

PACS: 61.50.Ah, 64.10.+h

## EFFECT OF CARBON ON PHYSICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF FeB IRON MONOBORIDE

N.Yu. Filonenko<sup>1</sup>, A.N. Galdina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>State Establishment "Dnipropetrovsk Medical Academy of Health Ministry of Ukraine"

9 Dzerzhinsky Str., Dnipropetrovsk, 49044, Ukraine

e-mail: natph2016@gmail.com

<sup>2</sup>Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

72 Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine

e-mail: alexandragaldina@gmail.com

Received April 29, 2016

In this paper we study effect of carbon on structural and physical properties of FeB iron monoboride in Fe-B system alloys with carbon content of 0,05-0,90% (wt.) and boron content of 9,0-15,0% (wt.), the rest is iron. To determine the physical properties of alloys we use microstructure analysis, X-ray microanalysis and X-ray structural analysis. Carbon doping of FeB iron monoboride leads to a feeble lattice strain and effects on the physical characteristics of boride. Using the quasi-chemical method we estimate the temperature dependence of the boride free energy and carbon solubility limit in FeB monoboride. Carbon can substitute up to 4% of boron atoms in FeB phase depending on the temperature. At high temperatures the carbon solubility in this phase increases. The obtained estimated data is in good agreement with experiment.

**KEYWORDS:** FeB iron monoboride, Fe-B alloys, free energy of the phase, carbon solubility

### ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА ФИЗИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА МОНОБОРИДА FeB

Н.Ю. Филоненко<sup>1</sup>, А.Н. Галдина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГУ «Днепропетровская государственная медицинская академия МОЗ Украины»,

49044, Украина, г. Днепропетровск, ул. Дзержинского, 9

<sup>2</sup>Днепропетровский национальный университет имени Олеса Гончара,

49010, Украина, г. Днепропетровск, просп. Гагарина, 72

В работе исследовано влияние углерода на структурные и физические свойства моноборида железа FeB в сплавах системы Fe-B с содержанием углерода 0,05-0,90% (масс.) и бора 9,0-15,0% (масс.), остальное – железо. Для определения физических свойств сплавов использовали микроструктурный, микрорентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализы. Легирование углеродом моноборида железа FeB приводит к незначительной деформации кристаллической решетки и влияет на физические характеристики бориды. В работе с использованием квазихимического метода была получена зависимость свободной энергии бориды от температуры и определен предел растворимости углерода в монобориде FeB. Углерод может замещать до 4% атомов бора в фазе FeB в зависимости от температуры. При высоких температурах растворимость углерода в данной фазе возрастает. Полученные в работе расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** моноборид железа FeB, сплавы Fe-B, свободная энергия фазы, растворимость углерода

### ВПЛИВ КАРБОНУ НА ФІЗИЧНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОБОРИДУ FeB

Н.Ю. Філоненко<sup>1</sup>, О.М. Галдіна<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ДЗ «Дніпропетровська державна медична академія МОЗ України»,

49044, Україна, м. Дніпропетровськ, вул. Дзержинського, 9

<sup>2</sup>Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара,

49010, Україна, м. Дніпропетровськ, просп. Гагарина, 72

У роботі досліджено вплив карбону на структурні та фізичні властивості монобориду заліза FeB у сплавах системи Fe-B із вмістом карбону 0,05-0,90% (мас.) і бору 9,0-15,0% (мас.), інше – залізо. Для визначення фізичних властивостей сплавів використовували микроструктурний, микрорентгеноспектральний та рентгеноструктурний аналізи. Легування карбоном монобориду заліза FeB призводить до незначної деформації кристалічної решітки та впливає на фізичні характеристики бориду. В роботі з застосуванням квазіхімічного методу отримали залежність вільної енергії бориду від температури та визначили межу розчинності карбону в монобориді FeB. Карбон може замінювати до 4% атомів бору в фазі FeB в залежності від температури. При високих температурах розчинність карбону в даній фазі зростає. Отримані в роботі розрахункові дані добре узгоджуються з експериментальними даними.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** моноборид заліза FeB, сплави Fe-B, вільна енергія фазы, розчинність карбону

