

Н.Ю. Філоненко^{1,2}, О.М. Галдіна³, А.В. Коченов¹

Термодинамічні функції бориду Fe₃B

¹ДЗ «Дніпропетровська державна медична академія МОЗ України» 49044, Україна, м. Дніпро, Україна,
e-mail: natph2016@gmail.com, kochenov_artem@yahoo.com

²Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України (ІЧМ НАНУ), 49107, Україна, м. Дніпро, Україна,
e-mail: natph2016@gmail.com

³Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, 72 49010, м. Дніпро, Україна,
e-mail: alexandragaldina@gmail.com

В роботі було досліджено структурні властивості доєвтектичних та заєвтектичних сплавів системи Fe-B в залежності від температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження. Дослідження проводили на сплавах системи Fe-B з вмістом бору 2,0 - 4,5 % (мас.), інше – залізо. Для визначення фізичних властивостей сплавів використовували мікроструктурний та рентгеноструктурний аналізи. В роботі показано, що перегрів розплаву від 150 К вище лінії ліквідусу та наступне швидке охолодження призводить до повного пригнічення процесу утворення первинних кристалів заліза в доєвтектичних сплавах та частково - бориду Fe₂B в заєвтектичних сплавах системи Fe-B.

Вперше показано, що при нагріві доєвтектичних сплавів системи Fe-B вище лінії ліквідусу на 150 К та при швидкості охолодження 10³ К/с відбувається утворення бориду Fe₃B в литому стані, який був присутній в евтектичній колонії.

Вперше з урахуванням внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бориду заліза Fe₃B у бінарному сплаві Fe-B були отримані залежності від температури таких термодинамічних функцій, як енергія Гіббса, хімічні потенціали бору та заліза в бориді Fe₃B, ентропія, ентальпія і теплоємність Ср. Крім того, запропонований метод дав можливість визначити температуру утворення бориду заліза Fe₃B, яка корелює з даними інших авторів.

Ключові слова: розплав, перегрів сплаву вище лінії ліквідусу, сплави системи Fe-B, термодинамічні функції, борид заліза Fe₃B.

Стаття постуила до редакції 23.04.2019; прийнята до друку 15.06.2019.

Вступ

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 при створенні нових композиційних матеріалів, де в якості зміцнюючі фаз використовують бориди [1-2].

Відомо, що у сплавах системи Fe-B при вмісті бору 3,8 % (мас.) відбувається утворення евтектики $L \rightarrow g + Fe_2B$. У доєвтектичних сплавах структура представлена двома складовими – первинними дендритами α -Fe та евтектикою γ -Fe + Fe₂B, а заєвтектичних – Fe₂B та евтектика [1, 3-4]. Утворення бориду Fe₃B у бінарних сплавах Fe-B фіксували в результаті відпаду аморфних плівок [5-7], абразивного зносу плівок тощо [8]. Було виявлено, що борид Fe₃B існує в інтервалі температур від 1423 К до 1523 К та в двох модифікаціях: Fe₃B(о)

орторомбічній високо- та Fe₃B(t) тетрагональній низкотемпературній [9-10].

Дослідження фазового складу та термодинамічних функцій сплавів, що містять бор має теоретичне та практичне значення, тому, що бориди утворюються в широкому концентраційному інтервалі, 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 фізичні властивостями та фазовим складом.

Метою даної роботи було дослідити структурний стан доєвтектичних та заєвтектичних сплавів у системі Fe-B в залежності від температури нагріву та швидкості охолодження, та термодинамічних функцій бориду Fe₃B, їх залежності від температури з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарних сплавів, що відповідають за опис флуктуаційних процесів.

