

Н.Ю. Філоненко

Дослідження термодинамічних функцій монобориду заліза FeB

ДЗ «Дніпропетровська державна медична академія МОЗ України», 49044, м. Дніпропетровськ,
вул. Дзержинського, 9, Україна, e-mail: natph@mail.ru

Розглянуто такі термодинамічні величини монобориду заліза FeB, як ентропія, ентальпія, теплоємність та їх залежність від температури. Показано, що врахування в моделі Хіллера та Стеффонсона внеску нульового степеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву Fe-B дозволяє найбільш повно описати з термодинамічної точки зору моноборид FeB, що утворюється.

Ключові слова: моноборид заліза FeB, енергія Гіббса, ентропія, ентальпія, теплоємність.

Стаття постуила до редакції 03.07.2014 ; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Через комплекс унікальних властивостей, таких як тугоплавкість, висока твердість, хімічна стійкість в різних агресивних середовищах та ін., сплави системи Fe-B мають велике практичне застосування. Відомо, що в сплавах системи Fe-B при вмісті бору понад 8,86 % (мас.) за температури 1833 K відбувається перитектичне перетворення, внаслідок якого утворюється моноборид заліза FeB [1-2]. Автори робіт [3-4] роблять припущення, що у сплавах системи Fe-B утворюється моноборид заліза FeB, який може існувати у двох модифікаціях: високотемпературній β -FeB та низькотемпературній α -FeB. Відомо, що фази β -FeB та α -FeB відрізняються значенням магнітного моменту [5-6].

Систему Fe-B вивчено як експериментально [1], так і теоретично [7]. В роботах [7-9] автори наводять результати розрахунку енергії Гіббса фаз Fe₂B і FeB, застосувавши модель Хіллера та Стеффонсона [10]. Отримати на підставі експериментальних досліджень значення термодинамічних функцій монобориду FeB має певні труднощі. В літературі відсутні розрахункові дані щодо термодинамічних властивостей монобориду FeB з урахуванням внесків, що відповідають за опис флуктуаційних процесів

Метою даної роботи було дослідити термодинамічні властивості монобориду заліза FeB з урахуванням нульового степеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарних сплавів системи Fe-B.

Для цього в даній роботі за підгратковою моделлю Хіллера та Стеффонсона було знайдено енергію Гіббса монобориду заліза FeB, а також

енергію Гіббса фази FeB з урахуванням коливальної енергії кристалічної ґратки.

Згідно з підгратковою моделлю Хіллера та Стеффонсона повну енергію Гіббса за стандартних умов для рівноважного стану можна знайти, використовуючи залежність

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

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), $L_{i,j}$ – енергія взаємодії компонентів (Дж/моль), G^{mag} – внесок магнітної складової в енергію (Дж/моль).

Позначимо концентрацію елементів в сплаві як y_i , де i – число компонент. Таким чином, в системі Fe-B кількість компонент дорівнює $i = 2$. Для мольних часток даного компоненту в сполучі чи сплаві виконується умова $\sum_{i=1}^2 y_i = 1$.

I. Енергія Гіббса монобориду заліза FeB

За підгратковою моделлю Хіллера та Стеффонсона було розраховано енергію Гіббса монобориду FeB:

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

Використовуючи дані для $L_{Fe:B}$, ${}^0G_{Fe}$, 0G_B з робіт [11-12], ми отримали наступну залежність енергії Гіббса монобориду FeB від температури:

$$G_m^{FeB} = -41500 + 9,8T. \quad (3)$$

За результатами розрахунків авторів роботи [12] залежність енергії Гіббса монобориду FeB від температури має вигляд $G_{FeB} = -73410 + 6,5\dot{O}$, а згідно з [9] – $G_{FeB} = -34300 + 3,25T$.

Модель Хіллера й Стеффонсона можна застосувати для рівноважного стану. У потенціалах моделі Хіллера й Стеффонсона не враховано внесок нульового степеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву, який необхідно врахувати при знаходженні енергії Гіббса фази, 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 степенями $1/T$. За методом Кірквуда [18, 21] наступний член розвинення має вигляд:

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

де Z – координаційне число, яке для монобориду дорівнює $Z = 4$.

Таким чином, енергію Гіббса з урахуванням нульового степеня наближення для монобориду заліза FeB визначимо як:

$$G_m^{FeB} = y_{Fe} {}^0G_{Fe} + y_B {}^0G_B + RT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_B \ln y_B) + y_{Fe} y_B L_{Fe:B} - \frac{L_{Fe:B}^2 y_{Fe}^2 y_B^2}{2ZRT}, \quad (4)$$

За результатами розрахунку було отримано

Таблиця 1

Значення енергії Гіббса монобориду FeB

G_m^{FeB} , (Дж/моль)	Метод	Джерело
-26819	Теорит.	У даній роботі
-61216	Теорит.	[12]
-28203	Теорит.	[9]

наступне співвідношення:

$$G_m^{FeB} = -41500 + 9,8T - 7 \cdot 10^5 T^{-1}, \quad (5)$$

Як відомо з даних, наведених авторами [1-2], утворення монобориду відбувається за температури

1873 К. У табл. 1 наведені розрахункові дані щодо енергії Гіббса фази FeB за температури 1873 К.

