній роботі за підґратковою моделлю Хіллера і Стеффонсона було знайдено енергію Гіббса бориду заліза Fe_2B та легованого бориду $Fe_2(BC)$, а також стійкість даних фаз і ступінь розчинності компонентів у фазі.

Згідно з підґратковою моделлю Хіллера і Стеффонсона, повну енергію Гіббса за стандартних умов можна знайти, використовуючи залежність:

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

де P_i – позначає масив таких комбінацій елементів, при якому кожен з елементів розташований 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_{ij} – енергія взаємодії компонентів (Дж/моль);

G^{mag} – вклад магнітної складової в енергію (Дж/моль).

Позначимо через y_i концентрацію елементів у сплаві, де i – число компонент. Таким чином, в потрійній системі Fe-B-C кількість компонент дорівнює $i = 3$. Для мольних долей даного компонента в сполучі чи сплаві виконується умова:

$$\sum_{i=1}^3 y_i = 1.$$

За підґратковою моделлю Хіллера і Стеффонсона було розраховано енергію Гіббса бориду Fe_2B :

$$G_m = y_{Fe} {}^0G_{Fe} + y_B {}^0G_B + RT(2y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_B \ln y_B) + y_{Fe} y_B L_{Fe:B}.$$

Використовуючи дані з роботи про значення ${}^0G_{Fe}$ [7], $L_{Fe:B}$ [10], у даній роботі отримали наступну залежність енергії Гіббса бориду Fe_2B від температури:

$$G_m = -31000 + 3,37T.$$

Для знаходження хімічного потенціалу бору в бориді Fe_2B використали співвідношення:

$$\mu_B = \frac{\partial G_m}{\partial y_B}.$$

Хімічний потенціал бору дорівнює:

$$\mu_B = {}^0G_B + RT(\ln y_B + 1) + y_{Fe} L_{Fe:B}.$$

У підсумку було отримано наступну залежність зміни значення хімічного потенціалу бору від температури:

$$\mu_B = -37487 + 3,6T.$$

Для визначення величини хімічного потенціалу заліза μ_{Fe} було використане наступне співвідношення:

$$\mu_{Fe} = \frac{\partial G_m}{\partial y_{Fe}}.$$

Хімічний потенціал заліза було знайдено з використанням наступної залежності:

$$\mu_{Fe} = {}^0G_{Fe} + RT(\ln y_{Fe} + 1) + y_B L_{Fe:B}.$$

Хімічний потенціал заліза дорівнює:

$$\mu_{Fe} = -43427 + 2,94T.$$

Для розрахунку хімічного потенціалу бориду заліза Fe_2B було використано співвідношення:

$$\mu_{Fe_2B} = 2\mu_{Fe} + \mu_B.$$

В результаті проведеного розрахунку хімічний потенціал бориду заліза Fe_2B дорівнює:

$$\mu_{Fe_2B} = -49367 + 6,54T.$$

Оскільки борид заліза Fe_2B знаходиться в рівновазі з твердим розчином, то виконується наступна рівність:

$${}^0G_{Fe_2B} - 2RT \ln a_{Fe} - RT \ln a_B = 0.$$

З даної рівності було знайдено добуток активностей бору та заліза в бориді заліза Fe_2B :

$$a_{Fe}^2 a_B = \exp\left(\frac{{}^0G_{Fe_2B}}{RT}\right),$$

звідки:

$$\ln(a_{Fe}^2 a_B) = -\frac{9736,94}{T} + 0,3536T.$$

В даній роботі також було визначено стійкість бориду заліза Fe_2B в інтервалі температур 1023...1223 К. Для визначення стійкості фази в досліджуваному інтервалі температур було знайдено детермінант матриці:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_{Fe}^2} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_{Fe} \partial y_B} \\ \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_B \partial y_{Fe}} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_B^2} \end{vmatrix},$$

де D – детермінант матриці. Якщо виконується умова, що $D \geq 0$, то можна стверджувати, що

борид заліза Fe_2B є термодинамічно стійким в досліджуваному інтервалі температур.

