Atti Accademia Nazionale dei Lincei

Classe Scienze Fisiche Matematiche Naturali

Rendiconti

Giorgio Pradelli, Carlo Gianoglio, Enrico Quadrini

Borocarburi cubici del tipo $Cr_{23}C_6$ - Studio della fase $(Cr, Mn)_{23}(B, C)_6$

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **65** (1978), n.5, p. 177–184.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1978_8_65_5_177_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/

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Accademia Nazionale dei Lincei, 1978.

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica. — *Borocarburi cubici del tipo* $Cr_{23}C_6$ – *Studio della fase* $(Cr, Mn)_{23}(B, C)_6$. Nota di GIORGIO PRADELLI, CARLO GIANOGLIO e ENRICO QUADRINI, presentata (*) dal Corrisp. V. CIRILLI.

SUMMARY. — The variation of the lattice parameter (a_o) with composition was determined for series of $(Cr, Mn)_{23}(B, C)_6$ solid solutions. With a constant ratio of non-metal atoms, variation of a_o presents a single point for the atomic Mn : Cr ratio 65 : 35. Therefore Cr—Mn substitution is of an orderly type and chromium preferentially occupies the (f) position in the lattice. Boron-carbon substitution is of the statistical type and involves position (c) only: the lattice parameter increases linearly as boron content increases. Chromium-manganese substitution is complete at 1123 K for all terms containing boron up to 27% atomic. The cubic phase area decreases as temperature increases and terms with higher chromium and boron contents are systematically more stable. All terms of solid solution melt incrongruently with initial liquid formation temperature less then 1850 K (incongruent $Cr_{23}C_6$ melting point).

Da tempo nel nostro Istituto vengono condotte sistematiche ricerche dirette a definire il campo di composizione, in funzione della temperatura, di boruri e borocarburi cubici del tipo $Cr_{23}C_6$ [Gruppo spaziale $Fm3m–O_h^5$] i quali figurano come costituenti di acciai e leghe al boro.

Nel corso di ricerche relative a soluzioni solide del tipo $(Fe, Cr)_{23}(B, C)_6$ [1], $(Fe, Mn)_{23}(B, C)_6$ [2] e $(Co, Mn)_{23}(B, C)_6$ [3] sono stati ottenuti significativi risultati, in particolare rilevando la presenza di punti singolari nelle curve costante reticolare–composizione. Abbiamo inoltre posto in evidenza che tali punti singolari corrispondono ad una composizione della fase tale da comportare l'occupazione completa, da parte di atomi metallici dello stesso tipo, di una o più posizioni della cella elementare. Nello studio dei borocarburi del tipo $(Fe, M)_{23}(B, C)_6$ $(M = Cr, Mn)$ abbiamo osservato che la sostituzione Fe–M è accompagnata da una iniziale diminuzione del volume della cella elementare seguita da un successivo incremento; il valore minimo di a_o corrisponde al rapporto tra numero di atomi Fe/M = 65/35. La sostituzione, nella fase $(Co, Mn)_{23}(B_{0,65}C_{0,35})_6$, di atomi di manganese con cobalto, a parità del rapporto B/C, comporta invece una diminuzione differenziata, del volume della cella elementare con un punto singolare della curva in corrispondenza del 52 % atomico di cobalto rispetto agli atomi metallici.

In un recente ampio lavoro [4], al quale si rimanda per più specifiche informazioni, la variazione della costante reticolare dei borocarburi citati, integrata con altri dati rilevati in letteratura, è stata considerata nel suo complesso: la presenza di punti singolari è stata interpretata ammettendo che ciascuna posizione disponibile nella cella elementare per atomi metallici sia interamente

(*) Nella seduta del 10 novembre 1978.

occupata da atomi dello stesso tipo realizzando in tal modo una sostituzione ordinata piuttosto che statistica. Sono risultate privilegiate per cromo e manganese la posizione (f) nelle costituzioni Cr—Fe e Mn—Fe e per il manganese, nella sostituzione Mn—Co, le posizioni (c), (f) e (a) nell'ordine.

