
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIORGIO PRADELLI, CARLO GIANOGLIO

Studio sui borocarburi cubici del tipo $(\text{Fe}, \text{Mn})_{23} (\text{C}, \text{B})_6$

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 57 (1974), n.6, p. 655–661.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1974_8_57_6_655_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Studio sui borocarburi cubici del tipo $(\text{Fe}, \text{Mn})_{23}(\text{C}, \text{B})_6$.* Nota di GIORGIO PRADELLI e CARLO GIANOGGIO, presentata (*) dal Corrisp. V. CIRILLI.

SUMMARY. — In the Mn—Fe—B—C system boundary compositions of the τ phase, a cubic borocarbide of the $(\text{Fe}, \text{Mn})_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ type, were established at different temperatures. The variation of the lattice constant with the composition was determined.

In alcune precedenti Memorie abbiamo dato notizia dei risultati preliminari ottenuti nello studio del sistema quaternario Mn—Fe—B—C. In particolare sono stati già definiti gli equilibri allo stato solido che compaiono nei sistemi ternari Fe—B—C [1], Mn—B—C [2] e Fe—Mn—B [3].

Le ricerche sono state successivamente estese al campo che interessa le soluzioni solide quaternarie del tipo $(\text{Fe}, \text{Mn})_{23}(\text{C}, \text{B})_6$: sono stati cioè presi in considerazione gli equilibri esistenti — a diverse temperature — nella zona compresa tra Mn_{23}C_6 e gli ipotetici composti « Mn_{23}B_6 », « Fe_{23}C_6 » e « Fe_{23}B_6 ». La struttura di queste fasi cubiche è del tutto analoga a quella del carburo di cromo Cr_{23}C_6 ($a_0 = 10,638 \text{ \AA}$) [4] e di alcuni carburi complessi di ferro, molibdeno e tungsteno, che si presentano come normali costituenti di molti acciai e vengono usualmente indicati come «fase K».

Campo di esistenza della fase τ nei sistemi Fe—B—C, Mn—Fe—B, Mn—C—B e Mn—Fe—C.

Nel sistema ternario Fe—B—C [1] sono stati definiti i limiti di composizione del borocarburo di ferro alle diverse temperature ed è stato anche accertato che il termine $\text{Fe}_{23}(\text{C}_{0,50}, \text{B}_{0,50})_6$ può esistere fino alla temperatura massima di 965°C , oltre la quale si decompone in borocementite e γ -ferro [5]. Per maggiore chiarezza abbiamo riportato in fig. 1a l'estensione alle diverse temperature della soluzione solida del borocarburo $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, desunta dal lavoro citato.

Dalla sezione isoterma tracciata nel corso dello studio [2] sul sistema Mn—B—C (fig. 1c) risulta che il carburo cubico di manganese (Mn_{23}C_6) può sostituire atomi di carbonio con boro, alla temperatura di 850°C , fino al 69% at.; alla temperatura di 1000°C sono stabili invece tutti i termini della soluzione solida compresi tra i limiti $\text{Mn}_{23}(\text{C}_{0,90}, \text{B}_{0,10})_6$ e $\text{Mn}_{23}(\text{C}_{0,41}, \text{B}_{0,59})_6$. I risultati ottenuti con prove successive per quanto concerne il comportamento di questa fase a temperature superiori sono indicati, insieme a quelli precedenti, nella fig. 1c: si osserva che l'estensione del campo del borocarburo cubico di manganese subisce una regolare contrazione con l'aumento della temperatura.

(*) Nella seduta del 14 dicembre 1974.

Il termine ultimo, che corrisponde alla notazione $Mn_{23}(C_{0,62}B_{0,38})_6$, è stabile fino a $1125^\circ C$, temperatura alla quale si decompone secondo lo schema: $Mn_{23}(C, B)_6 \rightarrow Mn_3(C, B) + \gamma - Mn$.

Nel sistema Fe—Mn—B, come risulta da una nota attualmente in corso di pubblicazione [3], è stata individuata l'esistenza di una fase cubica del tipo $(Mn, Fe)_{23}B_6$, strutturalmente analoga a quella in precedenza indicata. Essa presenta - a $850^\circ C$ - una serie continua di cristalli misti, compresi tra i limiti $(Mn_{0,40}Fe_{0,60})_{23}B_6$ e $(Mn_{0,78}Fe_{0,22})_{23}B_6$. Con l'aumento della temperatura tale estensione si contrae progressivamente nel modo indicato in fig. 1b; il termine stabile alla massima temperatura ($920^\circ C$) corrisponde alla notazione $(Mn_{0,60}, Fe_{0,40})_{23}B_6$.

