

Н.Ю. Філоненко

Дослідження термодинамічних функцій фаз, що містять бор системи Fe-B-C

Дніпропетровський національний університет, 49050, м. Дніпропетровськ, вул. Гагаріна, 72

Розглядаються термодинамічні функції бориду заліза Fe₂B, бороцементиту Fe₃(CB) та кубічного борокарбїду Fe₂₃(CB)₆. Показано, що борид заліза Fe₂B, бороцементит Fe₃(CB) та кубічний борокарбїд Fe₂₃(CB)₆ в інтервалі температур 1023-1223 К мають повну стійкість.

Ключові слова: енергія Гіббса, хімічний потенціал, борид заліза Fe₂B, бороцементит Fe₃(CB), кубічний борокарбїд Fe₂₃(CB)₆, стійкість фаз.

Стаття постуїла до редакції 10.09.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Відомо [1], що домішки бору впливають на механічні властивості сплавів та сталей. Тому дослідження властивостей системи стану Fe-B-C є актуальним і наразі. Бінарні системи стану Fe-B, Fe-C вивчені в достатній мірі як експериментально [1, 2], так і теоретично [3, 4]. В роботах [5, 6] автори наводять результати розрахунку енергії Гіббса системи Fe-B-C, застосувавши модель Хіллєрта і Стеффонсона [7,8] фаз боридів Fe₂B і FeB, цементиту Fe₃C та бориду Fe₃B, а також фаз Fe₂₃C₆ і Fe₂₃B₆. Автори роботи [9] вказують, що можливе легування бориду заліза Fe₂B вуглецем. Внаслідок чого утворюється борид заліза Fe₂(BC). В літературі відсутні розрахункові дані про термодинамічні властивості бориду заліза Fe₂(BC).

У зв'язку з цим в даній роботі за підґратковою моделлю Хіллєрта і Стеффонсона було знайдено енергію Гіббса бориду заліза Fe₂B та Fe₂(BC), бороцементиту Fe₃(CB), кубічного борокарбїду Fe₂₃(CB)₆, стійкість даних фаз, міру розчинності компонентів в фазі. Згідно з підґратковою моделлю Хіллєрта і Стеффонсона повну енергію Гіббса можна знайти, використовуючи залежність:

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

Використовуючи дані з роботи про значення ${}^0G_{Fe}$ [7], $L_{Fe:B}$ [10], ми отримали наступну залежність енергії Гіббса бориду Fe₂B від температури:

$$G_m = -31000 + 3,37T \quad (3)$$

Для знаходження хімічного потенціалу бору в

$$G_m = \sum_i P_i(y) {}^0G_i + RT \sum_i y_i \ln y_i + \sum_i \sum_j y_i y_j L_{i,j} + G^{mag} \quad (1)$$

де 0G_i – енергія Гіббса чистих компонент, R – універсальна газова стала (R = 8,31 Дж/моль К), T – температура, $L_{i,j}$ – енергія взаємодії компонент.

Позначимо x_i – концентрацію елементів в сплаві, де i – число компонент. Таким чином, в системі Fe-B-C кількість компонент дорівнює i = 3. Для концентрації компонент виконується умова:

$\sum_{i=1}^3 x_i = 1$. Мольні долі компонент вуглецю та бору знайдемо наступним чином: для вуглецю:

$$y_C = \frac{x_C}{1 - x_C - x_B}, \text{ для бору: } y_B = \frac{x_B}{1 - x_C - x_B}$$

I. Борид заліза Fe₂B

За підґратковою моделлю Хіллєрта і Стеффонсона було розраховано енергію Гіббса бориду Fe₂B:

бориді Fe₂B використаємо співвідношення:

$$\mu_B = \frac{\partial G_m}{\partial y_B} = -37487 + 3,6T \quad (4)$$

Для визначення стійкості фази в інтервалі температур 1023-1223 К було знайдено детермінант матриці:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_{Fe}^2} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_{Fe} \partial y_B} \\ \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_B \partial y_{Fe}} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_B^2} \end{vmatrix}, \quad (5)$$

де D – детермінант матриці. Якщо виконується умова, що $D \geq 0$, борид заліза Fe_2B стійкий в досліджуваному інтервалі температур. Детермінант матриці 5 дорівнює:

$$D = 2 \frac{(RT)^2}{y_{Fe} y_B} - L_{Fe:B}^2 \quad (6)$$

Аналіз отриманих результатів показує, що детермінант матриці 5 більше нуля - $D \geq 0$, більш того, кожен елемент головної діагоналі матриці більше нуля – борид заліза в інтервалі температур 1023-1223K має повну стійкість.