Al fine di raccogliere altri dati sperimentali relativi a fasi complesse del tipo $Cr_{23}C_6$ la ricerca è stata estesa al borocarburo $(Cr, Mn)_{23}(B, C)_6$: sembra infatti significativo l'esame della sostituzione cromo–manganese, relativa ad elementi con raggio atomico assai prossimo, per i quali le caratteristiche di affinità metallo–non metallo devono essere considerate come influenti sul loro possibile inserimento in posizioni preferenziali. È noto inoltre che la possibilità di esistenza di carburi del tipo $M_{23}C_6$ è limitata ai soli termini binari $Cr_{23}C_6$ e $Mn_{23}C_6$ e pertanto abbiamo anche voluto verificare se la contemporanea sostituzione cromo–manganese e carbonio–boro possa comportare un ampliamento del campo di esistenza della fase cubica quaternaria rispetto ai termini binari ed una sua maggior stabilità termodinamica in funzione della temperatura.

Sui borocarburi $(Cr, Mn)_{23}(B, C)_6$ e in particolare sul sistema Cr—Mn—C non sono state reperite in letteratura notizie utili al presente lavoro. Le fonti bibliografiche che si riferiscono ai borocarburi $Mn_{23}(B, C)_6$ e $Cr_{23}(B, C)_6$ e al sistema Cr—Mn—B sono già state riportate in nostre precedenti note [5] [6] [7] alle quali rimandiamo per maggiori informazioni.

Modalità di preparazione dei campioni

Le modalità operative utilizzate nella presente ricerca corrispondono in linea di massima a quelle descritte in note precedenti [1] [2] [3].

Riassumendo, i campioni sono stati preparati per diffusione e reazione allo stato solido di miscele di composizione opportuna ottenute utilizzando cromo Schuchardt (Cr = 99,99 %), manganese elettrolitico BDH (Mn > 99 % in peso), boro Research (B = 99,98 % in peso) e grafite purissima. Allo scopo di limitare nelle miscele meccaniche la presenza di cromo elementare, di cui è nota la scarsa reattività anche a temperatura sufficientemente elevata, sono state in molti casi usate leghe Schuchardt binarie Cr—C (C = 13,2 % in peso) e Cr—B (B = 17,2 % in peso) il cui impiego ha permesso di abbreviare sensibilmente i tempi di riscaldamento.

Le miscele meccaniche, preventivamente polverizzate in modo da non lasciare residuo su un setaccio di 20.000 maglie/cm^2, sono state compattate (pressione dell'ordine di 1000 kg/cm^2) in compresse cilindriche, chiuse sotto vuoto in tubi di silice e riscaldate per periodi di tempo sufficienti a raggiungere condizioni di equilibrio alle temperature volute (tra le 480 e le 120 ore nell'intervallo 1123 K–1423 K). Durante il riscaldamento i campioni sono stati periodicamente controllati per via röntgenografica e omogeneizzati per polverizzazione.

Nel corso del riscaldamento sono state rilevate analiticamente piccole variazioni di composizione dovute in particolare a perdita di manganese la cui tensione di vapore alle temperature di esperienza raggiungeva già valori rilevanti. Allo scopo di limitare il più possibile questo inconveniente, per campioni molto ricchi di manganese, è stato adottato l'accorgimento già descritto in nota [5] che prevede, fra l'altro, l'inserimento di miscele compattate in contenitori di silice con argo sotto pressione.

Raggiunte le condizioni di equilibrio i campioni sono stati nuovamente sottoposti a controlli analitici che, per quanto concerne le modalità adottate per il dosamento del carbonio e boro, sono state descritte in nota [8].