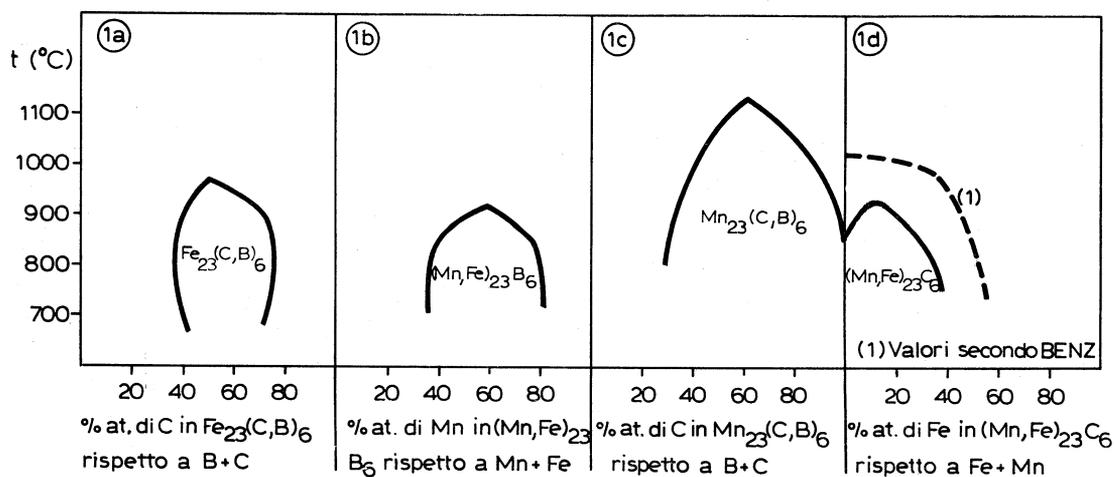


Fig. 1. - Campo di stabilità delle fasi $Fe_{23}(C, B)_6$, $Mn_{23}(C, B)_6$, $(Mn, Fe)_{23}B_6$ e $(Mn, Fe)_{23}C_6$ in funzione della temperatura.

Nel sistema Mn—Fe—C il campo di stabilità del carburo cubico $(Mn, Fe)_{23}C_6$ si estende (a $850^\circ C$) fino alla sostituzione del 31% at. di manganese con atomi di ferro. La fig. 1d mostra il campo di esistenza della soluzione solida $(Mn, Fe)_{23}C_6$ in funzione della temperatura: abbiamo verificato che il carburo cubico di manganese è stabile fino a $970^\circ C$, contrariamente a quanto riportato da Benz e coll. [8], che fissano a $1020^\circ C$ tale temperatura. Anche per quanto concerne l'estensione della soluzione solida il disaccordo è notevole: i nostri valori sperimentali ci hanno portato a concludere che tale estensione è molto ridotta rispetto a quella indicata da Benz (linea a tratteggio di fig. 1d).

MODALITÀ DI ESECUZIONE DELLE ESPERIENZE

Sulla base delle informazioni che sono state acquisite nel corso delle precedenti ricerche sopra citate abbiamo esteso lo studio ai borocarburi cubici di ferro e manganese per definirne il campo di composizione.

Le modalità operative utilizzate sono le stesse già descritte nelle precedenti Memorie [1], [2], [3], [5] alle quali si rimanda per maggiori particolari.

Fin quando è stato possibile si è evitato di preparare i campioni miscelando direttamente gli elementi puri, ricorrendo piuttosto a leghe binarie in precedenza preparate. Il carbonio è stato introdotto sotto forma di lega Fe—C (C = 5,4 % in peso); il boro come lega Fe—B (B = 15,4 % in peso). Inoltre nella preparazione dei campioni che appartengono alla serie $(\text{Fe}, \text{Mn})_{23}\text{B}_6$, si sono utilizzate leghe binarie, sinterizzate a 1000 °C, ottenute miscelando opportunamente polveri degli elementi puri e ricuocendole chiuse sotto vuoto in contenitori di silice.