В сплавах на основі заліза, що містять понад 8,86 % (мас.) бору, або на поверхні сплавів після борування відбувається утворення монобориду FeB як структурної одиниці. У сплавах системи Fe-B при температурі 1823 К з рідини утворюється моноборид заліза FeB з масовим вмістом бору 16,25 % (мас.) [1-2]. Автори робіт [3-5] роблять припущення, що у сплавах системи Fe-B утворюється моноборид заліза FeB, який може існувати у двох модифікаціях: високотемпературній  $\beta$ -FeB та низькотемпературній  $\alpha$ -FeB. Але дослідження сплавів системи Fe-B з чистих матеріалів показали на відсутність поліморфного перетворення [2,6]. Крім того, автори цих роботи вказують, що великий вплив на формування фази FeB мають домішки карбону, алюмінію та ін.

Дослідження К. І. Портного та ін. [6] свідчать про існування лише однієї модифікації монобориду заліза з структурою B27. Відомо, що карбон має малу розчинність в бориді заліза, але межа розчинності карбону в монобориді не виявлена [2, 8].

Метою даної роботи було дослідити вплив карбону на фізичні та структурні властивості монобориду FeB.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження проводили на зразках із вмістом карбону 0,05-0,90 % (мас.) і бору 9,0-12,0 % (мас.), інше – залізо. Для отримання сплавів систем Fe-B використовували шихту такого складу: залізо карбонільне (з вмістом заліза 99,95 % (мас.)), аморфний бор (з вмістом бору 97,5,0 % (мас.)), графіт електродний ЕУО (з вмістом вуглецю 99,96 % (мас.)). Виплавку зразків проводили в печі Тамана з графітовим нагрівачем в алундових тиглях в атмосфері аргону. Швидкість охолодження сплавів становила 10 К/с. Для визначення хімічного складу сплаву використовували хімічний та спектральний аналіз [9]. Мікротвердість фаз вимірювали на приборі ПМТ-3 (згідно з ГОСТ 9460–76).

Фазовий склад сплавів визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM–6490 зі скануючою приставкою ASID-4D й енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора «Link Systems 860» із програмним забезпеченням, а також за допомогою оптичного мікроскопа «Неофот-21». Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматизованому Fe-K $\alpha$ . Теоретичний розрахунок дифрактограм фаз виконували з використанням програми «CaRIne v. 3.1».

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У сплавах системи Fe-B з вмістом бору в інтервалі 9,0-15% (мас.) спостерігається двофазна структура, яка являє собою первинні дендрити FeB, що містяться у матриці фази Fe $_2$ B (рис. 1а). Легування сплавів системи Fe-B карбоном до 0,2% (мас.) практично не призводить до зміни структури сплаву.