ESAME DEI RISULTATI

Per alcuni termini $(Cr, Mn)_{23}C_6$ e $(Cr, Mn)_{23}(B_{0,20}C_{0,80})_6$ in cui la sostituzione Cr—Mn è completa sono stati riportati in tabella i valori della costante reticolare calcolata, con approssimazione di $\pm 5 \cdot 10^{-13}$ m, su diffrattogrammi (Radiazione CrKα — $\lambda = 2{,}2909 \cdot 10^{-10}$ m) ottenuti da solidi preparati a 1123 K.

La variazione della costante reticolare del borocarburo in funzione della percentuale atomica di boro e cromo rispettivamente riferita alla somma degli atomi non metallici e metallici è stata riportata graficamente nelle figg. 1 e 2.

TABELLA

Costante reticolare per alcuni termini – preparati a 1123 K *– delle soluzioni solide* $(Cr, Mn)_{23}C_6$ *e* $(Cr, Mn)_{23}(B_{0,20}C_{0,80})_6$. *Radiazione*: CrK$\alpha$ — $\lambda = 2{,}2909 \cdot 10^{-10}$ m.

Formula	a_0 (10^{-10} m)	Formula	a_0 (10^{-10} m)
$Mn_{23}C_6$	10,610	$Mn_{23}(B_{0,20}C_{0,80})_6$	10,635
$(Cr_{0,20}Mn_{0,80})_{23}C_6$	10,616	$(Cr_{0,20}Mn_{0,80})_{23}(B_{0,20}C_{0,80})_6$	10,640
$(Cr_{0,35}Mn_{0,65})_{23}C_6$	10,620	$(Cr_{0,35}Mn_{0,65})_{23}(B_{0,20}C_{0,80})_6$	10,645
$(Cr_{0,40}Mn_{0,60})_{23}C_6$	10,623	$(Cr_{0,40}Mn_{0,60})_{23}(B_{0,20}C_{0,80})_6$	10,649
$(Cr_{0,60}Mn_{0,40})_{23}C_6$	10,634	$(Cr_{0,60}Mn_{0,40})_{23}(B_{0,20}C_{0,80})_6$	10,661
$Cr_{0,80}Mn_{0,20})_{23}C_6$	10,648	$(Cr_{0,80}Mn_{0,20})_{23}(B_{0,20}C_{0,80})_6$	10,674
$Cr_{23}C_6$	10,662	$Cr_{23}(B_{0,20}C_{0,80})_6$	10,688

La fig. 1 permette di constatare che il valore della costante reticolare per soluzioni solide $(Cr, Mn)_{23}(B, C)_6$, con rapporto metallico costante, aumenta linearmente in funzione del tenore di boro e che l'incremento, in corrispondenza della stessa entità di sostituzione C—B, è uguale a quello riscontrato per le soluzioni solide $Cr_{23}(B, C)_6$ e $Mn_{23}(B, C)_6$ (fig. 1 – linee 1 e 6). Questo risultato

è prevedibile considerando che nella cella elementare delle fasi tipo $Cr_{23}C_6$ [9, 10] gli atomi non metallici occupano unicamente la posizione (e): di conseguenza la sostituzione C–B deve ritenersi di tipo statistico e l'incremento di volume della cella elementare dipende dai differenti valori delle dimensioni atomiche e degli elementi vicarianti.