Детермінант матриці дорівнює:

$$D = \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_{Fe}^2} \cdot \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_B^2} - \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial y_{Fe} \partial y_B}\right) \cdot \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial y_B \partial y_{Fe}}\right).$$

Для визначення детермінанта матриці було використано наступну залежність:

$$D = 2 \cdot \frac{(RT)^2}{y_{Fe} y_B} - L_{Fe:B}^2.$$

Детермінант матриці більше нуля – $D \geq 0$, більш того, кожен елемент головної діагоналі матриці більше нуля. Таким чином, можна зробити висновок, що борид заліза в інтервалі температур 1023...1223 К є термодинамічно стійким.

Автори [9] стверджують про можливість легування бориду заліза Fe_2B вуглецем, в результаті чого утворюється легований борид заліза $Fe_2(BC)$. В даній роботі проведено розрахунки енергії Гіббса бориду $Fe_2(BC)$, легованого вуглецем, в залежності від вмісту в ньому бору і вуглецю. Енергію Гіббса фази $Fe_2(B,C)$ розраховували за формулою:

$$G_m = y_{Fe} y_B {}^0G_{Fe:B} + y_{Fe} y_C {}^0G_{Fe:C} + RT(2y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_B \ln y_B + y_C \ln y_C) + y_{Fe} y_B L_{Fe:B} + y_{Fe} y_C L_{Fe:C} + y_{Fe} y_B y_C L_{Fe:B,C}.$$

Для виконання обчислень використовувались дані: $L_{Fe:C}$, ${}^0G_{Fe:C}$, наведені в роботі [6].

В результаті розрахунку було отримано наступну залежність енергії Гіббса фази $Fe_2(BC)$ від температури:

$$G_m^{Fe_2(BC)} = -35365 + 6,54T.$$

Аналіз результатів розрахунку енергії Гіббса легованого вуглецем бориду заліза $Fe_2(BC)$ та бориду заліза Fe_2B показали, що енергія Гіббса легованого бориду заліза $Fe_2(BC)$ має більше чисельне значення, ніж енергія Гіббса бориду заліза Fe_2B . Це свідчить про те, що енергетично вигіднішим є утворення бориду заліза Fe_2B , ніж легованого бориду заліза $Fe_2(BC)$.

Хімічний потенціал атомів бору в легованому бориді $Fe_2(BC)$ було знайдено при використанні наступного співвідношення:

$$\mu_B = \frac{\partial G_m}{\partial y_B} = y_{Fe} {}^0G_{Fe:B} + RT(\ln y_B + 1) + y_{Fe} L_{Fe:B} + y_{Fe} y_C L_{Fe:B,C}.$$

На підставі проведених розрахунків хімічного потенціалу бору в бориді заліза $Fe_2(BC)$, легованого вуглецем, було отримано наступну математичну залежність:

$$\mu_B = -42430 + 1,45T.$$

При порівнянні результатів розрахунку хімічного потенціалу в бориді заліза Fe_2B та в легованому бориді заліза $Fe_2(BC)$ стає очевидним, що хімічний потенціал бору в бориді заліза $Fe_2(BC)$ більший. Отже, при легуванні бориду заліза вуглецем відбувається збільшення хімічного потенціалу бору.

В роботі досліджували також залежність енергії Гіббса від вмісту бору в бориді заліза $Fe_2(BC)$, легованому вуглецем. На рис. 1 надано залежність енергії Гіббса бориду заліза $Fe_2(BC)$ від вмісту бору в даній фазі за результатами розрахунку.

Як видно з рис. 1, в бориді заліза Fe_2B вуглець може замінювати до 20 % ат. бору, утворюючи борид заліза $Fe_2(B_{80}C_{20})$.