È stato sottoposto ad indagine tutto il campo del sistema quaternario Fe—Mn—B—C compreso fra i termini Mn_{23}C_6 , « Fe_{23}C_6 », « Mn_{23}B_6 », « Fe_{23}B_6 »: i solidi, portati in condizioni di equilibrio alla temperatura di 850 °C, sono stati in seguito progressivamente riscaldati sino a raggiungere la temperatura di inizio di formazione di liquido. Ad ogni temperatura i campioni sono stati sottoposti ad analisi chimica, röntgenografica e, se il campione lo consentiva, anche micrografica e durometrica.

RISULTATI E DISCUSSIONE SUL CAMPO DI ESISTENZA DELLA FASE τ QUATERNARIA

In fig. 2 sono indicati i campi di estensione della fase τ rispettivamente a 850, 1000, 1100 °C: al fine di avere una visione più sintetica dei risultati, questi sono stati riportati in figura su un diagramma «quasi quaternario»; ciascun punto in esso compreso rappresenta cioè un termine quaternario dei suddetti borocarburi; i rapporti Fe/Mn e B/C si possono facilmente rilevare in base alle indicazioni riportate su ciascun lato del grafico.

Alla temperatura di 850 °C, essendo stabiliti i borocarburi di ferro compresi tra $\text{Fe}_{23}(\text{C}_{0,75}\text{B}_{0,25})_6$ e $\text{Fe}_{23}(\text{C}_{0,40}\text{B}_{0,60})_6$ (punti 1' e 2' in fig.) ed i corrispondenti termini con manganese a uguale rapporto atomico C/B (punti 1 e 2), sono logicamente stabili anche tutti i borocarburi quaternari del tipo $(\text{Mn}, \text{Fe})_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ con il valore della percentuale atomica di B rispetto a (B + C) compreso tra 25 e 60.

Per i termini la cui percentuale di B non rientra nell'intervallo suddetto, l'estensione della soluzione solida, a parità di rapporto B/C e per parziale sostituzione di atomi di manganese con ferro, è limitata e diminuisce in modo progressivo con l'avvicinarsi ai termini ternari $(\text{Mn}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ e $(\text{Mn}, \text{Fe})_{23}\text{B}_6$.

I valori della costante reticolare per alcune serie di termini della soluzione solida quaternaria sono riportati in fig. 3: in particolare sono indicati i valori di a_0 per le seguenti soluzioni solide:

$(\text{Fe}, \text{Mn})_{23}\text{B}_6$ — che si estende tra i limiti $(\text{Fe}_{0,60}\text{Mn}_{0,40})_{23}\text{B}_6$ e $(\text{Fe}_{0,22}\text{Mn}_{0,78})_{23}\text{B}_6$ — linea 1;

$(\text{Fe}, \text{Mn})_{23}(\text{B}_{0,60}\text{C}_{0,40})_6$ — con estensione completa — linea 2;

$(\text{Fe}, \text{Mn})_{23}(\text{B}_{0,25}\text{C}_{0,75})_6$ - con estensione completa - linea 3;

$(\text{Fe}, \text{Mn})_{23}\text{C}_6$ - che si estende dal carburo cubico di manganese fino al termine $(\text{Mn}_{0,69}\text{Fe}_{0,31})_{23}\text{C}_6$ - linea 4.

Come era già stato in precedenza notato in casi analoghi [6], [7] la sostituzione, a parità del rapporto atomico B/C, del ferro con manganese o cromo comporta una variazione di a_0 tale che il suo valore passa attraverso un minimo. Nel caso della sostituzione di atomi di ferro con manganese per tutte le serie esaminate si riscontra il punto di minimo in corrispondenza del rapporto atomico $\text{Fe}/\text{Mn} = 67/33$, valore che si trova in perfetto accordo con quello rilevato per la soluzione solida $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{C}_{0,75}\text{B}_{0,25})_6$ [7].

