
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

GIORGIO PRADELLI, CARLO GIANOGLIO

**Equilibri allo stato solido nel sistema
ferro-manganese-boro**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 58 (1975), n.1, p. 29–36.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1975_8_58_1_29_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. — *Equilibri allo stato solido nel sistema ferro-manganese-boro.* Nota di GIORGIO PRADELLI e CARLO GIANOGLIO, presentata (*) dal Corrisp. V. CIRILLI.

SUMMARY. — Fe—Mn—B ternary system up to a 50% at. boron content was investigated.

In the 850-1150 °C range and for B amounts from 33,3 to 50% at., there exists a large two-phase field, where the terms of two continuous solid solutions $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{B}$ and $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{B}$ are in equilibrium. For lower B contents a cubic iron manganese boride appears, namely the τ phase, whose boundary compositions are $(\text{Mn}_{0,78}, \text{Fe}_{0,22})_{23}\text{B}_6$ and $(\text{Mn}_{0,40}, \text{Fe}_{0,60})_{23}\text{B}_6$ respectively. In the high Mn field the τ phase is in equilibrium with Mn—B system the δ phase and at the opposite limit with γ -(Mn, Fe) and the $(\text{Fe}_{0,78}, \text{Mn}_{0,22})_2\text{B}$ term.

The τ -phase being stable up to 920 °C, at higher temperatures the δ phase is in equilibrium with the β -(Mn, Fe) solid solution.

Da tempo in questo Istituto sono in corso ricerche sistematiche sui boruri e borocarburi di alcuni metalli di transizione [1], [2], [3], [4], in particolare ferro, cromo, manganese.

La completa conoscenza di questi borocarburi presenta notevole interesse sia teorico che pratico e permette di formulare precise considerazioni sulla costituzione e sui trattamenti termici di acciai e leghe speciali, nei quali l'aggiunta di boro va acquistando crescente importanza.

La definizione dei rapporti di coesistenza con altre fasi solide dei borocarburi di ferro e manganese presenta notevole complessità, sia dal punto di vista sperimentale, sia per quanto concerne l'interpretazione dei risultati. Abbiamo pertanto ritenuto opportuno indirizzare in un primo tempo le ricerche sul diagramma ternario Fe—Mn—B, al fine di ottenere risultati che possano essere utilizzati come base per l'esame del diagramma di stato quaternario.

Lo studio del sistema Fe—Mn—B prevede la completa conoscenza dei relativi diagrammi binari; per il sistema manganese-boro i dati della letteratura non permettono però di ottenere un quadro convincente della situazione. Per questo motivo su tale sistema abbiamo effettuato una ricerca preliminare i cui risultati, che qui riassumiamo brevemente, costituiscono l'argomento di una Nota recente [5].

Per quanto concerne invece i sistemi Fe—B e Fe—Mn rimandiamo alla ben nota letteratura sull'argomento.

DIAGRAMMA DI STATO Mn—B

Nel diagramma, come risulta dal grafico di fig. 1 che riportiamo per una migliore visione d'insieme, si osserva che la fase δ (indicata da alcuni studiosi con la formula Mn_4B) ha un campo di composizione che si estende, al di sotto

(*) Nella seduta del 14 dicembre 1974.

di 1050 °C, dal 20 al 33 % at. di boro. Essa presenta cella elementare rombica definita dalle costanti reticolari: $a_0 = 14,53 \text{ \AA}$; $b_0 = 7,293 \text{ \AA}$; $c_0 = 4,209 \text{ \AA}$, che non subiscono variazioni apprezzabili con il modificarsi della composizione.

Al di sopra di 1050 °C il campo di stabilità di questa fase si restringe progressivamente fino alla temperatura di 1124 °C, alla quale si ritrova solo l'ultimo termine (Mn_4B) della soluzione solida.