Як видно з табл. 1, отримане значення енергії Гіббса корелює зі значеннями інших авторів.

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

II. Хімічний потенціал заліза та бору в монобориді FeB

Хімічний потенціал бору в монобориді було розраховано із застосуванням співвідношення

$$m_B = \left(\frac{\partial G_m^{FeB}}{\partial y_B} \right)_T = {}^0G_B + RT(\ln y_B + 1) + y_{Fe} L_{Fe:B} - \frac{L_{Fe:B}^2}{ZRT} y_{Fe}^2 y_B, \quad (6)$$

Він має таку залежність від температури:

$$m_B = -31223 + 2,17T + 10^4 T^{-1}, \quad (7)$$

Хімічний потенціал заліза в монобориді FeB розраховували за наступною формулою:

$$m_{Fe} = -29957 + 3,3T + 5 \cdot 10^5 T^{-1}. \quad (8)$$

Якщо порівняти значення хімічних потенціалів бору та заліза в монобориді, можна дійти висновку, що хімічний потенціал бору більший, ніж для заліза.

Це дозволяє зробити припущення, що в монобориді можливе заміщення атомів бору атомами карбону, на що вказують автори робіт [3-4].

Як відомо [17], для визначення температури утворення фази FeB необхідно знайти розв'язок рівняння: $\frac{\partial m}{\partial y} = 0$.

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

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

$$\left(\frac{\partial^2 G_m^{FeB}}{\partial y_{Fe}^2} \right)_T = \frac{RT}{y_{Fe}} - \frac{L^2 y_{Fe}^2}{ZRT} = 0, \quad (9)$$

Розв'язок рівнянь (9) дозволив знайти температуру утворення монобориду FeB – $T = 1873,92$ К.

III. Ентропія, ентальпія та теплоємність C_p монобориду FeB

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

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

Врахування внеску нульового степеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу до енергії Гіббса дозволило визначити ентальпію монобориду. Для обчислення ентальпії фази FeB використаємо співвідношення [17]: $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$.

Залежність ентальпії від температури для даної фази має вигляд: $H = -38852 + 1.2T - 3 \cdot 10^5 T^{-1}$.

Як видно з рис. 1, ентальпія, яка відповідає утворенню монобориду FeB, дорівнює

Таблиця 2
Значення ентальпії монобориду FeB

H, (меВ/атом)	Метод	Джерело
-368,77	Теорет.	У даній роботі
-369	Експер.	[13]
-335	Експер.	[14]
-374	Теорет.	[16]
-368	Теорет.	[15]
-435	Теорет	[20]

$$H_{FeB} = -35519,92 \text{ Дж/моль} = -368,77 \text{ меВ/атом.}$$

У таблиці 2 наведені результати порівняння отриманих у даній роботі значень ентальпії монобориду FeB з результатами експериментальних та розрахункових даних інших авторів.

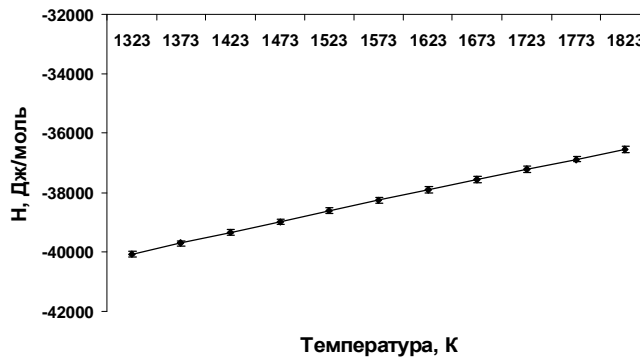


Рис. 1. Залежність ентальпії фази FeB від температури.

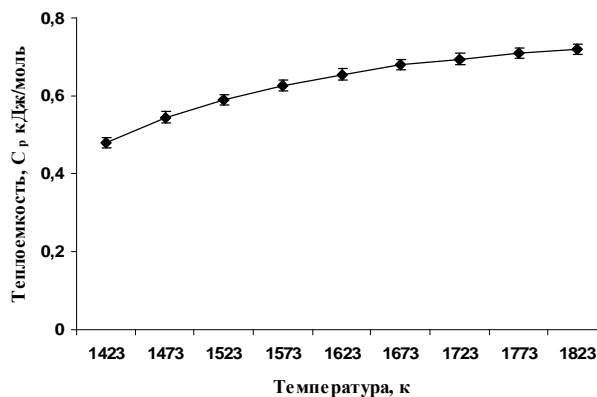


Рис. 2. Залежність теплоємності C_p монобориду FeB від температури.

Таким чином, результати, отримані в даній роботі (табл. 2), узгоджуються з результатами інших авторів [13-16, 20].