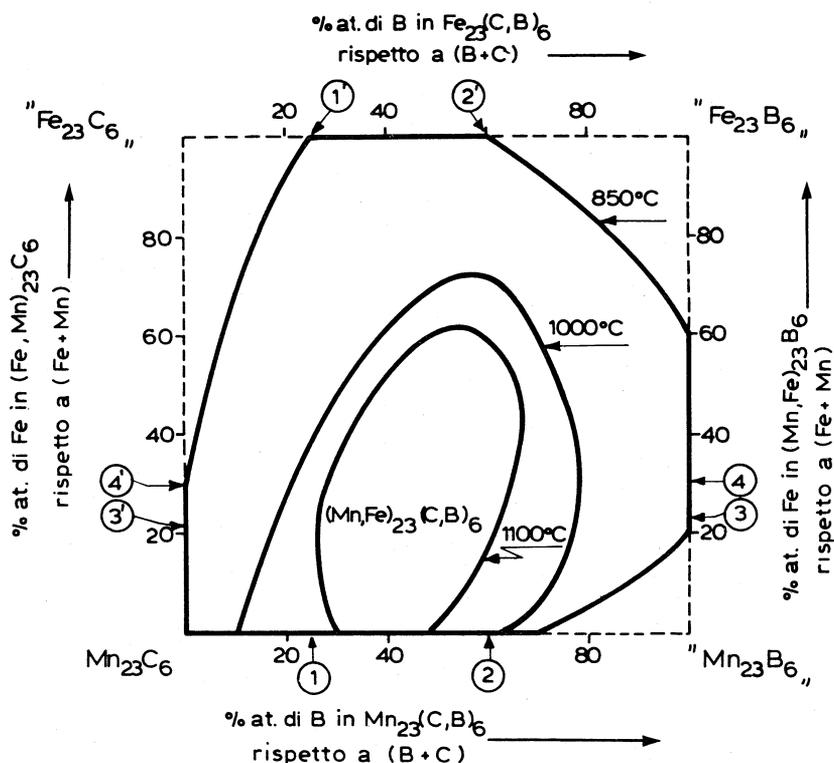


Fig. 2. - Campo di estensione della fase τ quaternaria $(\text{Fe}, \text{Mn})_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ alla temperatura di 850, 1000, 1100 °C.

La sostituzione di atomi di carbonio con boro comporta, a parità del rapporto metallico Mn/Fe , una variazione lineare della costante reticolare.

Alla temperatura di 850 °C si può avere sostituzione totale di atomi di C con B solo per i termini compresi fra i carburi $(\text{Mn}_{0,78}\text{Fe}_{0,22})_{23}\text{C}_6$ e $(\text{Mn}_{0,70}\text{Fe}_{0,30})_{23}\text{C}_6$ (punti 3' e 4' di fig. 2) e i corrispondenti boruri ad uguale rapporto metallico (punti 3 e 4). Al di fuori di questo rapporto Mn/Fe , l'estensione delle soluzioni solide risulta parziale: in fig. 4 sono riportati

i valori di a_0 in funzione del rapporto atomico B/B + C, per tre serie di borocarburi quaternari:

$(\text{Fe}_{0,25} \text{Mn}_{0,75})_{23} (\text{C}, \text{B})_6$ - soluzione solida completa - linea 1;

$(\text{Fe}_{0,50} \text{Mn}_{0,50})_{23} (\text{C}, \text{B})_6$ - con estensione compresa fra i limiti $(\text{Fe}_{0,50} \text{Mn}_{0,50})_{23} (\text{C}_{0,95} \text{B}_{0,05})_6$ e $(\text{Fe}_{0,50} \text{Mn}_{0,50})_{23} \text{B}_6$ - linea 2;

$(\text{Fe}_{0,75} \text{Mn}_{0,25})_{23} (\text{C}, \text{B})_6$ - con estensione compresa fra i limiti $(\text{Fe}_{0,75} \text{Mn}_{0,25})_{23} (\text{C}_{0,87} \text{B}_{0,13})_6$ e $(\text{Fe}_{0,75} \text{Mn}_{0,25})_{23} (\text{C}_{0,10} \text{B}_{0,90})_6$ - linea 3.