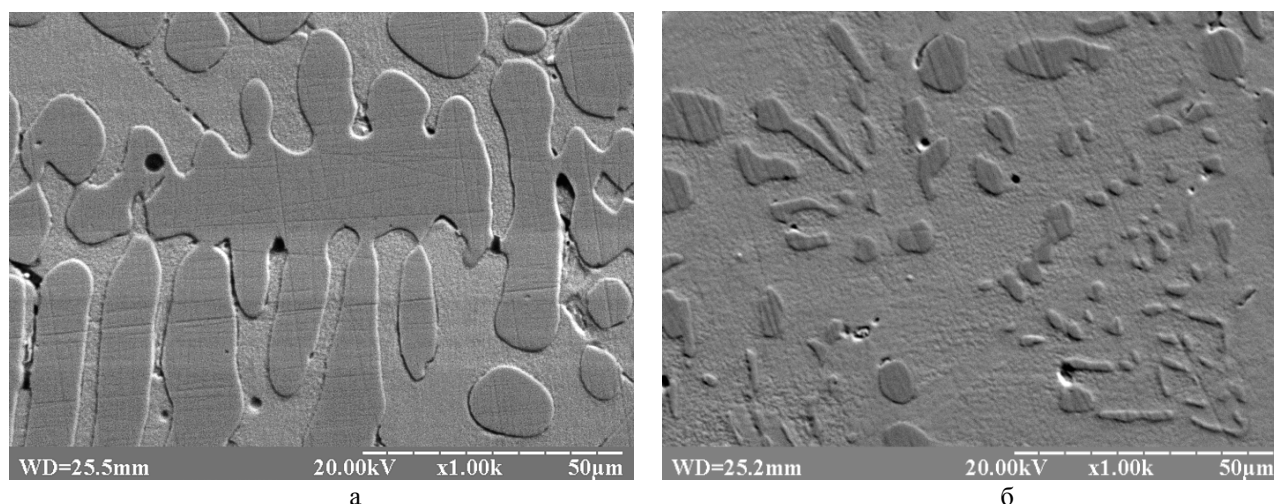


Рис. 1. Мікроструктура у вторинних електронах сплавів з вмістом бору 11,0% (а), бору 11,0% та карбону 0,4% (мас.) (б)

При вмісті карбону у інтервалі 0,2-0,7% (мас.) у сплаві на основі заліза, що містить бор понад 9,0% (мас.) спостерігали евтектику FeB + Fe $_2$ B із стержневою морфологією (рис. 1б). Збільшення вмісту карбону більше ніж 0,9% (мас.) призводить до утворення евтектики, яка складається з графіту та бориду Fe $_2$ B [10].

Таблиця 1

Параметри кристалічної ґратки фази FeB

Вміст, % (мас.)		FeB <sub>експер</sub>			FeB <sub>табл.</sub>			Джерело
Бору	Карбону	a, Å	b, Å	c, Å	a, Å	b, Å	c, Å	
12,0	-	4,05695± 0,0025	5,0683± 0,002	3,02718± 0,002	4,057	5,502	2,952	[11]
12,0	0,2	4,05728± 0,0025	5,0353± 0,002	3,02732± 0,002	4,061	5,506	2,952	[12]
12,0	0,6	4,05529± 0,0025	5,1511± 0,002	3,05321± 0,002	4,053	5,495	2,946	[13]

Збільшення вмісту карбону в сплаві Fe-B супроводжується незначним збільшенням параметру решітки монобориду FeB та густини дислокацій (табл. 1,2). Слід зазначити, що при вмісті карбону 0,2 % (мас.) спостерігали зменшення ступеня мікронапружень та густини дислокацій в фазі.

Таблиця 2

Залежність розміру кристалітів, густини дислокацій, ступеня мікронапружень у монобориді FeB від вмісту карбону в сплаві Fe-B

Вміст, % (мас.)		Розмір кристалітів L, Å	Ступень мікронапружень M	Густина дислокацій $\rho \times 10^{10}$ , см <sup>-2</sup>
Бору	Карбону			
12,0	-	1122	$1,01 \cdot 10^{-3}$	7,64
12,0	0,2	1114	$6,12 \cdot 10^{-5}$	5,79
12,0	0,6	920	$5,26 \cdot 10^{-4}$	7,1

Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що в бориді FeB масовий вміст бору становить 16,00-15,65%, а карбону 0,2-0,6% (мас.), інше – залізо.

Таблиця 3

Мікротвердості та масовий склад бориду FeB

Вміст у сплаві, % (мас.)		Мікротвердості Нц, ГПа	Вміст бору в фазі FeB, % (мас.)	Вміст карбону фазі FeB, % (мас.)
Бору	Карбону			
12	-	20,23	16,25	-
12	0,2	20,59	16	0,18
12	0,4	21,03	15,93	0,27
12	0,6	21,32	15,66	0,51

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити припущення, що можливе заміщення атомів бору атомами карбону в кристалічній решітці бориду FeB. Крім того, експериментально визначений вміст карбону в фазі 0,2-0,6% (мас.). Моноборид заліза FeB має ділянку гомогенності, а при високих температурах розчинність карбону вища, ніж при низьких [1].