I. Матеріали та методика досліджень

Дослідження проводили на зразках із вмістом бору 2,0 - 4,5 % (мас.), інше – залізо, для отримання яких використовували шихту такого складу: залізо карбонільне (залізо карбонільне ОСЧ (ДСТ 22306-77 з вмістом заліза 99,99 %)), аморфний бор (з вмістом бору 97,5,0 % (мас.)). Для попередження ліквідації сплави виготовляли із заздалегідь ретельно перемішаних і спресованих порошків матеріалів шихти. Виплавку зразків здійснювали в печі Тамана з графітовим нагрівачем в алуудових тиглях в атмосфері аргону з перегрівом 50 – 200 К вище лінії ліквідусу. Потім розплав виливали у мідну клиновидну ливарну форму. Швидкість охолодження складала від 10^2 до 10^4 К/с.

Для визначення хімічного складу сплаву використовували хімічний та спектральний аналіз [11].

Фазовий склад сплавів після охолодження визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM-6490, а також за допомогою оптичного мікроскопу «Неофот-21». Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматизованому $Fe-K_{\alpha}$ випромінюванні.

II. Результати та їх обговорення

Мікроструктура доевтектичного сплаву системи Fe-B з вмістом бору 2,7 % (мас.) після кристалізації від температури до 50 К вищої за температуру ліквідусу (1480 К) при швидкості охолодження 10^2 К/с мала дві структурні складові – первинні дендрити фази α -Fe та евтектику α -Fe + Fe_2B з пластинчастою будовою. Зі збільшенням швидкості охолодження сплаву до 10^4 К/с розміри дендритів α -Fe та їх об'ємна частка значно зменшувались, а ступінь диференціювання евтектичних колоній зростає, що свідчить про зміщення евтектичної точки на діаграмі стану системи Fe-B вліво.

Збільшення перегріву розплаву до 100 К вище лінії ліквідусу та послідовне охолодження призводить до утворення більш дисперсної евтектики та подальшого пригнічення процесу утворення первинних кристалів заліза.

Після нагріву сплаву Fe-B з вмістом бору 2,7 % (wt.) вище лінії ліквідусу на 150 К (1630 К) та наступного охолодження зі швидкістю 10^3 К/с спостерігали окрім фази α -Fe та евтектики α -Fe + Fe_2B , ще одну евтектику, яка мала іншу будову та колір забарвлення, а саме, дисперсну стрижневу морфологію. За результатами рентгеноструктурного аналізу в цій частині клина була виявлена присутність бориду Fe_3B (рис. 1).

Наявність ділянки існування фази Fe_3B на фазовій діаграмі сплавів Fe-B наведена в статті Кана [9-10] та в декількох довідниках приведена діаграма стану сплавів системи Fe-B з наявністю фази Fe_3B на ній [12-13], але відсутня в інших джерелах [2-4]. Це

пов'язане з тим, що фазу Fe_3B виявили лише після відпалу аморфних плівок, високотемпературного синтезу або механічної обробки [5-6], а не в литому стані.

Аналіз отриманих результатів дозволяє висунути припущення, що перегрів сплавів на температуру вище 150 К від лінії ліквідусу та при швидкості охолодження 10^4 К/с дозволив вперше зафіксувати борид Fe_3B в литому стані, який був присутній в евтектичній колонії.

Аналогічні результати отримані при дослідженні впливу температури нагріву заевтектичного сплаву вище лінії ліквідусу та наступного охолодження з різними швидкостями. Для заевтектичних сплавів з вмістом бору 3,9 - 4,5 % (мас.), які були нагріті до температури на 50 К вище температури лінії ліквідусу спостерігали зменшення розмірів та збільшення об'ємної частки первинних кристалів фази Fe_2B . Евтектика наслідує форму первинних кристалів Fe_2B та має пластинчасту, стільникову та стрижневу морфологію.

В результаті охолодження зі швидкостями 10^2 та 10^3 К/с відбувається значне зменшення об'ємної частки первинних кристалів бориду Fe_2B в порівнянні зі зразками, які були нагріті на меншу температуру, а при перегріві на 150 К відбулося пригнічення процесу утворення кристалів фази Fe_2B . Евтектика має більш однорідну будову, а саме, стрижневу та частково пластинчасту.