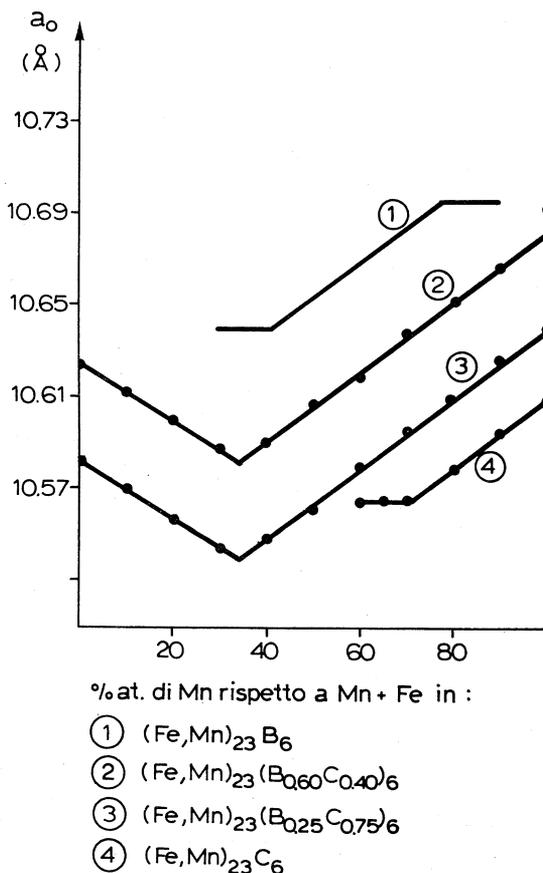


Fig. 3. - Variazione della costante reticolare per alcuni termini delle soluzioni solide $(\text{Fe}, \text{Mn})_{23} \text{B}_6$, $(\text{Fe}, \text{Mn})_{23} (\text{B}_{0,60} \text{C}_{0,40})_6$, $(\text{Fe}, \text{Mn})_{23} (\text{B}_{0,25} \text{C}_{0,75})_6$ e $(\text{Fe}, \text{Mn})_{23} \text{C}_6$ in funzione della composizione.

Il valore di a_0 per i termini delle tre serie indicate cresce regolarmente in funzione del numero di atomi di carbonio sostituiti con boro, come era prevedibile sulla base delle dimensioni atomiche del boro, notoriamente maggiori di quelle del carbonio.

Al crescere della temperatura diminuisce notevolmente l'estensione del campo di stabilità della fase τ quaternaria: a 1000 °C risulta stabile, dei

termini ternari, solo il borocarburo di manganese: sono già decomposti il borocarburo di ferro, il carburo e il boruro cubico di ferro e manganese.

Come è riportato in fig. 1, il borocarburo di manganese esiste fino alla temperatura di 1125 °C. Abbiamo accertato che la fase τ quaternaria non risulta essere stabile oltre tale temperatura. Inoltre i borocarburi quaternari di ferro e manganese non sono stabili a contatto di liquido, ma fondono incongruamente: a seconda del rapporto atomico Mn/Fe la decomposizione può originare sia il borocarburo esagonale $Me_7(C, B)_3$, che il borocarburo rombico $Me_3(C, B)$ ($Me = Mn, Fe$).

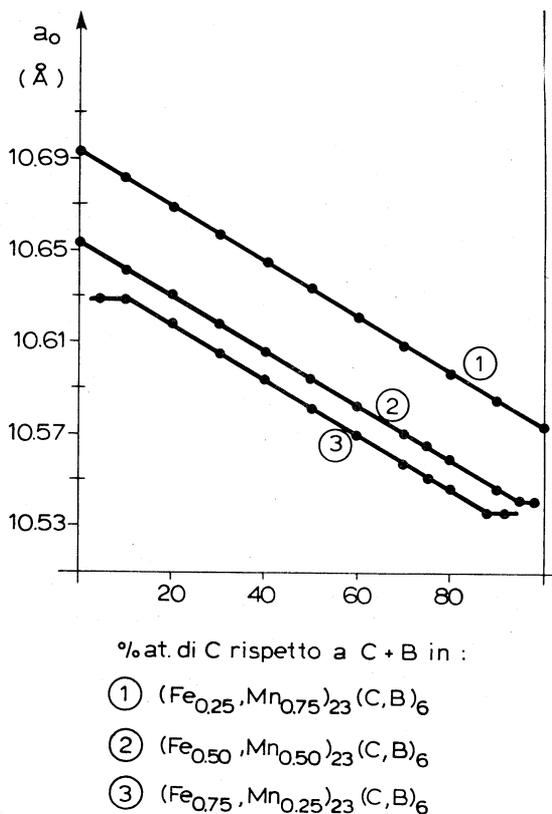
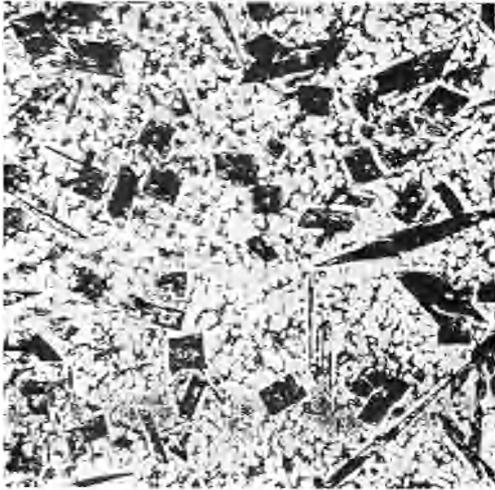