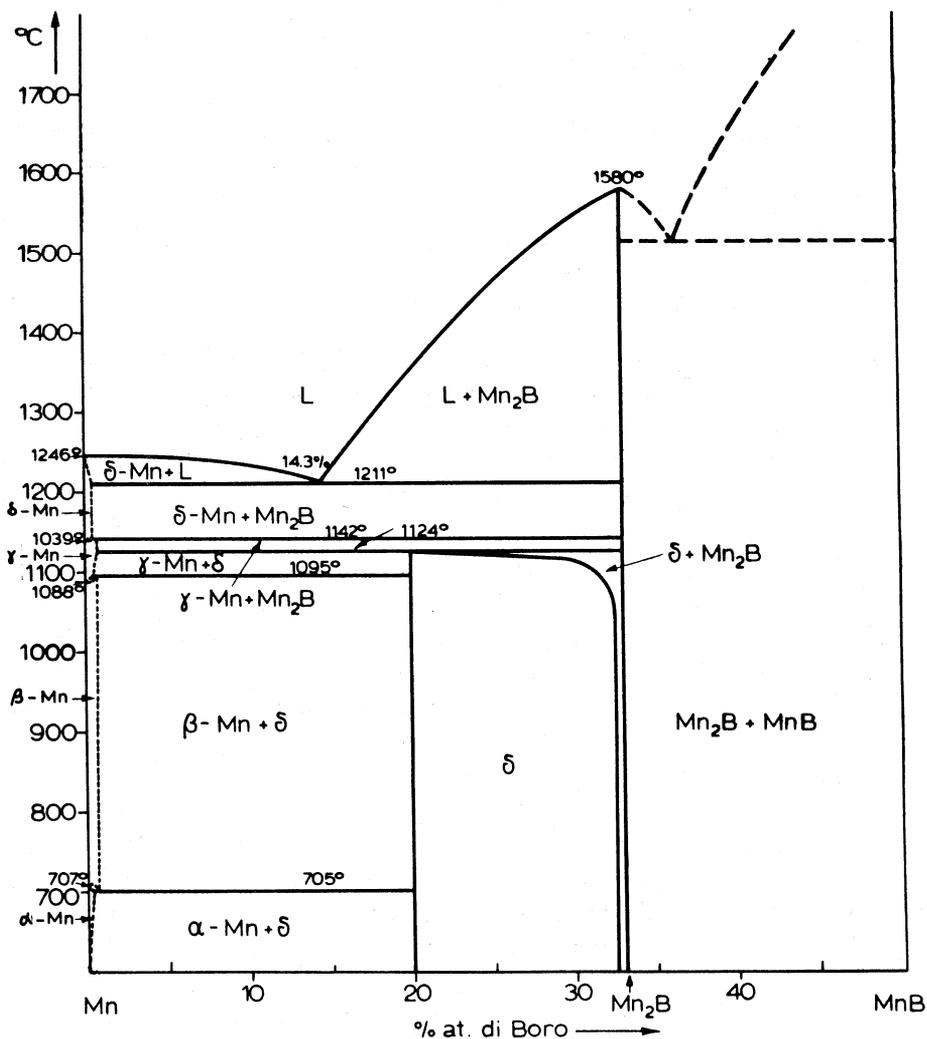


Fig. 1. - Diagramma di stato Mn-B.

Per temperature superiori a 1124 °C esiste un campo bifasico costituito da manganese e Mn_2B stabile fino alla temperatura eutettica di 1211 °C. L'eutettico tra il δ -manganese e il composto Mn_2B corrisponde al 14,3 % at. di boro. Il composto Mn_2B , contenente il 33,3 % at. di boro, presenta cella tetragonale ($a_0 = 5,148 \text{ \AA}$; $c_0 = 4,208 \text{ \AA}$) e fonde congruentemente alla temperatura di 1580 °C.

Il composto MnB è rombico (del tipo FeB) con le seguenti costanti reticolari [9]: $a_0 = 5,560 \text{ \AA}$; $b_0 = 2,977 \text{ \AA}$; $c_0 = 4,145 \text{ \AA}$. Secondo Markovskii e coll. [10] fonde incongruentemente a $1890 \text{ }^\circ\text{C}$.