Одним із важливих факторів впливу на утворення фази та фазові перетворення є термодинамічні функції фази. Отримання на підставі експериментальних досліджень значень термодинамічних функцій бориду Fe_3B пов'язане з певними труднощами. Проведене в даній роботі врахування у вільній енергії Гіббса внесків, що відповідають за флуктуаційні процеси, дало змогу теоретично визначити термодинамічні функції бориду Fe_3B .

2.1. Енергія Гіббса бориду заліза Fe_3B .

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 сполучі чи сплаві

виконується умова $\sum_{i=1}^2 y_i = 1$.

У потенціалах більшості існуючих моделей не враховано внесок наближення першого ступеню високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву. Як відомо з теорії бінарних сплавів, статистична сума такої системи не може бути обчислена точно, але згідно з методом Кірвуда може бути записана у вигляді нескінченного ряду за степенями $1/T$. За методом Кірвуда [14-15] перший член розкладу має вид:

$$\Delta E = - \frac{L_{Fe;B}^2 y_{Fe}^2 y_B^2}{2ZRT}$$

де Z – координаційне число, яке для бориду Fe_3B дорівнює $Z = 9$ [16].

Таким чином, енергію Гіббса з урахуванням

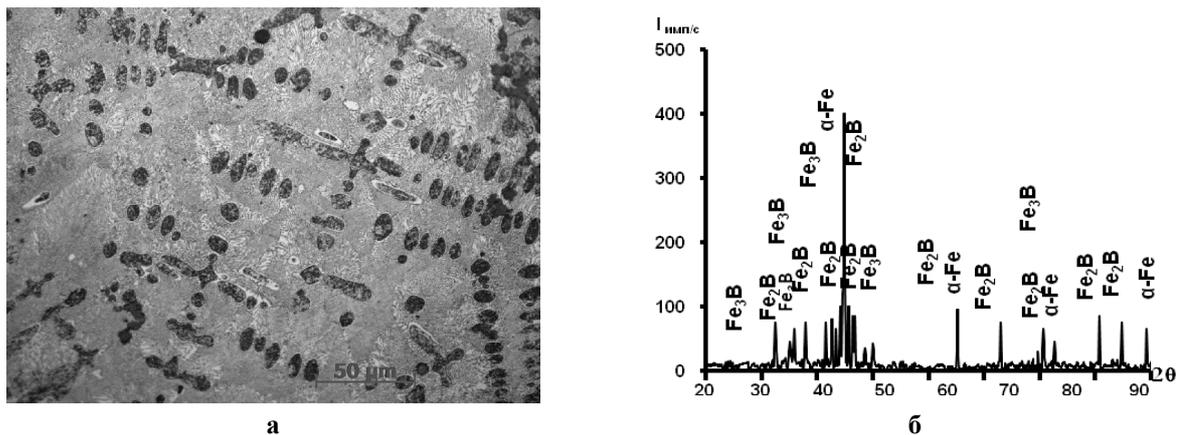


Рис. 1. Мікроструктура (а) та дифрактограма (б) сплаву з вмістом бору 2,7 % (мас.) після нагріву до температури 1753 К та охолодження зі швидкістю 10⁴ К/с.

першого ступеня наближення для бориду заліза Fe₃B визначимо як:

$$G_m^{Fe_3B} = y_{Fe} {}^0G_{Fe} + y_B {}^0G_B + RT(3y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_B \ln y_B) + y_{Fe}y_B L_{Fe:B} - \frac{L_{Fe:B}^2 y_{Fe}^2 y_B^2}{2ZRT} \quad (1)$$

За результатами розрахунку було отримано наступне співвідношення:

$$G_m^{Fe_3B} = -35512 + 5,25T - 10^5 T^{-1}.$$

За результатами, наведеними у роботі [17] теплота утворення фази 22796,4 Дж/моль, а в даній роботі -27592,4 Дж/моль

Таким чином, отримана залежність енергії Гіббса фази Fe₃B від температури дозволяє визначити її значення в високотемпературній області, а також енергію Гіббса утворення цієї фази з рідини.