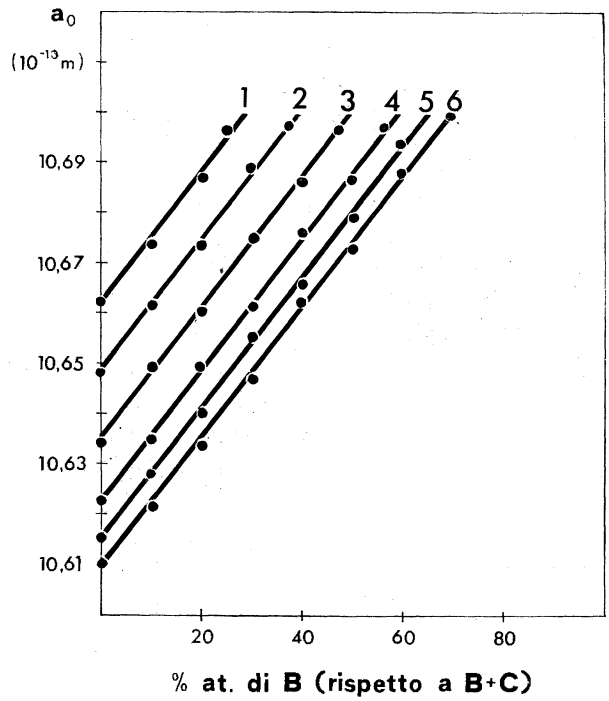


Fig. 1. – Variazione di a_0 in funzione della composizione per le soluzioni solide:

$Cr_{23}(B, C)_6$	— linea 1
$(Cr_{0,80}Mn_{0,20})_{23}(B, C)_6$	— linea 2
$(Cr_{0,60}Mn_{0,40})_{23}(B, C)_6$	— linea 3
$(Cr_{0,40}Mn_{0,60})_{23}(B, C)_6$	— linea 4
$(Cr_{0,20}Mn_{0,80})_{23}(B, C)_6$	— linea 5
$Mn_{23}(B, C)_6$	— linea 6

In fig. 2 è riportata la variazione di a_0 in funzione della composizione per soluzioni solide $(Cr, Mn)_{23}(B, C)_6$, preparate a 1123 K, con rapporto costante degli atomi non metallici. L'incremento della costante reticolare fino al 35% atomico di cromo è meno marcato di quello che si riscontra per maggiori quantitativi dell'elemento: la linea a_0–composizione presenta di conseguenza un punto singolare in corrispondenza del valore 35/65 del rapporto degli atomi metallici. Come già è stato illustrato in nota [4], la esistenza di punti singolari nella curva costante reticolare–composizione non può trovare giustificazione sulla base delle caratteristiche dimensionali degli atomi metallici vicarianti e

ne esclude inoltre una sostituzione di tipo statistico; si deve ritenere che questa abbia luogo in modo ordinato nel senso che in alcune definite posizioni vengano a inserirsi preferenzialmente atomi di una sola specie.

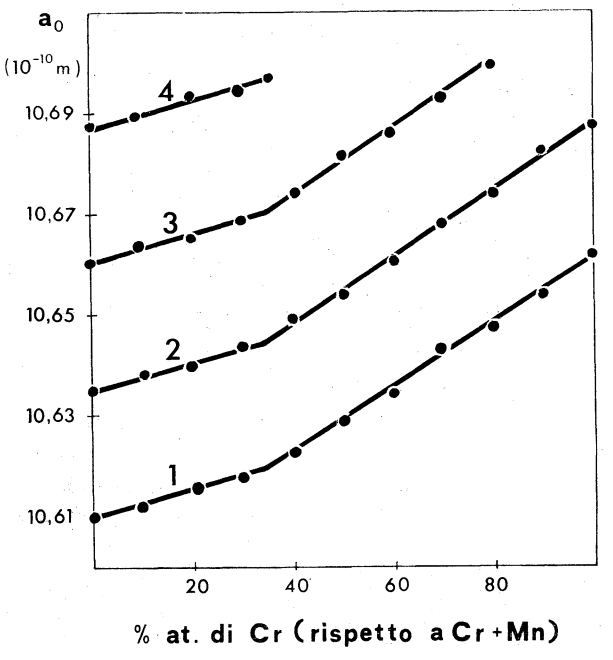


Fig. 2. – Variazione di a_0 in funzione della composizione per le soluzioni solide:

$(Cr, Mn)_{23}C_6$	— linea 1
$(Cr, Mn)_{23}(B_{0,20}C_{0,80})_6$	— linea 2
$(Cr, Mn)_{23}(B_{0,40}C_{0,60})_6$	— linea 3
$(Cr, Mn)_{23}(B_{0,60}C_{0,40})_6$	— linea 4