DIAGRAMMA DI STATO Fe—Mn—B

In un lavoro piuttosto recente [6] Kuzma e coll. hanno definito le condizioni di equilibrio tra le varie fasi che compaiono nel sistema Fe—Mn—B alla temperatura di $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Dalla sezione isotermica (che riportiamo in fig. 2) risulta confermata l'esistenza di due tratti completi di soluzioni solide del tipo $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{B}$ e $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{B}$, già precedentemente indicate da altri studiosi [7], [8], ed il relativo campo bifasico tra esse compreso.

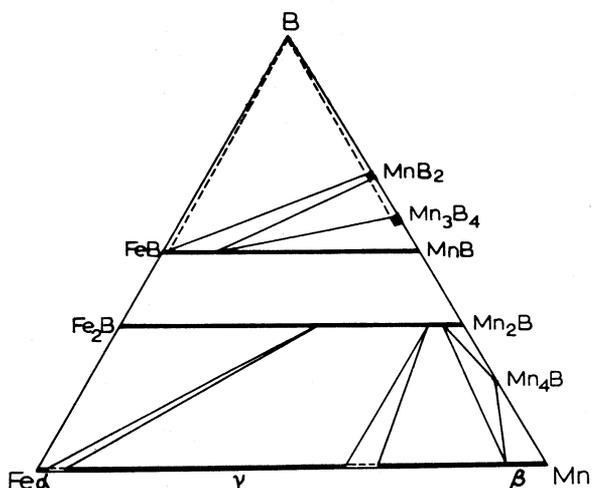


Fig. 2. - Sezione isotermica a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ del diagramma di stato Mn—Fe—B secondo Kuzma e coll.

Nella zona del diagramma con quantitativi di boro inferiori al 33 % at., nella quale non è stato individuato alcun composto ternario, risulta essere presente il «composto Mn_4B » il quale si trova in equilibrio con la soluzione solida $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{B}$ e con la soluzione solida di Fe in $\beta\text{-Mn}$.

Abbiamo però già precisato, come risulta da nostre ricerche precedentemente condotte sul sistema Mn—B, che il «composto Mn_4B » è in realtà una soluzione solida che si estende dal 20 al 33 % at. di B; inoltre prima di intraprendere lo studio completo degli equilibri che compaiono nel sistema Mn—Fe—B avevamo condotto una indagine circostanziata [11] sull'esistenza del boruro cubico di ferro e manganese corrispondente alla notazione $(\text{Fe}, \text{Mn})_{23}\text{B}_6$, indicato come fase τ . I risultati di questa ricerca hanno permesso di constatare, tra l'altro, che la fase τ alla temperatura di $850 \text{ }^\circ\text{C}$ si estende tra i termini $(\text{Mn}_{0,40} \text{Fe}_{0,60})_{23}\text{B}_6$ e $(\text{Mn}_{0,78} \text{Fe}_{0,22})_{23}\text{B}_6$, ai quali competono rispettivamente i seguenti valori della costante reticolare: $10,640 \text{ \AA}$ e $10,697 \text{ \AA}$.

Il campo di composizione della fase τ si restringe progressivamente al crescere della temperatura: a 920 °C l'ultimo termine stabile corrisponde alla notazione $(\text{Mn}_{0,60}\text{Fe}_{0,40})_{23}\text{B}_6$.

Sulla base di queste nuove informazioni la sezione del diagramma fornita da Kuzma e coll. non è evidentemente accettabile, in particolare per la zona del sistema con tenori di boro fino al 33,3 % at.; di conseguenza abbiamo ritenuto utile intraprendere uno studio sistematico di questo sistema, a diverse temperature, al fine di definirne con maggiore esattezza le condizioni di equilibrio. Nelle isoterme tracciate abbiamo riportato anche la zona del diagramma compresa fra il 33,3 e il 50 % at. di B, confermando l'esistenza del campo bifasico $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{B} + (\text{Mn}, \text{Fe})\text{B}$.

PARTE SPERIMENTALE

Le modalità operative seguite per la preparazione delle leghe Mn—Fe—B sono già state descritte nelle nostre note in precedenza citate, alle quali si rimanda per maggiori informazioni.

