

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

## Вплив карбону на фізичні та структурні властивості бориду Fe<sub>2</sub>B

<sup>1</sup>ДЗ «Дніпропетровська державна медична академія МОЗ України», вул. Дзержинського, 9, Дніпропетровськ, 49044, Україна, e-mail: natph@mail.ru;

<sup>2</sup>Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010, Україна, e-mail: alexandragaldina@gmail.com

У роботі досліджено вплив карбону на структурні та фізичні властивості бориду заліза Fe<sub>2</sub>B у сплавах системи Fe-B із вмістом карбону 0,05 - 0,80 % (мас.) і бору 9,0 - 15,0 % (мас.), інше – залізо. Для визначення фізичних властивостей сплавів використовували мікроструктурний, мікрорентгеноспектральний та рентгеноструктурний аналізи.

Легування карбонем бориду Fe<sub>2</sub>B призводить до незначної деформації кристалічної решітки та впливає на фізичні характеристики бориду. В роботі за застосуванням квазіхімічного методу було отримано залежність вільної енергії бориду від температури та визначено межу розчинності карбону в бориді заліза Fe<sub>2</sub>B. Карбон може заміщати до 3–8 % атомів бору в фазі Fe<sub>2</sub>B в залежності від температури. При високих температурах розчинність карбону в даній фазі зростає. Отримані в роботі розрахункові данні добре узгоджуються з експериментальними даними.

**Ключові слова:** борид заліза Fe<sub>2</sub>B, сплави Fe-B, вільна енергія фази, розчинність карбону.

*Стаття постуила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.*

### Вступ

Для сплавів систем Fe-B та Fe-B-C однією із складових структури є борид заліза Fe<sub>2</sub>B [1]. Утворення бориду заліза Fe<sub>2</sub>B із вмістом 8,825 % (мас.) бору відбувається при температурі 1633 К в результаті перитектичного перетворення  $L + FeB \leftrightarrow Fe_2B$  [1-2].

Відомо, що карбон впливає на фазові перетворення в сплавах системи Fe-B [3-4] та характеризується малою розчинністю в боридах заліза [2, 5-7], але межа його розчинності в бориді Fe<sub>2</sub>B не визначена.

Метою даної роботи було виявити вплив карбону на фізичні та структурні властивості бориду Fe<sub>2</sub>B.

### I. Матеріали та методика досліджень

Дослідження проводили на зразках із вмістом карбону 0,05 - 0,80 % (мас.) і бору 9,0 - 15,0 % (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 карбону 99,96 % (мас.)). Виплавку зразків проводили в печі Тамана з графітовим нагрівачем в алундових тиглях в атмосфері аргону при швидкості охолодження сплавів 10 К/с. Для визначення хімічного складу сплаву використовували хімічний та спектральний аналіз [8]. Мікротвердість фаз вимірювали на приборі ПМТ-3.

Фазовий склад сплавів визначали за допомогою оптичного мікроскопа «Неофот-21». Основні результати мікрорентгеноспектрального аналізу отримані за допомогою електронного мікроскопа JSM-6490 зі скануючою приставкою ASID-4D й енергодисперсійного рентгеновського мікроаналізатора «Link Systems 860» із програмним забезпеченням. Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматизованому Fe-K $\alpha$  випромінюванні. Теоретичний розрахунок дифрактограм фаз було виконано з використанням програми «CaRIne v. 3.1».

## II. Результати та їх обговорення

Структура  $Fe_2B$  має об'ємноцентровану тетрагональну елементарну комірку та відноситься до структурного типу  $CuAl_2 D_{4h}^{18} - I4/mcm$  з 12 атомами в елементарній комірці [9-10]. В структурі фази  $Fe_2B$  відбувається пошарове розташування площин з атомів заліза, які утворюють однакові квадратні сітки та площин з атомів бору [5]. Площину для  $z = 0,5$  розвернуто на кут  $\varphi = 37,6^\circ$  по відношенню до площини ( $z = 0; 1$ ). Для побудови кристалічної структури та теоретичних ліній даної фази на дифрактограмі було використано програму «CaRIne v. 3.1» (рис. 1). Отримані криві на дифрактограмі збігаються з дифрактограмою ASTM.