In fig. 3 è riportata, a confronto, la variazione di a_0 in funzione della composizione per le soluzioni solide complete $(Cr, Fe)_{23}(B_{0,25}C_{0,75})_6$ e $(Cr, Mn)_{23}(B_{0,25}C_{0,75})_6$: il grafico pone in evidenza che il punto singolare presente in ogni spezzata si trova in corrispondenza del medesimo rapporto (35/65) degli atomi metallici e che il volume della cella elementare è sistematicamente inferiore a quello prevedibile in base alla legge di Végard. Nel caso della sostituzione Cr—Fe, relativa a metalli di transizione con valori prossimi di raggio atomico, si è ritenuto di poter concludere, come è meglio precisato nella nota [4], che il cromo occupa preferenzialmente la posizione (f), in cui si può inserire fino al 35 % degli atomi metallici complessivi, provocando anche una sensibile contrazione di volume (fig. 3 – linea 2) che deve essere messa in relazione con la notevole affinità dell'elemento per gli atomi non metallici [4]. Nella fase $(Cr, Mn)_{23}(B_{0,25}C_{0,75})_6$ (fig. 3 – linea 1) la sostituzione Cr—Mn comporta conseguenze pressoché identiche a quelle riscontrate nella sostituzione Cr—Fe

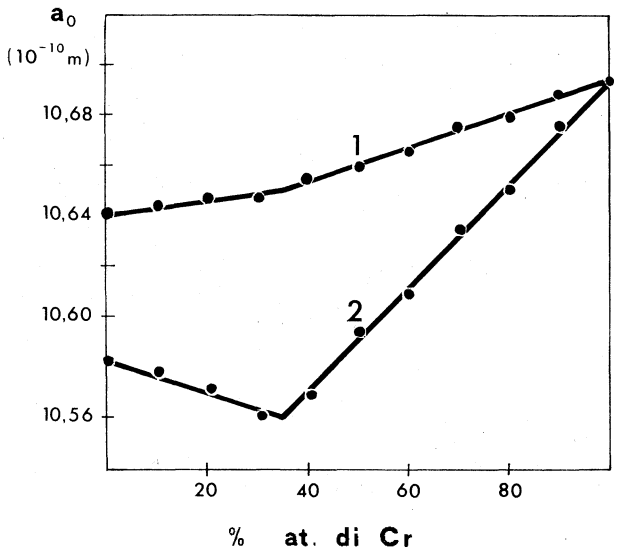


Fig. 3. – Variazione di a_0 in funzione della percentuale atomica di cromo sostituito rispettivamente a ferro e manganese nelle soluzioni solide:

$(Mn, Cr)_{23}(B_{0,25}C_{0,75})_6$ — linea 1
$(Fe, Cr)_{23}(B_{0,25}C_{0,75})_6$ — linea 2