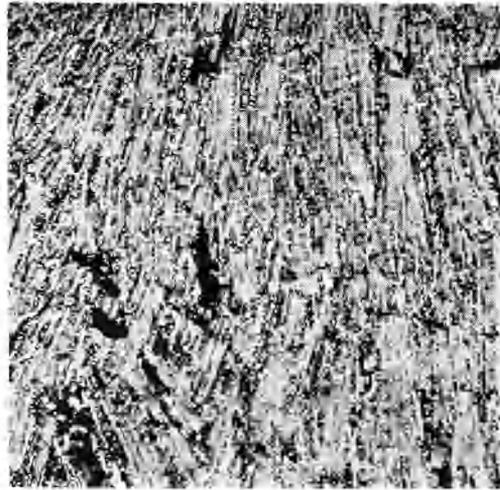
Fig. 4. - Variazione della costante reticolare per alcuni termini delle soluzioni solide $(Fe_{0.25}Mn_{0.75})_{23}(C, B)_6$, $(Fe_{0.50}Mn_{0.50})_{23}(C, B)_6$ e $(Fe_{0.75}Mn_{0.25})_{23}(C, B)_6$ in funzione della composizione.

Per i borocarburi cubici ad alto tenore di manganese e boro la fusione può portare anche alla formazione del boruro tetragonale $(Mn, Fe)_2B$.

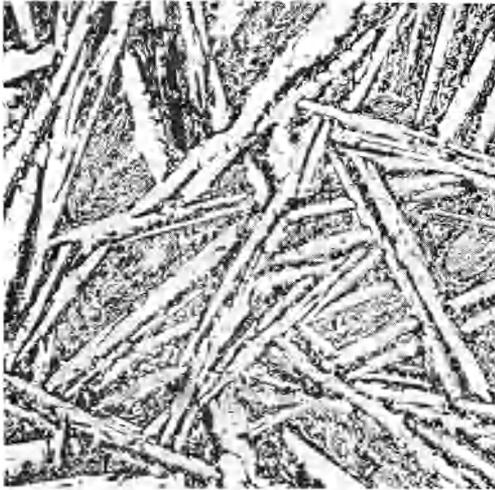
Le leghe che hanno raggiunto la temperatura di inizio di formazione di liquido sono state sottoposte, dopo opportuna tempra, ad esame durometrico e microscopico: riportiamo nelle micrografie 1-6 una documentazione riferentesi alla struttura delle leghe più significative atta a meglio chiarire i rapporti di coesistenza tra le fasi delle quali si è in precedenza discusso rimandando, per brevità, alle didascalie per quanto concerne la relativa interpretazione.