Як відомо [9], можливе легування бориду заліза Fe_2B вуглецем, в результаті чого утворюється борид заліза $Fe_2(BC)$. Розраховували енергію Гіббса фази $Fe_2(B,C)$ за формулою (7):

$$G_m = y_{Fe} y_B {}^0G_{Fe:B} + y_{Fe} y_C {}^0G_{Fe:C} + RT(2 y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_B \ln y_B + y_C \ln y_C) + y_{Fe} y_B L_{Fe:B} + y_{Fe} y_C L_{Fe:C} + y_{Fe} y_B y_C L_{Fe:B,C} \quad (7)$$

Для виконання обчислень використовувались дані: $L_{Fe:C}$, ${}^0G_{Fe:C}$, приведені в роботі[7]. В результаті розрахунку, проведеного в даній роботі по формулі 7, отримали наступну залежність енергії Гіббса фази $Fe_2(BC)$ від температури:

$$G_m^{Fe_2(BC)} = -29365 + 6,54T \quad (8)$$

Аналіз результатів розрахунку енергії Гіббса бориду заліза $Fe_2(BC)$, легованого вуглецем, та бориду заліза Fe_2B показали, що енергія Гіббса бориду заліза $Fe_2(BC)$ має більше чисельне значення, ніж енергія Гіббса бориду заліза Fe_2B . Це свідчить про те, що, енергетично вигідніше утворення бориду заліза Fe_2B , ніж бориду заліза $Fe_2(BC)$. Знайдемо хімічний потенціал атомів бору в бориді $Fe_2(BC)$. На підставі проведених розрахунків хімічного потенціалу бору в бориді заліза $Fe_2(BC)$, легованому вуглецем отримана наступна математична залежність:

$$\mu_B = -25430 + 1,45T \quad (9)$$

При порівнянні результатів розрахунку хімічного потенціалу в бориді заліза Fe_2B (4) і в бориді заліза $Fe_2(BC)$ (10) стає очевидним, що хімічний потенціал бору в бориді заліза $Fe_2(BC)$ більший. На рис. 1 подано залежність енергії Гіббса бориду заліза $Fe_2(BC)$ від вмісту бору в даній фазі за результатами

розрахунку по формулі 7.

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

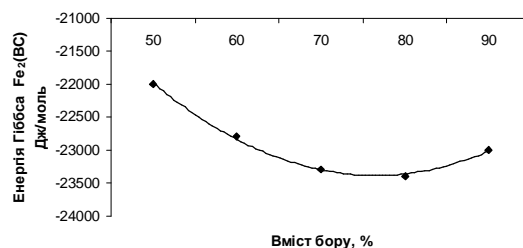


Рис. 1. Залежність енергії Гіббса від вмісту бору в бориді заліза $Fe_2(BC)$.

II. Бороцементит $Fe_3(CB)$

Для обчислення енергії Гіббса бороцементиту $Fe_3(CB)$ було використано співвідношення:

$$G_m^{Fe_3(CB)} = y_{Fe} y_B {}^0G_{Fe:B} + y_{Fe} y_C {}^0G_{Fe:C} + RT(3 y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_B \ln y_B + y_C \ln y_C) + y_{Fe} y_B L_{Fe:B} + y_{Fe} y_C L_{Fe:C} + y_{Fe} y_B y_C L_{Fe:B,C} \quad (10)$$

За результатами розрахунку по формулі 10 отримано наступну залежність енергії Гіббса бороцементиту $Fe_3(CB)$ від температури:

$$G_m^{Fe_3(CB)} = -15395 - 2,56T \quad (11)$$

Знайдемо хімічний потенціал вуглецю та бору в бороцементиті $Fe_3(CB)$.

$$\mu_C = \frac{\partial G_m^{Fe_3(CB)}}{\partial y_C} = y_{Fe} {}^0G_{Fe:C} + RT(\ln y_C + 1) + y_{Fe} L_{Fe:C} + y_{Fe} y_B L_{Fe:BC} = -18630 + 2,3T \quad (12)$$

За результатами розрахунку хімічного потенціалу бору отримали наступну математичну залежність:

$$\mu_B = \frac{\partial G_m^{Fe_3(CB)}}{\partial y_B} = y_{Fe} {}^0G_{Fe:B} + RT(\ln y_B + 1) + y_{Fe} L_{Fe:B} + y_{Fe} y_C L_{Fe:BC} = -23210 + 2,82T \quad (13)$$

Аналіз результатів розрахунку хімічних потенціалів бору і вуглецю в бороцементиті показав,

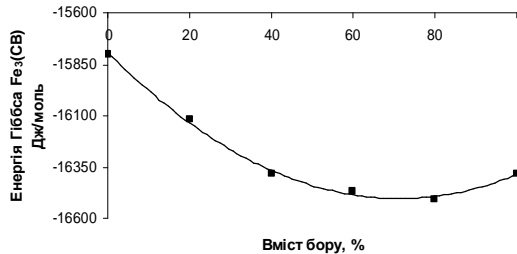


Рис. 2. Залежність енергії Гіббса від вмісту бору в бороцементиті Fe₃(CB).