Структура монобориду FeB має ромбічну елементарну комірку, просторову групу  $D_{2h}^{16} - Pbnm$  з 4 атомами в елементарній комірці (структурний тип B27). Решітка монобориду має зигзагоподібні ланцюги із атомів бору. В структурі монобориду існують канали в напрямках [001] та [100], в яких відсутні атоми бору [14].

За допомогою програми «CaRIne v. 3.1» було побудовано кристалічну структуру та теоретичні лінії даної фази на дифрактограмі. Отримані криві на дифрактограмі співпадають з дифрактограмою ASTM.

Для отримання розрахункових результатів межі розчинності атомів карбону в решітці монобориду FeB було застосовано квазіхімічний метод [15]. Розташування атомів бору в решітці бориду FeB умовно можна розділити на дві підрешітки. Перша підрешітка – розташований в центрі тригональної призми атом бору, який має шість найближчих атомів заліза в решітці фази FeB, розташованих на відстані 2,14 Å, а друга – два найближчі атоми бору на відстані 1,77 Å.

Взаємодію атомів Fe-Fe, Fe-B, Fe-C можна врахувати наступним чином: енергії взаємодії пар атомів  $v_{FeB}$ ,  $v_{FeC}$ ,  $v_{BB}$ ,  $v_{CB}$ ,  $v_{CC}$ . Для числових значень енергії взаємодії пар атомів використовували результати, наведені в роботі [15].

Вільну енергію монобориду FeB можна визначити за формулою

$$F = E - kT \ln W,$$

де  $E$  – внутрішня енергія фази FeB,  $W$  – термодинамічна вірогідність розміщення атомів у вузлах кристалічної решітки монобориду,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – стала Больцмана,  $T$  – абсолютна температура [16].

Таким чином, енергію фази FeB визначаємо як

$$F = - \sum_{i=1}^6 (N_{Fe} N_B v_{FeB} + N_{Fe} N_C v_{FeC}) - \sum_{i=1}^2 (N_B N_B v_{BB} + N_C N_B v_{CB} + N_C N_C v_{CC}) - kT(N(\ln N - 1) - N_B(\ln N_B - 1) - N_C(N_C - 1) - 1) - (N - N_B - N_C)(\ln(N - N_B - N_C - 1)),$$

де  $N_{Fe}^{(1)}$  – число атомів заліза в першій підрешітці,  $N$  – загальна кількість атомів бору та карбону разом,  $N_B^{(2)}$  та  $N_C^{(2)}$  – число атомів бору та карбону в другій підрешітці, відповідно.

Для розрахунку розчинності карбону в монобориді необхідно знайти розв’язок системи рівнянь:

$$\frac{\partial F}{\partial N_B} = 0 \text{ та } \frac{\partial F}{\partial N_C} = 0.$$

$$\frac{\partial F}{\partial N_B} = -\sum_{i=1}^6 N_{Fe} \nu_{FeB} - \sum_{i=1}^2 (2N_B \nu_{BB} + N_C \nu_{CB}) - kT(-\ln N_B - \ln(N - N_B - N_C - 1)) = 0,$$

$$\frac{\partial F}{\partial N_C} = -\sum_{i=1}^6 N_{Fe} \nu_{FeC} - \sum_{i=1}^2 (N_B \nu_{CB} + 2N_C \nu_{CC}) - kT(-\ln N_C - \ln(N - N_B - N_C - 1)) = 0.$$