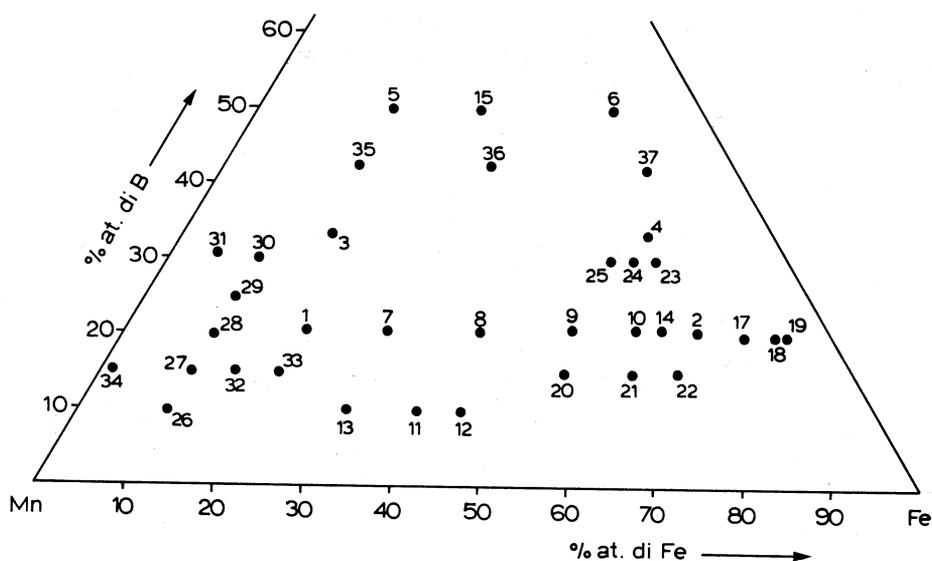


Fig. 3. - Posizione nel diagramma ternario dei campioni Fe—Mn—B esaminati.

In particolare sembra tuttavia opportuno ripetere che è stato possibile ottenere i vari termini della soluzione solida cubica del tipo $(\text{Mn}, \text{Fe})_{23}\text{B}_6$ solo per reazione allo stato solido (alla temperatura di 850 °C, sotto vuoto e con tempi in ogni caso molto lunghi) di miscele di Fe e di leghe Fe—B, in precedenza preparate per cottura a 1000 °C.

Tutti i campioni sono stati sottoposti a controllo analitico, indispensabile in relazione a possibile eliminazione di manganese per distillazione.

La serie di solidi ottenuta per fusione e successiva tempra veniva sottoposta, oltre che all'esame röntgenografico, anche a quello microscopico

durometrico: i campioni così preparati erano successivamente sottoposti a prolungato riscaldamento.

In Tabella I sono riportate le composizioni dei vari provini ottenuti sia per fusione che per reazione allo stato solido: tali composizioni sono indicate graficamente, per maggiore evidenza, nel diagramma di fig. 3. Nella medesima Tabella sono anche riassunti i risultati qualitativi dell'analisi röntgenografica effettuata su campioni ricotti dopo che si erano raggiunte le condizioni di equilibrio alle temperature corrispondenti alle sezioni indicate.

I risultati complessivi sono riportati nelle figg. 4 e 5 che mostrano le sezioni isotermitiche del sistema ternario Mn—Fe—B alle temperature di 850 e 1000 °C.