що хімічний потенціал бору менший за хімічний потенціал вуглецю. Це означає, що вуглець легше заміщується бором в бороцементиті Fe₃(CB). На рис. 2 наведена залежність енергії Гіббса бороцементиту Fe₃(CB) від вмісту бору в цій фазі.

Аналіз результатів розрахунку показав, що бор може заміщати до 80% вуглецю в цементиті, що співпадає з результатами, наведеними в роботі [11]. Щоб визначити стійкість бороцементиту Fe₃(CB) в інтервалі температур 1023-1223 К, було знайдено детермінант матриці:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_{Fe}^2} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_{Fe} \partial y_C} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_{Fe} \partial y_B} \\ \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_C \partial y_{Fe}} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_C^2} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_C \partial y_B} \\ \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_B \partial y_{Fe}} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_B \partial y_C} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_B^2} \end{vmatrix} \quad (14)$$

Детермінант матриці після нескладних перетворень має вигляд:

$$D = \frac{3R^3 T^3}{y_{Fe} y_C y_B} + 2y_{Fe} L_{Fe:C,B} ({}^0G_{Fe:C} + L_{Fe:C} + y_B L_{FeB,C}) ({}^0G_{Fe:B} + L_{Fe:B} + y_C L_{Fe:B,C}) - RT \left(\frac{({}^0G_{Fe:B} + L_{Fe:B} + y_C L_{Fe:B,C})} {y_C} + \frac{({}^0G_{Fe:C} + L_{Fe:C} + y_B L_{FeB,C})} {y_B} + y_{Fe} L_{Fe:B,C}^2 \right) \quad (15)$$

Аналіз результатів розрахунку детермінанта матриці 14 показав, що виконується умова $D \geq 0$, а оскільки елементи головної діагоналі більше нуля, то бороцементит в досліджуваному інтервалі температур має повну стійкість.

III. Кубічний борокарбід Fe₂₃(CB)₆

Для розрахунку енергії Гіббса кубічного борокарбиду Fe₂₃(CB)₆ використовували співвідношення:

$$G_m^{Fe_{23}(CB)_6} = y_{Fe} y_B {}^0G_{Fe:B} + y_{Fe} y_C {}^0G_{Fe:C} + RT(23y_{Fe} \ln y_{Fe} + 6y_B \ln y_B + 6y_C \ln y_C) + y_{Fe} y_B L_{Fe:B} + y_{Fe} y_C L_{Fe:C} + y_{Fe} y_B y_C L_{Fe:B,C} \quad (16)$$

В результаті розрахунку по формулі 16 отримали залежність енергії Гіббса кубічного борокарбиду Fe₂₃(CB)₆ від температури:

$$G_m^{Fe_{23}(CB)_6} = -19276 - 1,05T \quad (17)$$

В результаті обчислення хімічного потенціалу вуглецю в кубічному борокарбіді Fe₂₃(CB)₆ від температури отримали наступну залежність:

$$\mu_C = \frac{\partial G_m^{Fe_{23}(CB)_6}}{\partial y_C} = -27903 + 7,94T \quad (18)$$

По аналогії знайдемо залежність хімічного потенціалу бору від температури в кубічному борокарбіді Fe₂₃(CB)₆.

$$\mu_B = \frac{\partial G_m^{Fe_{23}(CB)_6}}{\partial y_B} = -29000 + 2,7T \quad (19)$$

Аналіз результатів розрахунку хімічного потенціалу вуглецю (18) та бору (19) показав, що хімічний потенціал бору менший за хімічний потенціал вуглецю. Бор може заміщати вуглець майже 60 % в кубічному борокарбіді Fe₂₃(CB)₆, що збігається з експериментальними даними наведеними в роботі [12]. Щоб визначити стійкість кубічного борокарбиду Fe₂₃(CB)₆ в температурному діапазоні 1023-1223 К необхідно знайти детермінант матриці 14. Аналіз результатів розрахунку показав, що виконується умова $D \geq 0$, а, оскільки елементи головної діагоналі більше нуля, то кубічний

борокарбід $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ в досліджуваному інтервалі температур є повністю стійким.