Система рівнянь (1) трансцендентна. Зазвичай розв’язок таких рівнянь можна отримати графічно або чисельно. Але в рамках даної задачі доцільно розглянути асимптотичний розв’язок рівнянь. Для цього представимо логарифм, що входить до кожного з рівнянь системи (1) у вигляді ряду Тейлора (це припустимо за умовами його збіжності):

$$\frac{\partial F}{\partial N_B} = -\sum_{i=1}^6 N_{Fe} \nu_{FeB} - \sum_{i=1}^2 (2N_B \nu_{BB} + N_C \nu_{CB}) - kT \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (N_B^{(2)} - 1)^n}{n} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (N - N_B - N_C - 1)^n}{n} \right) = 0,$$

$$\frac{\partial F}{\partial N_C} = -\sum_{i=1}^6 N_{Fe} \nu_{FeC} - \sum_{i=1}^2 (N_B \nu_{CB} + 2N_C \nu_{CC}) - kT \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (N_B^{(2)} - 1)^n}{n} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (N - N_B - N_C - 1)^n}{n} \right) = 0.$$

Для отримання асимптотичної оцінки розв’язку системи (2) достатньо розглянути два перші члени розвинення логарифмів.

Результати розв’язку рівнянь показано на рис. 2. При збільшенні температури вміст бору в монобориді FeB зменшується, а карбону збільшується (рис. 2).

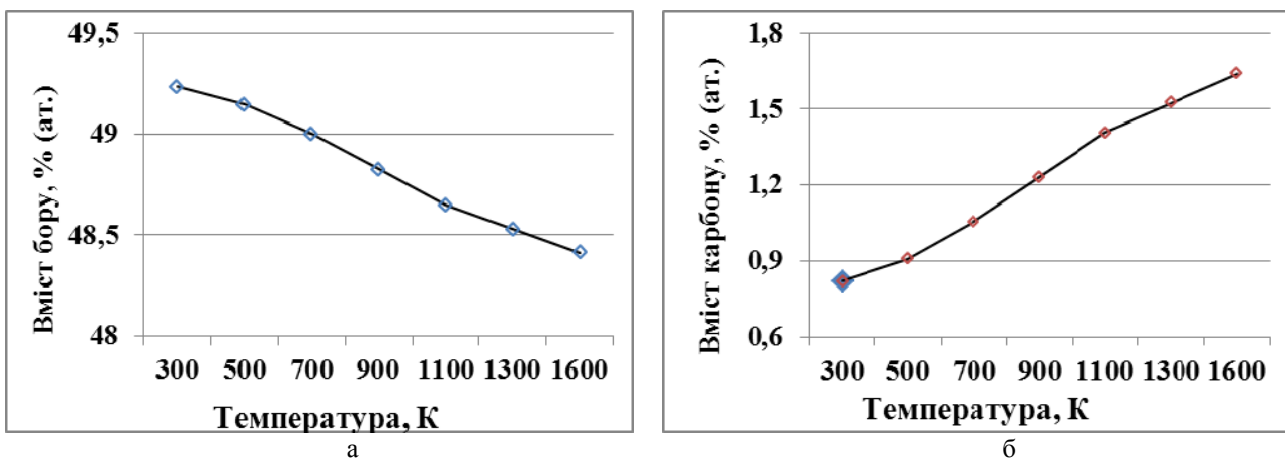


Рис. 2. Залежність від температури вмісту бору (а), карбону (б)

Аналіз отриманих результатів дозволив визначити розчинність карбону в монобориді FeB, а саме: встановлено, що карбон може заміщати до 4 % атомів бору в залежності від температури, що добре узгоджується з експериментальними даними. При високих температурах розчинність карбону в даній фазі зростає.

### ВИСНОВКИ

У роботі досліджено вплив карбону на структурні та фізичні властивості монобориду заліза FeB у сплавах системи Fe-B з масовим вмістом карбону 0,05-0,80% і бору 9,0-15,0% , інше – залізо. Слід зазначити, що легування карбоном бориду FeB призводить до деформації кристалічної решітки та впливає на фізичні

характеристики бориду. За допомогою квазіхімічного методу отримано вільну енергію монобориду FeB та визначено вміст в цій фазі карбону. Виявлено, що карбон може заміщати до 4% атомів бору в фазі FeB в залежності від температури. При високих температурах розчинність карбону в даній фазі зростає. Отримані в роботі розрахункові дані добре узгоджуються з експериментом.