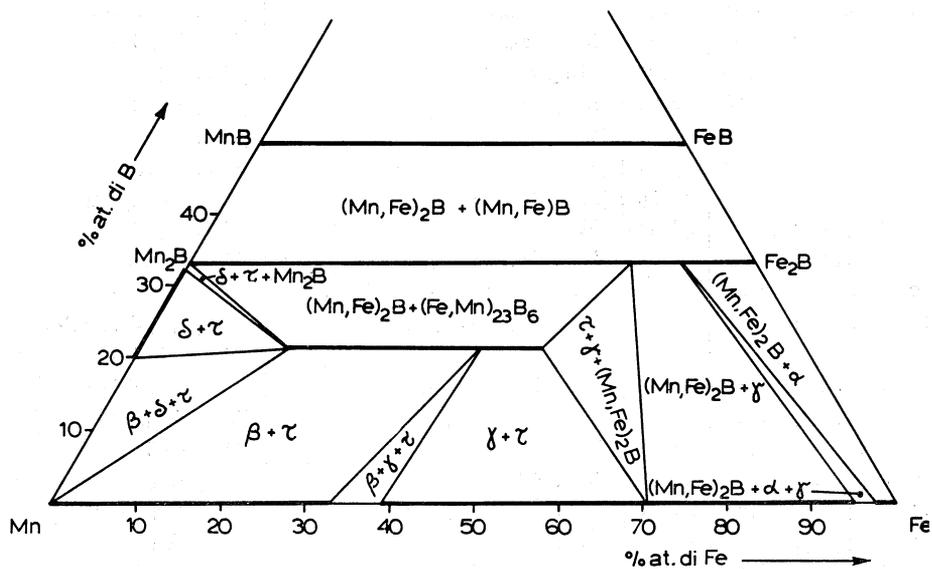


Fig. 4. - Sezione isotermitica del diagramma Fe—Mn—B a 850 °C.

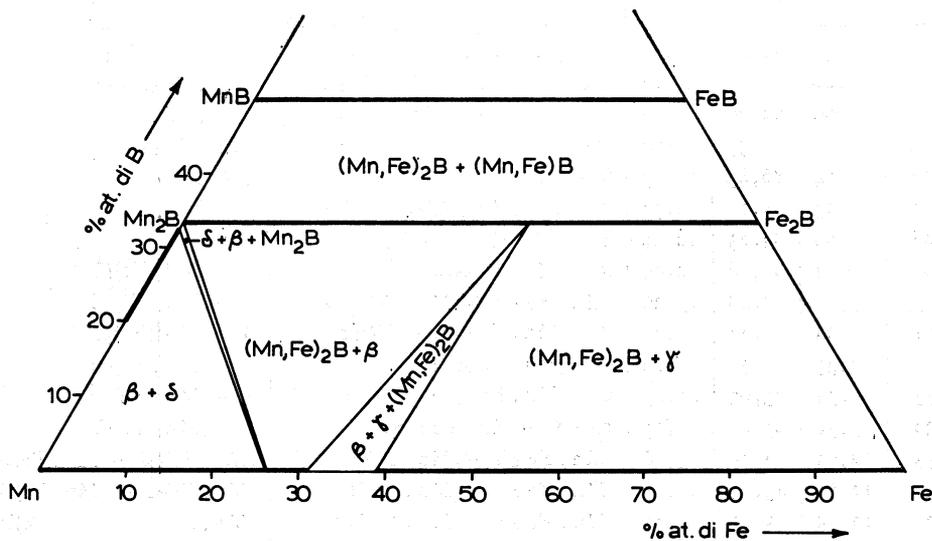


Fig. 5. - Sezione isotermitica del diagramma Fe—Mn—B a 1000 °C.

TABELLA I

Composizione delle leghe Mn—Fe—B e relativi risultati dell'analisi
röntgenografica.

(Radiazione FeK α — $\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$)