2.2. Хімічний потенціал заліза та бору в бориді Fe₃B.

Хімічний потенціал бору в бориді було розраховано із застосуванням співвідношення:

$$m_B = \left(\frac{\partial G_m^{Fe_3B}}{\partial y_B} \right)_T = {}^0G_B + RT(\ln y_B + 1) + y_{Fe} L_{Fe:B} - \frac{L_{Fe:B}^2}{ZRT} y_{Fe}^2 y_B$$

Він має таку залежність від температури:

$$m_B = -27834 + 4,1T + 2 \cdot 10^4 T^{-1}.$$

Хімічний потенціал заліза в бориді Fe₃B розраховували за наступною формулою:

$$m_{Fe} = -21563 + 2,4T + 6 \cdot 10^6 T^{-1}.$$

Як відомо з роботи [18], для визначення температури утворення фази Fe₃B необхідно знайти

розв'язок рівняння: $\frac{\partial m}{\partial y} = 0$.

Хімічні потенціали бору та заліза в бориді мають мінімальні значення, які відповідають найбільш стабільному стану цієї фази:

$$\frac{\partial m_B}{\partial y_B} = \left(\frac{\partial^2 G_m^{Fe_3B}}{\partial y_B^2} \right)_T = \frac{RT}{y_B} - \frac{L_{Fe:B}^2 y_{Fe}^2}{ZRT} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_m^{Fe_3B}}{\partial y_{Fe}^2} \right)_T = \frac{3RT}{y_{Fe}} - \frac{L_{Fe:B}^2 y_{Fe}}{ZRT} = 0 \quad (2)$$

Розв'язок рівнянь (2) дозволив знайти температуру утворення бориду Fe₃B – T = 1465,6K, що корелює з результатами, наведеними у роботах [9-10, 19-20].

2.3. Ентропія, ентальпія та теплоємність C_p бориду Fe₃B.

Однією з важливих термодинамічних характеристик фази є ентропія. Ентропію фази Fe₃B визначили за формулою:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -R(3y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_B \ln y_B) - \frac{L_{Fe:B}^2}{2ZRT^2} y_{Fe}^2 y_B^2$$

За результатами розрахунку ентропія бориду при температурі утворення дорівнює 2,13 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, що збігається з результатами робіт [20-21].

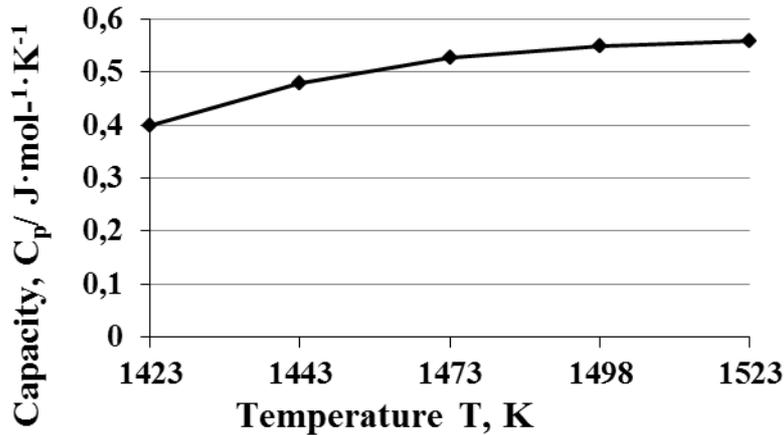


Рис. 2. Залежність теплоємності C_p від температури бориду Fe_3B

Врахування внеску першого ступеню наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу до енергії Гіббса дозволило визначити ентальпію бориду. Для обчислення ентальпії фази Fe_3B використаємо співвідношення [18]: $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$.