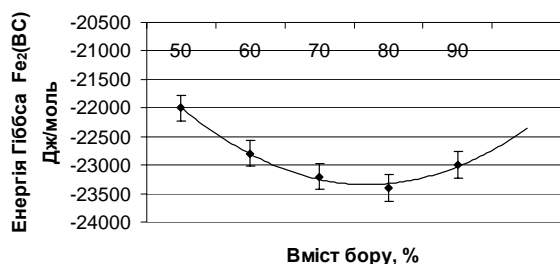


Рис. 1. Залежність енергії Гіббса від вмісту бору в бориді заліза $Fe_2(BC)$

Висновки

1. Аналіз отриманих результатів розрахунку дозволяє зробити висновок про те, що борид заліза Fe_2B є термодинамічно стійким в інтервалі температур 1023...1223 К.
2. Аналіз результатів розрахунку показав, що енергія Гіббса бориду заліза Fe_2B менша за енергію бориду заліза $Fe_2(BC)$, легованого вуглецем, що вказує на те, що більш енергетично вигідним є утворення бориду заліза Fe_2B , ніж легованого бориду заліза $Fe_2(BC)$.
3. Аналіз результатів розрахунку хімічного потенціалу бору в бориді заліза Fe_2B і лего-

ваному бориді заліза $Fe_2(BC)$ показав, що легування бориду заліза вуглецем призводить до збільшення хімічного потенціалу бору. Крім того, результати розрахунку показали, що в бориді заліза Fe_2B вуглець може замінювати до 20 % бору, утворюючи карбоборид заліза $Fe_2(B_{80}C_{20})$.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Лякишев, Н. П. Борсодержащие стали и сплавы [Текст] / Н. П. Лякишев, Ю. Л. Плинер, С. И. Лаппо. – М.: Metallurgiya, 1986. – 191 с.
2. Halemans, B. Thermodynamic reassessment and calculation of the Fe-B phase diagram [Text] / B. Halemans, P. Wollemans, J. R. Roos // Z. Metallk. – 1994. – V. 85, № 10. – S. 676-682.
3. Borlera, V. L. Equilibri allo stato solido nel sistema ferro-boro-carbonio [Text] / V. L. Borlera, G. Pradelli // La metallurgia italiana. – 1967. – N. 11. – P. 907-916.
4. Kaneko, H. Borides and Carbides in the system Fe-B-C [Text] / Hideo Kaneko, Taiji Nishizawa, Akira Chiba // Nippon Kinzoku Gakkaishi (J. Jap. Inst. Metals). – 1966. – V. 30, No. 3. – P. 263-269.
5. Hasebe, M. Thermodynamic Analysis of Ternary Fe-C-B System [Text] / Mitsuhiro Hasebe, Taiji Nishizawa // Nippon Kinzoku Gakkaishi (J. Jap. Inst. Metals). – 1974. – V. 38, No. 1. – P. 46-54.
6. Ohtani, H. Calculation of Fe-C-B [Text] / Hiroshi Ohtani, Mitsuhiro Hasebe, Taiji Nishizawa // Ternary Phase Diagram. Transactions ISIJ. – 1988. – V. 28. – P. 1043-1050.
7. Hillert, M. The regular model for stoichiometric phases dionic melts [Text] / M. Hillert, L. Staffansson // Acta Chemica Scand. – 1970. – V. 24, No. 10. – P. 3618-3626.
8. Sundman, B. Regular solution model for phase with several components and sublattices, suitable for computer applications [Text] / B. Sundman, J. Agren // Phys. Chem. – 1981. – V. 42, No. 4. – P. 297-301.
9. Суховая, Е. В. Закономерности формирования структуры и свойств твердых растворов на основе боридов железа [Текст] / Е. В. Суховая // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія фізика. Радіоелектроніка. Вип. 15. – 2008. – Т. 16, № 2. – С. 106-110.

Надійшла до редколегії 02.06.2010.

Прийнята до друку 21.06.2010.