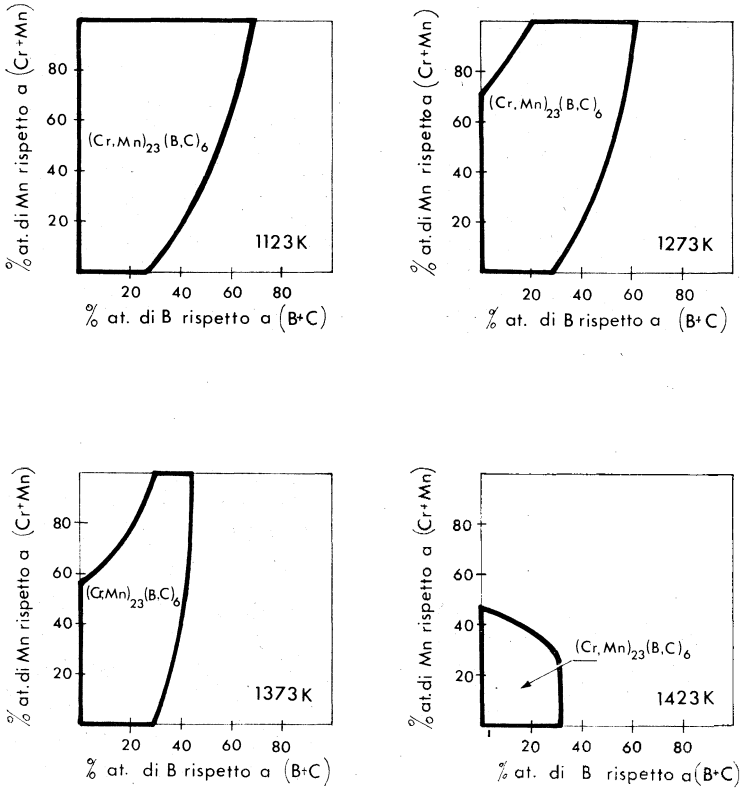


Fig. 4. – Estensione della fase $(Cr, Mn)_{23}(B, C)_6$ in funzione della composizione.

e pertanto si deve ammetterre un analogo meccanismo di sostituzione. La contrazione della cella elementare nella sostituzione Cr—Mn è però inferiore a quella Cr—Fe e tale da comportare nel grafico, probabilmente a causa di minore affinità metallo–non metallo, la presenza di un punto singolare, non però corrispondente ad un minimo ma ad una variazione di inclinazione della spezzata.

Utilizzando un diagramma « quasi quaternario » sui lati del quale è indicata rispettivamente la percentuale degli atomi metallici e non metallici sostituiti nel reticolo base e in cui ogni punto individua pertanto un termine della fase $(Cr, Mn)_{23}(B, C)_6$, in fig. 4 è stata riportata l'ampiezza del campo di estensione allo stato solido del borocarburo cubico per le temperature di 1123, 1273, 1373, 1423 K. Al crescere della temperatura tale campo progressivamente si contrae e iniziano a decomporsi i borocarburi di manganese con più alto contenuto di carbonio: avevamo analogamente già verificato [2] che, a 1243 K, inizia la decomposizione del carburo $Mn_{23}C_6$, il quale risulta parzialmente stabilizzato dalla presenza, anche contemporanea, di cromo e boro. A 1473 K risultano stabili solo borocarburi di cromo con tenore di manganese fino al 20 % atomico rispetto agli atomi metallici; il termine più stabile risulta essere il carburo $Cr_{23}C_6$, che fonde in modo incongruente alla temperatura di 1850 K [11], decomponendosi in Cr_7C_3 e liquido.

Anche i termini quaternari esaminati presentano fusione incongruente la quale comporta, a seconda del rapporto tra gli atomi metallici e non metallici, la formazione di fasi solide diverse. Nelle micrografie 1–6 abbiamo riportato una breve documentazione relativa alla morfologia delle strutture che possono originarsi da borocarburi $(Cr, Mn)_{23}(B, C)_6$ alla temperatura di solidificazione: l'interpretazione delle micrografie, indicata per brevità solo nelle didascalie, è stata ottenuta utilizzando anche i risultati dell'analisi röntgenografica e di prove microdurometriche. L'attacco dei campioni è stato effettuato per via elettrolitica o con Nital (1 ÷ 7 % di acido nitrico) a seconda del tenore di cromo o manganese rispettivamente presente in lega.

BIBLIOGRAFIA

[1] M. LUCCO BORLERA e G. PRADELLI (1971) - *Studio sui borocarburi cubici del tipo* $(Fe, Cr)_{23}(C,B)_6$, «Met. Ital.», *63*, 107-111.

[2] G. PRADELLI e C. GIANOGLIO (1975) - *Studio sui borocarburi cubici del tipo* $(Fe,Mn)_{23}(C,B)_6$, «Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Cl. Sc. Fis. Nat.», Serie VIII, *57*, 655-661.