Залежність ентальпії від температури для даної фази має вигляд:

$$H = -32527 + 0,5T + 10^5 T^{-1}.$$

Ентальпія, при температурі утворення бориду дорівнює $-27673,6$ Дж/моль, а за результатами оприлюдненими в роботі [22] $-22796,4$ Дж/моль, а в роботі [23] -1800 Дж·г⁻¹·ат.⁻¹.

Таким чином, результати, отримані в даній роботі числові значення ентальпії бориду Fe_3B , узгоджуються з результатами інших авторів.

Для фази Fe_3B було визначено теплоємність із застосуванням співвідношення

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

Аналіз отриманих результатів дає змогу зробити висновок про те, що врахування внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву Fe-B дає можливість виконати розрахунки таких термодинамічних величин бориду заліза Fe_3B , як ентропія, ентальпія, теплоємність, та визначити їх залежність від температури. Крім того, це дає змогу найбільш повно з термодинамічної точки зору надати опис бориду з урахуванням флуктуаційних процесів.

Висновки

В роботі показано, що перегрів розплаву від 150 К вище лінії ліквідусу та наступне швидке охолодження призводить до повного пригнічення процесу утворення первинних кристалів заліза в доєвтектичних сплавах та частково - бориду Fe_2B в заєвтектичних сплавах системи Fe-B.

Експериментально встановлено, що при перегріві

доевтектичних сплавів Fe-B на 150 К вище від лінії ліквідусу та при швидкості охолодження 10^3 К/с відбувається утворення бориду Fe_3B в литому стані, який був присутній в евтектичній колонії.

Слід зазначити, що термодинамічні функції фаз дають змогу прогнозувати фізичні та хімічні властивості сплавів за змінних зовнішніх умов, таких як температура, тиск тощо. Відомі методи розрахунку термодинамічних функцій фаз можуть бути використані тільки за рівноважних умов і не враховують флуктуаційні процеси. Тому, в роботі вперше з урахуванням внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бориду заліза Fe_3B у бінарному сплаві Fe-B були отримані залежності від температури таких термодинамічних функцій, як енергія Гіббса, хімічні потенціали бору та заліза в бориді Fe_3B , ентропія, ентальпія і теплоємність C_p . Крім того, запропонований метод дав можливість визначити температуру утворення бориду заліза Fe_3B , яка збігається з даними інших авторів.

Переваги застосованого методу полягають у тому, що його можна використовувати для розрахунку термодинамічних функцій фаз будь-яких систем, у яких необхідно враховувати флуктуаційні процеси.

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., провідний науковий співробітник кафедри теоретичної фізики;

Коченов А.В. - к.б.н., викладач кафедри медико-біологічної фізики і інформатики.