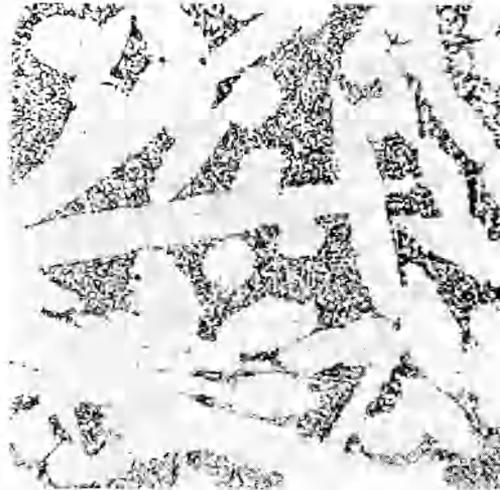
1



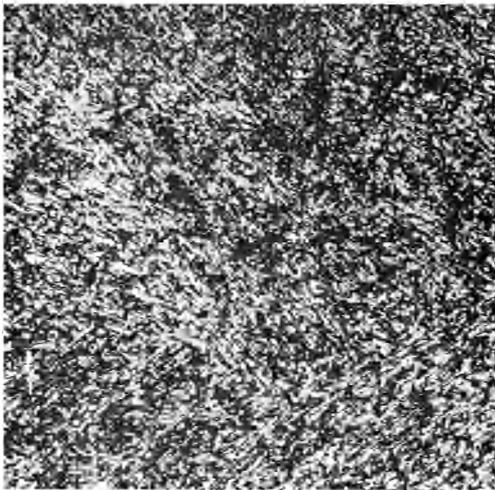
2



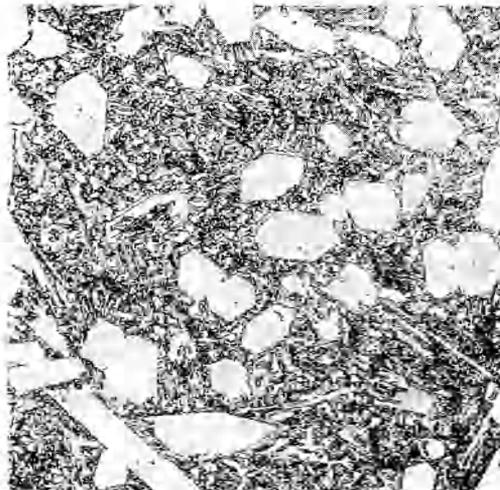
3



4



5



6

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. LUCCO BORLERA e G. PRADELLI (1967) - «Met. Ital.», 59, 907.
[2] M. LUCCO BORLERA e G. PRADELLI (1971) - «Atti Accad. Naz. Lincei, Mem. Cl. Sci. Fis., Mat. Natur.», sez. II, 10 (3), 69.
[3] G. PRADELLI e C. GIANOGLIO - *Equilibri allo stato solido nel sistema Mn-Fe-B*. In corso di pubblicazione.
[4] A. WESTERN (1933) - «Jernkorets Ann.», 117, 501.
[5] M. LUCCO BORLERA e G. PRADELLI (1968) «Met. Ital.», 60, 140.
[6] G. PRADELLI e C. GIANOGLIO - *Sulla fase «τ» del sistema Mn-Fe-B*, «Met. Ital.». In corso di pubblicazione.
[7] M. LUCCO BORLERA e G. PRADELLI (1971) - «Met. Ital.», 63, 109.
[8] R. BENZ, J. F. ELLIOTT e J. CHIPMAN, «Met. Trans.», 4, 1449 (1973).

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

- Micrografia 1. - Campione con rapporto atomico Mn/Fe = 90/10 e B/C = 90/10. Fuso a 1150 °C: cristalli primari di (Mn, Fe)₂B su peritettico. (200 ×).
- Micrografia 2. - Campione con rapporto atomico Mn/Fe = 45/55 e B/C = 60/40. Fuso a 1150 °C: cristalli primari di (Mn, Fe)₃(C, B). (200 ×).
- Micrografia 3. - Campione con rapporto atomico Mn/Fe = 40/60 e B/C = 45/55. Fuso a 1150 °C: cristalli primari di (Mn, Fe)₃(C, B) su peritettico. (300 ×).
- Micrografia 4. - Campione precedente ricotto a 1100 °C per dieci giorni. Cristalli primari di (Fe, Mn)₃(C, B) in decomposizione su peritettico. (500 ×).
- Micrografia 5. - Campione con rapporto atomico Mn/Fe = 90/10 e B/C = 40/60. Fuso a 1150 °C: cristalli finissimi di borocementite di ferro e manganese. (400 ×).
- Micrografia 6. - Campione con rapporto atomico Mn/Fe = 80/20 e B/C = 15/85. Fuso a 1150 °C: cristalli primari di (Mn, Fe)₇(C, B)₃. (200 ×).