[3] G. PRADELLI, C. GIANOGLIO e E. QUADRINI (1977) - *Sulla fase cubica* $(Co,Mn)_{23}(B,C)_6$, «Met. Ital.», *69*, 64-66.

[4] A. BURDESE, G. PRADELLI e C. GIANOGLIO (1977) - *Struttura parzialmente ordinata di fasi del tipo* $Cr_{23}C_6$, «Met. Ital.», *69*, 487-492.

[5] M. LUCCO BORLERA e G. PRADELLI (1971) - *Equilibri allo stato solido nel sistema manganese-boro-carbonio*, «Atti Accad. Naz. Lincei, Mem. Cl. Sc. Fis. Mat. Nat. Sez. 2a», *10* (3), 69-89,

[6] G. PRADELLI (1974) - *Ricerca sui borocarbuti di cromo*, «Met. Ital.», *66*, 551-556.

[7] G. PRADELLI e C. GIANOGLIO (1976) – *Equilibri allo stato solido nel sistema cromo-manganese-boro*, «Met. Ital.», *68*, 191-194.

[8] M. LUCCO BORLERA e G. PRADELLI (1967) – *Equilibri allo stato solido nel sistema ferro-boro-carbonio*, «Met. Ital.», *59*, 907-916.

[9] H. J. GOLDSCHMIDT (1948) – *The structure of Carbides in Alloys Steels*, «JISI», *160*, 345-362.

[10] H. H. STADELMAIER (1963) – *Die Struktur der ternären Boride vom Chromcarbid* ($Cr_{23}C_6$)*typ*, «Z. Metallkde», *54*, 640-644.

[11] *Metals Handbook* (8th Edition) (1973) – Vol. 8, American Society for Metals, p. 274.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

Micrografia n. 1. – Campione corrispondente alla notazione $(Cr_{0,60}Mn_{0,40})_{23}(B_{0,20}C_{0,80})_6$ lasciato solidificare da 1873 K – Cristalli primari di $(Cr, Mn)_7(B, C)_3$. (400 ×)

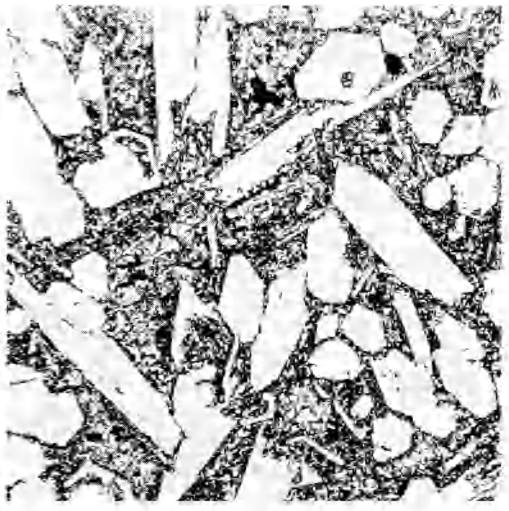
Micrografia n. 2. – Campione precedente riscaldato a 1373 K per 720 ore – Cristalli di $(Cr, Mn)_{23}(B, C)_6$ in presenza di $(Cr, Mn)_7(B, C)_3$ indecomposto. (300 ×)

Micrografia n. 3. – Campione corrispondente alla notazione $(Cr_{0,20}Mn_{0,80})_{23}(B_{0,40}C_{0,60})_6$ lasciato solidificare da 1873 K – Cristalli di borocementite di cromo e manganese in presenza di β—Mn. (300×)