- [1] Г.В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, Бориды (Атомиздат., Москва, 1999).
- [2] Н. П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, С.И Лаппо, Борсодержащие стали и сплавы (Металлургия, Москва, 1986).
- [3] Н. Okamoto Journal of Phase Equilibria and Diffusion 25(3), 297 (2004) (doi: 10.1007/s11669-004-0128-3).
- [4]. О.А. Банных, М.Е. Дрица Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник : (Металлургия, Москва, 1986).
- [5]. M. Matsuura Solid State Communications 30, 231 (1979) (doi:10.1016/0038-1098(79)90341-7).
- [6]. Toshio Nakajima, Eiji Kita, Hiromitsu Ino Journal of Materials Science 23(4), 1279 (1988) .
- [7]. Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, ФТТ 10(3), 47 (1988).
- [8]. Л.Г. Коршунов, В.А. Шабашов, А.В. Литвинов, Н.Л. Черненко, Физика металлов и металловедение. 109, 551 (2010) .
- [9]. Yunus Khan, Eckart Kneller, Michael Sostarich Z. Metallkunde Bd 72(8), 553 (1981).
- [10]. Yunus Khan, Eckart Kneller, Michael Sostarich Z. Metallkunde Bd 73(10), 624 (1982).
- [11]. С.В. Твердохлебова Вісник Дніпропетров. нац. ун-ту. Сер. Фізика. Радіоелектроніка, 14(12/1) 100 (2007).
- [12]. Ю.Б. Кузьма, Н.Ф. Чабан, Двойные и тройные системы, содержащие бор. Справочник (Металлургия, Москва, 1990).
- [13]. Н.П. Лякишев Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. (Государственное издательство Физико-математической литературы, Москва, 1959).
- [14]. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов (Госуд. изд-во технико-теорит. лит, Москва, 1956).
- [15]. Л. Жирифалько, Статистическая физика твердого тела (Мир, Москва, 1975).
- [16]. Ю.Б. Кузьма, Кристаллохимия боридов (Вища школа, 1983).
- [17]. Arthur Bialon The Iron-Boron System: Ordered Structures and Point Defects Dissertation Bochum 2013 pp. 200.
- [18] И. П. Базаров, Термодинамика (Высшая школа, Москва, 1991).
- [19]. M. Palumbo, G. Sacciamani, E. Bosco, M. Baricco., Intermetallics 11, 1293 (2003) (doi:10.1016/S0966-9795(03)00171-7).
- [20]. Yang Chang, Yang Gen, Lu Yi, Chen Yu, Zhou Yao, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 16, 39 (2006) (doi:10.1016/S1003-6326(06)60007-1).
- [21]. L. Battezzati, C. Antonione, M. Baricco, J Alloys Comp 247, 164 (1997).
- [22]. M. Mihalkovič and M. Widom, Physical Review B 70(14), 144107 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.144107
- [23]. M. T. Clavagera-mora, M. D. Baro, S. Surinach, N. Clavaguera Colloque de physique C4. 51(15), 49 (1990).

N.Yu. Filonenko^{1,2}, O. M. Galdina³, A.V. Kochenov¹

Thermodynamic Functions of Fe₃B Borides

¹State Institution “Dnipropetrovsk Medical Academy of Health Ministry of Ukraine”, Dnipro, 49044, Ukraine, e-mail: natph2016@gmail.com, kochenov_artem@yahoo.com

²Z.I. Nekrasov Iron and Steel Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, 49107, Ukraine, e-mail: natph2016@gmail.com.

³Oles Honchar Dnipropetrovsk national university, Dnipro, 49010, Ukraine, e-mail: alexandragaldina@gmail.com

In this work we study the structural properties of hypoeutectic and hypereutectic Fe-B alloys, depending on the temperature of heating above the liquidus line and the cooling rate. Experiments were carried out for the Fe-B system alloys with boron content of 2.0 - 4.5 % (wt.), the rest is iron. To determine physical properties of the alloys microstructural and X-ray diffraction analysis were used. It is shown that overheating of the molten alloy to 150 K above the liquidus line and aftercooling leads to complete suppression of the formation of primary iron crystals in the hypoeutectic alloys and partially to suppression of Fe₃B formation in the hypereutectic alloys of the Fe-B system.

For the first time it is shown that heating of Fe-B hypoeutectic alloys to 150 K above the liquidus line and cooling with a rate of 10³ K/s lead to formation of Fe₃B boride in as-cast state, which was present in the eutectic colony.

Taking into account the contribution of the first degree approximation of the high-temperature expansion of the thermodynamic potential for Fe₃B iron boride in the binary Fe-B alloy, we obtain for the first time temperature dependences for the thermodynamic functions such as Gibbs energy, chemical potentials of boron and iron in Fe₃B boride, entropy, enthalpy and heat capacity C_p. In addition, the method suggested enables to determine the temperature of the formation of Fe₃B iron boride, which is in agreement with the data of other authors.

Keywords: melting, alloy overheating above the liquidus line, the Fe-B system alloys, thermodynamic functions, Fe₃B iron boride.