Cam- pione	Composizione % in peso			850 °C	1000 °C
	B	Mn	Fe		
1	4,95	70,69	24,36	(Mn, Fe) ₂₃ B ₆	(Mn, Fe) ₂ B + β
2	4,91	17,82	77,27	(Mn, Fe) ₂ B + γ	(Mn, Fe) ₂ B + γ
3	8,91	68,00	23,09	(Mn, Fe) ₂ B	(Mn, Fe) ₂ B
4	8,84	19,16	72,00	(Mn, Fe) ₂ B	(Mn, Fe) ₂ B
5	16,37	58,25	25,38	(Mn, Fe)B	(Mn, Fe)B
6	16,26	16,53	67,21	(Mn, Fe)B	(Mn, Fe)B
7	4,80	59,51	35,69	(Mn, Fe) ₂₃ B ₆	(Mn, Fe) ₂ B + β
8	4,79	46,91	48,30	(Mn, Fe) ₂₃ B ₆	(Mn, Fe) ₂ B + γ
9	4,78	34,97	60,25	(Mn, Fe) ₂₃ B ₆ + γ + (Mn, Fe) ₂ B	(Mn, Fe) ₂ B + γ
10	4,77	26,04	69,19	(Mn, Fe) ₂₃ B ₆ + γ + (Mn, Fe) ₂ B	(Mn, Fe) ₂ B + γ
11	2,12	56,16	41,72	β + γ + (Mn, Fe) ₂₃ B ₆	β + γ + (Mn, Fe) ₂ B
12	2,12	50,71	47,17	γ + (Mn, Fe) ₂₃ B ₆	(Mn, Fe) ₂ B + γ
13	2,13	64,89	32,98	β + (Mn, Fe) ₂₃ B ₆	β + (Mn, Fe) ₂ B
14	4,77	22,48	72,75	(Mn, Fe) ₂ B + γ	(Mn, Fe) ₂ B + γ
15	16,33	41,49	42,18	(Mn, Fe)B	(Mn, Fe)B
16	8,88	49,76	41,35	(Mn, Fe) ₂ B	(Mn, Fe) ₂ B
17	4,62	11,75	83,63	(Mn, Fe) ₂ B + γ	(Mn, Fe) ₂ B + γ
18	4,62	7,05	88,33	(Mn, Fe) ₂ B + α + γ	(Mn, Fe) ₂ B + γ
19	4,62	5,87	89,51	(Mn, Fe) ₂ B + α	(Mn, Fe) ₂ B + γ
20	3,32	37,16	59,52	γ + (Mn, Fe) ₂₃ B ₆	γ + (Mn, Fe) ₂ B
21	3,32	28,11	68,57	γ + (Mn, Fe) ₂₃ B ₆ + (Mn, Fe) ₂ B	γ + (Mn, Fe) ₂ B
22	3,32	22,46	74,22	γ + (Mn, Fe) ₂ B	γ + (Mn, Fe) ₂ B
23	7,69	26,07	66,24	(Mn, Fe) ₂₃ B ₆ + (Mn, Fe) ₂ B	(Mn, Fe) ₂ B + γ
24	7,69	22,79	69,52	(Mn, Fe) ₂₃ B ₆ + (Mn, Fe) ₂ B + γ	(Mn, Fe) ₂ B + γ
25	7,68	19,53	72,79	(Mn, Fe) ₂ B + γ	(Mn, Fe) ₂ B + γ
26	2,14	86,83	11,03	β + (Mn, Fe) ₂₃ B ₆	β + δ
27	3,35	85,11	11,54	β + δ + (Mn, Fe) ₂₃ B ₆	β + δ
28	4,68	83,23	12,09	β + δ + (Mn, Fe) ₂₃ B ₆	β + δ
29	6,14	81,16	12,69	δ + (Mn, Fe) ₂₃ B ₆	β + (Mn, Fe) ₂ B
30	7,76	78,88	13,36	(Mn, Fe) ₂ B + (Mn, Fe) ₂₃ B ₆	β + (Mn, Fe) ₂ B
31	7,94	85,34	6,72	δ + (Mn, Fe) ₂₃ B ₆ + Mn ₂ B	β + (Mn, Fe) ₂ B
32	3,35	79,37	17,29	β + (Mn, Fe) ₂₃ B ₆	β + (Mn, Fe) ₂ B
33	3,34	73,63	23,03	β + (Mn, Fe) ₂₃ B ₆	β + (Mn, Fe) ₂ B
34	3,36	95,49	1,15	β + δ + (Mn, Fe) ₂₃ B ₆	β + (Mn, Fe) ₂ B
35	12,65	64,29	23,06	(Mn, Fe) ₂ B + (Mn, Fe)B	(Mn, Fe) ₂ B + (Mn, Fe)B
36	12,61	45,24	42,15	(Mn, Fe) ₂ B + (Mn, Fe)B	(Mn, Fe) ₂ B + (Mn, Fe)B
37	12,55	15,00	72,45	(Mn, Fe) ₂ B + (Mn, Fe)B	(Mn, Fe) ₂ B + (Mn, Fe)B

Le varie fasi sono indicate, per brevità, con le seguenti notazioni:

τ = boruro cubico $(\text{Mn}, \text{Fe})_{23}\text{B}_6$;

δ = fase δ del sistema Mn—B (B compreso fra il 20 e il 33 % at.);

β = soluzione solida di Fe in β -Mn;

γ = soluzione solida di Mn in γ -Fe;

α = soluzione solida di Mn in α -Fe.