#### REFERENCES

1. Lyakishev N.P., Pliner Yu.L., Lappo S.I. Borsoderzhaschiye stali i splavy. – Moscow: Metallurgiya, 1986. – 191 p.
2. Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.A. Boridy. – Moscow: Atomizdat, 1999. – 220 p.
3. DeYoung D.B. and Barnes R.G. A Mössbauer effect study of  $^{57}\text{Fe}$  in transition metal monoborides // *J. Chem. Phys.* – 1975. – Vol. 62. – P. 1726-1739.
4. Rades S., Kornowski A., Weller H., Albert B. Wet-Chemical Synthesis of Nanoscale Iron Boride, XAFS Analysis and Crystallisation to  $\alpha\text{-FeB}$  // *Chem. Phys. Chem.* – 2011. – Vol. 12. – P. 1756-1760.
5. Barinov V.A., Dorofeev G.A., Ovechkin L.V., Elsukov E.P., Ermakov A.E. Structure and magnetic properties of the  $\alpha\text{-FeB}$  phase obtained by mechanical working // *Physica status solidi (a)*. – 1991. – Vol. 123. – P. 527-534.
6. Portnoy K.I., Levinskaya M.Kh., Romashov V.M. Diagramma sostoyaniya sistemy zhelezo-bor // *Poroshkovaya metallurgiya (Powder metallurgy)*. – 1969. – Issue 8 (80). – P. 66-69.
7. Pomelnikova A.S., Shipko M.N., Stepovich M.A. Osobennosti strukturnykh prevrascheniy, proiskhodyaschikh pri obrazovanii kristallicheskoj struktury boridov v stalyakh // *Poverkhnost. Rentgenovskie, sinkhronnye I neytronnye issledovaniya*. – 2011. – No.3. – P. 99-106.
8. Filonenko N.Yu. Doslidzhennya termodynamichnykh funkcij faz, scho mistyat bor, systemy Fe-B-C // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2011. – Vol. 12. – No. 2. – P. 370-374.
9. Tverdokhlebova S.V. Spektrometriya borsoderzhaschikh splavov // *Visnyk Dnipropetrovskogo universytetu. Seria «Fizyka. Radioelektronika»*. – 2007. – Issue 14. – No. 12/1. – P. 100-104.
10. Filonenko N.Yu., Bereza E.Yu., Bezrukavaya O.G. Vliyanie ugleroda na fazovyj sostav i fazovye prevrascheniya v splavakh sistemy Fe-B // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2013. – No.5(87). – P. 168-171.
11. Matyushenko N.N. Krystallicheskie struktury dvoynykh soedinenij. – Moscow: Metallurgiya, 1960. – 301 p.
12. Kuzma Yu.B. Kristallokhimiya boridov. – Kyiv: Vyscha shkola, 1983. – 159 p.
13. Shubert K. Kristallicheskie struktury dvukhkomponentnykh faz. – Moscow: Metallurgiya, 1971. – 531 p.
14. Narai-Sabo I. Neorganicheskaya kristallokhimiya. – Izdatelstvo Akademii nauk Vengrii, 1969. – 564 p.
15. Bereza O.Yu., Filonenko N.Yu., Baskevich O.S. Doslidzhennya vplyvu energii zvyazku na utvorenniya bormistyachikh faz u splavakh systemy Fe-B-C // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2012. – Vol. 13. – No.3. – P. 968-973.
16. Matsyina Z.A., Milyan M.I. Teoriya rastvorimosti v uporyadochennykh fazakh. – Dnepropetrovsk: DGU, 1991. – 180 p.