Для фази FeB було визначено теплоємність із застосуванням співвідношення

$$C_p = -T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left(-\frac{L_{Fe:B}^2}{4RZT^3} \cdot y_{Fe}^2 y_B^2 \right).$$

Отриманий результат – залежність теплоємності C_p монобориду FeB від температури (рис. 2) – співпадає з результатами, наведеними в роботі [2, 19].

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок про те, що у моделі Хіллера й Стеффонсона врахування внеску нульового степеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву Fe-B дозволяє виконати розрахунки таких термодинамічних величин монобориду заліза FeB, як: ентропія, ентальпія, теплоємність та їх залежність від температури. Крім того, це дає змогу найбільш

повно з термодинамічної точки зору описати моноборид FeB, що утворюється.

Висновки

Вперше за допомогою моделі Хіллера й Стеффонсона із врахуванням внеску нульового степеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу монобориду заліза FeB бінарного сплаву Fe-B отримані залежності ентропії, ентальпії та теплоємності C_p від температури. Отримані в даній роботі залежності відповідають даним інших авторів.

Вперше розрахунковим методом отримана температура утворення монобориду заліза, яка співпадає з даними, наведеними на діаграмі стану Fe-B.

Філоненко Н.Ю. - викладач кафедри фізики, к.ф.-м.н.

- [1] N.P. Ljakishev, Ju.L. Pliner, S.I. Lappo, Borsoderzhashhie stali i splavy (Metallurgija, Moskva, 1986).
- [2] G.V. Samsonov, T.I. Serebrjakova, V.A. Neronov, Boridy (Atomizdat, Moskva, 1999).
- [3] I.M. Spiridonova, T.V. Sukhovaya, V.P. Balakin, Metallurgia 35(2), 65 (1996).
- [4] E.V. Suhovaja, Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu. Serija «Fizika. Radioelektronika» 15-16(2), 106 (2008).
- [5] G.A. Dorofeev, L.V. Ovechkin, E.P. Elsukov, V.A. Barinov, Fizika metallov i metallovedenie 76(4), 107 (1993).
- [6] Steffi Rades, Andreas Kornowski, Horst Weller, Barbara Albert, Chem. Phys. Chem. 12(9), 1756 (2011).
- [7] B. Halemans, P. Wollemans, J.R. Roos, Metallka, 85(10), 676 (1994).
- [8] Mitsuhiro Hasebe and T. Nishizawa, Nippere Kinzoku Gakkaishi, J. Jap. Inst. Metals 38(1), 46 (1974).
- [9] By Hiroshi Ohtani, Mitsuhiro Hasebe and Taiji Nishizawa, Transactions ISIJ 28, 1043 (1988).
- [10] M. Hillert, L. Staffonsson, Acta Chemica Scand. 24(10), 3618 (1970).
- [11] Tatsuya Tokunaga, Hiroshi Ohtani and Mitsuhiro Hasebe, Materials Transactions. 46(6), 1193 (2005).
- [12] Keita Yoshimoti, Yu Nakama, Hiroshi Ohtani and Mitsuhiro Hasebe, ISIJ International. 48(6), 835 (2008).
- [13] O.S. Gorelkin, N.A. Chirkov, O.D. Kolesnik, and A.S. Dubrovin, Russian Journal of Physical Chemistry 46(3), 431 (1972).
- [14] S. Sato and O. J. Kleppa, Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy 13(2), 251 (1982).
- [15] M. Mihalkovic and M. Widom, Physical Review B. 70(14), 144107 (2004).
- [16] M.T. Clavagera-mora, M. D. Baro, S. Surinach, N. Clavaguera, Colloque de physique C4. 51(15), 49 (1990).
- [17] I.P. Bazarov, Termodinamika (Vysshaja shkola, Moskva, 1991).
- [18] L. Zhirifal'ko, Statisticheskaja fizika tverdogo tela (Mir, Moskva, 1975).
- [19] S. Raju, Arun Kumar Rai, B. Jeyaganesh, M. Vijayalakshmi, T. Jayakumar and Baldev Raj, Asian Nuclear Prospects 1 (2012).
- [20] T. Van Rompaey, K.C. Hari Kumar, P. Wollants, Journal of Alloys and Compound 334, 173 (2002).
- [21] M.I. Shahparonov, Vvedenie v molekularnuju teoriju rastvorov (Gosudarstvennoe izdatel'stvo tehniko-teoreticheskoy literatury, Moskva, 1956).

N.Yu. Filonenko

Study of Thermodynamic Functions for Iron Monoboride FeB

Dnipropetrovsk State Medical Academy, Dzerzhinsky str., 9, Dnipropetrovsk, 49044 Ukraine

The thermodynamic quantities for iron monoboride FeB, such as entropy, enthalpy, heat capacity and their temperature dependence, are considered. It is shown, that accounting for contribution to the zeroth-order high-temperature expansion of thermodynamic potential for Fe-B binary alloy enables to describe forming monoboride FeB in more complete way from the viewpoint of thermodynamics.

Keywords: iron monoboride FeB, Gibbs energy, entropy, enthalpy, heat capacity.