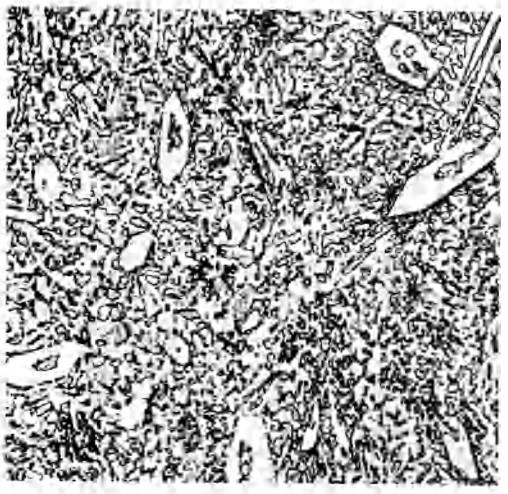
Micrografia n. 4. – Campione precedente riscaldato a 1373 K per 480 ore – Cristalli di $(Cr, Mn)_{23}(B, C)_6$. (300×)

Micrografia n. 5. – Campione precedente riscaltato per 960 ore a 1373 K – Cristalli di $(Cr, Mn)_{23}(B, C)_6$. (450×)

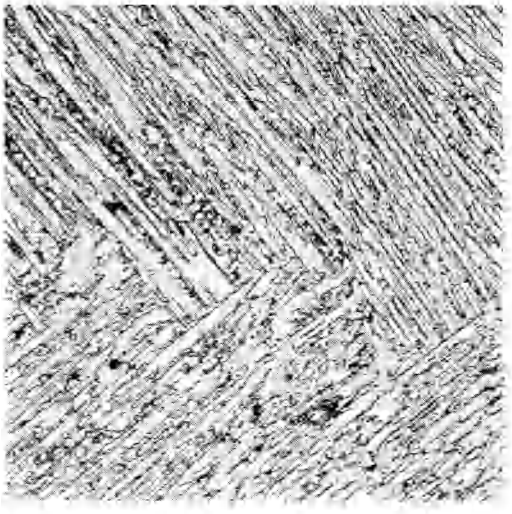
Micrografia n. 6. – Campione corrispondente alla notazione $(Cr_{0,80}Mn_{0,20})_{23}(B_{0,40}C_{0,60})_6$ lasciato solidificare da 1873 K – Cristalli di γ—$(Cr, Mn)_2B$. (450 ×)



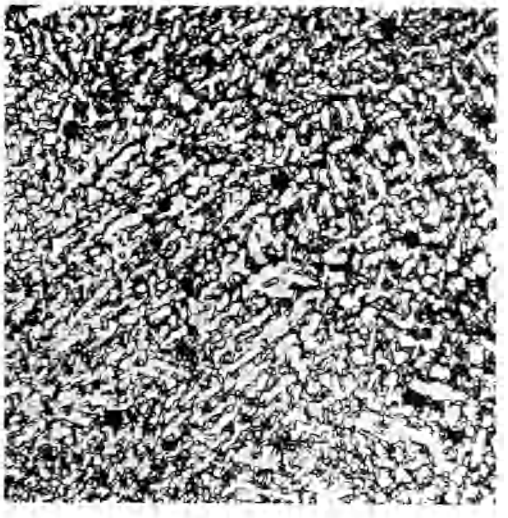
1



2

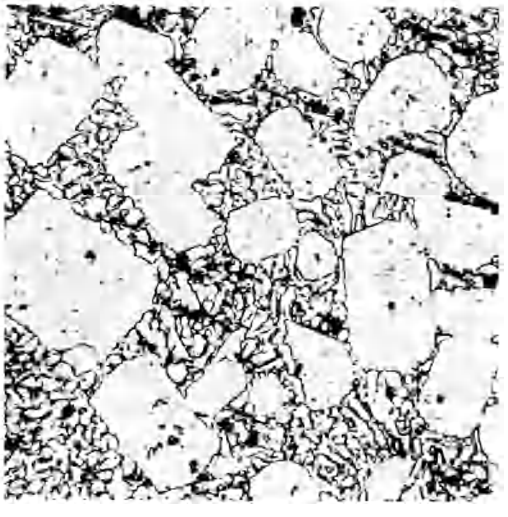


3



4

5



6