CONCLUSIONI

Le due sezioni del diagramma di stato del sistema Mn—Fe—B alle temperature di 850 e 1000 °C forniscono una chiara visione d'insieme delle relazioni di equilibrio fra le varie fasi solide.

Omettendo, per brevità, l'elenco dei campi bifasici e trifasici che possono facilmente essere rilevati dalle figure, l'esame delle sezioni isotermitiche porta alle seguenti conclusioni di maggior rilievo.

a) Nel sistema ternario abbiamo individuato l'esistenza di un boruro del tipo $(\text{Mn}, \text{Fe})_{23}\text{B}_6$ il cui campo di composizione — a 850 °C — è compreso tra i limiti $(\text{Mn}_{0.40} \text{Fe}_{0.60})_{23}\text{B}_6$ e $(\text{Mn}_{0.78} \text{Fe}_{0.22})_{23}\text{B}_6$.

b) La fase δ del sistema Mn—B ha un campo di omogeneità che si estende a bassa temperatura dal 20 al 33 % at. di B: essa è stabile fino a 1124 °C e al di sopra di questa temperatura si decompone in γ -Mn e Mn_2B .

c) A 850 °C il termine più ricco in Mn della soluzione solida $(\text{Mn}, \text{Fe})_{23}\text{B}_6$ si trova in equilibrio con β -Mn, con la fase δ e con Mn_2B ; l'altro termine, con rapporto Mn/Fe = 40/60, è in equilibrio con $(\text{Fe}_{0.78} \text{Mn}_{0.22})_2\text{B}$ e con un termine della soluzione solida γ .

La fase δ del sistema Mn—B può coesistere in equilibrio con la fase τ , con il composto Mn_2B e con β -Mn.

d) Nella sezione isotermitica di 1000 °C non compare più il boruro cubico, stabile solo fino alla temperatura di 920 °C. Di conseguenza la fase δ viene ad essere in equilibrio solamente con i diversi termini della soluzione di Fe in β -Mn, tranne che nel limitato campo trifasico ($\delta + \beta + \text{Mn}_2\text{B}$) in cui è in equilibrio anche con Mn_2B .

e) Nell'intervallo di temperatura considerato (850–1150 °C) compare, per composizioni comprese tra il 33,3 ed il 50 % at. di boro, un ampio campo bifasico nel quale coesistono in equilibrio le due serie continue di soluzioni solide del tipo $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{B}$ ed $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{B}$.

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.», ser. II, 10 (3), 68.
- [3] M. LUCCO BORLERA e G. PRADELLI (1973) - «Met. Ital.», 65, 421.
- [4] G. PRADELLI (1974) - «Met. Ital.», 66.
- [5] G. PRADELLI e C. GIANOGLIO - «Met. Ital.», 66, 659 (1974).
- [6] YU. B. KUZMA, M. V. CHEPIGA e A. M. PLAKINA (1966) - «Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorgan. Materialy», 2, 1218.
- [7] H. HÄGG e R. KIESSLING (1952) - «Journ. Inst. Met.», 81, 57.
- [8] R. B. KOTEL'NIKOV (1958) - «Sbornik Nauch. Trudov Nauch.-Tech. Obshchestva Tsvetnoi Met., Moskov. Inst. Tsvetn. Metal. i Zolota», 29, 315-22.
- [9] R. KIESSLING (1950) - «Acta Chem. Scand.», 4, 146.
- [10] L. YA. MARKOVSKII e E. T. BEZRUK (1967) - «Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.», 3 (12), 2165.
- [11] G. PRADELLI e C. GIANOGLIO (1975) - «Met. Ital.», 67, 21.