Висновки

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок про те, що борид заліза Fe_2B стійкий у всьому температурному інтервалі 1023 – 1223 К. Результати розрахунку показали, що енергія Гіббса бориду заліза Fe_2B менша за енергію бориду заліза $\text{Fe}_2(\text{BC})$, що вказує на те, що енергетично більш вигідним є утворення бориду заліза Fe_2B , ніж борид заліза – $\text{Fe}_2(\text{BC})$. Більш того, результати розрахунку показали, що в бориді заліза Fe_2B вуглець може заміщати до 20 % бору, утворюючи борид заліза $\text{Fe}_2(\text{B}_{80}\text{C}_{20})$.

Вперше показано, що бороцементит $\text{Fe}_3(\text{CB})$ є повністю стійким в інтервалі температур 1023 – 1223 К. Крім цього, аналіз результатів розрахунку хімічних потенціалів бору і вуглецю в бороцементиті $\text{Fe}_3(\text{CB})$ показав, що хімічний потенціал бору більше, ніж вуглецю. Це означає, що вуглець легше заміщується бором в бороцементиті $\text{Fe}_3(\text{CB})$. Тобто бір може заміщати до 80 % вуглецю в цементиті, що співпадає з результатами робіт інших авторів.

Вперше показано, що кубічний борокарбід $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ має повну стійкість в інтервалі температур 1023 – 1223 К. Аналіз результатів розрахунку показав, що граничний вміст бору в кубічному борокарбиді $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ складає 60 %, що співпадає з експериментальними даними, наведеними в роботі інших авторів.

- [1] Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, С.И. Лаппо, *Борсодержащие стали и сплавы*. Металлургия. М. 191 с. (1986).
- [2] А.П. Гуляев *Металловедение*. Металлургия. М. 541 с. (1986).
- [3] By Hiroshi OHTANI, Mitsuhiro HASEBE, and Taiji NISHIZAWA Calculation of Fe-C, Co-C, and Ni-C Phase Diagram. // *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 24, pp. 857-864 (1984).
- [4] V.Halemans, P. Wollemans, J.R. Roos Thermodynamic reassessment and calculation of the Fe-B phase diagram // *Z Metallkd*, 85(10), pp. 676-682 (1994).
- [5] Mitsuhiro Hasebe and T. Nishizawa Thermodynamic analysis of Ternary Fe-C-B system. // *Nippere Kinzoku Gakkaishi J. Jap. Inst. Metals*, 38(1), pp. 46-54 (1974).
- [6] By Hiroshi OHTANI, Mitsuhiro HASEBE, and Taiji NISHIZAWA Calculation of Fe-C-B // *Ternary Phase Diagram. Transactions ISIJ*. 28, pp. 1043-1050 (1988).
- [7] M. Hillert, L. Staffonsson. The regular model for stoichiometric phases dionic mslts // *Acta Chemica Scand*. 24(10), pp. 3618-3626 (1970).
- [8] B. Sundman, J. Agren. Regular solution model for phase with several components and sublattices, suitable for computer applications // *Phys. Chem.*, 42(4), pp. 297-301 (1981).
- [9] Е.В. Суховая. Закономерности формирования структуры и свойств твердых растворов на основе боридов железа // *Вісник дніпропетровського університету. Серія фізика.Радіоелектроеіка.Випуск*, 15 -16 (2), сс. 106-110 (2008).
- [10] Keita Yoshitomi, Yu Nakama, Hiroshi Ohtani and Mitsuhiro Hasebe Thermodynamic Analysis of the Fe-Nb-B Ternary System // *ISIJ International*, 48(6), pp. 835-844 (2008).
- [11] Р.М. Гринберг, В.В. Корольков. Закаливаетость и прокаливаемость порошковых борсодержащих сталей // *Сталь*, (11), сс. 78-80 (1992).
- [12] V. Lucco Borlera, G. Pradelli Equilibri allo stato solido nel sistema ferro-boro-carbonio // *La metallurgia italiana* 11, pp. 907-91. (1967).

N.Yu. Filonenko

Investigation of Thermodynamic Functions of Phases Containing Boron System Fe-B-C

Dnepropetrovsk National University, 49050, Dnipropetrovsk, Str. Gagarin, 72

The thermodynamic functions of boride and boron phases are considered. It is shown that iron borides Fe_2B , $\text{Fe}_3(\text{CB})$, $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ are quite stable over 1023 to 1223 K temperature range.