Атоми бору розташовані у вершинах тетрагональної призми. У бориді  $Fe_2B$  існують площини без атомів бору, наприклад (110) [11]. Наявність площин з різною щільністю упаковки

повинно сприяти різкій анізотропії росту бориду. Анізотропія та сили міжатомної взаємодії приводять до того, що кристали бориду мають форму прямих призм з правильним квадратом в основі та ростуть з найбільшою швидкістю в напрямку (011), що призводить до збагачення їх домішками й дефектами та сприяє утворенню неоднорідності, а саме пор, тріщин тощо. Ймовірно, наявність вакансій в структурі  $Fe_2B$  внаслідок видалення атомів бору з решітки надає дуже сприятливі умови для впровадження атомів карбону, оскільки атоми карбону з вакансіями утворюють стабільні комплекси, в наслідок чого збільшується ковалентний зв'язок [12].

В результаті легування бориду карбоном спостерігається незначна зміна параметру ґратки (табл. 1).

Присутність карбону в сплавi на основі заліза з вмістом бору 10,0 % (мас.) призводить до збільшення числового значення розміру кристалітів, ступінь

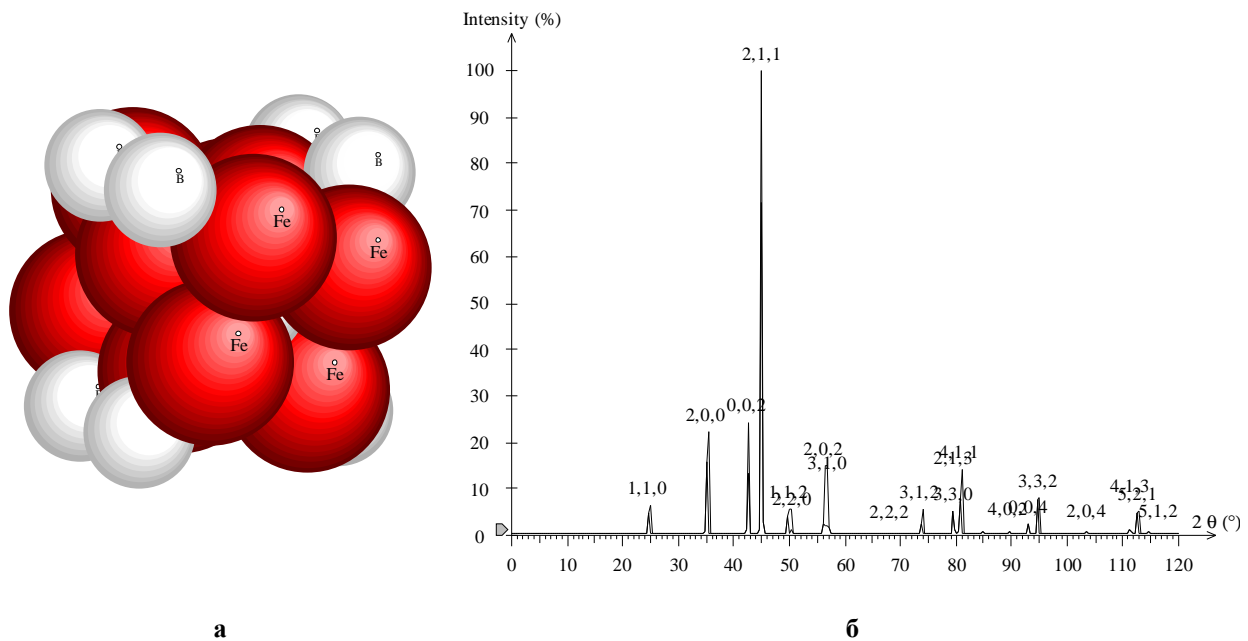


Fig. 1. Structure of boride phase  $Fe_2B$  phases (a) and diffractogram (b).

Table 1

The parameters of the crystal lattice of phase  $Fe_2B$

Вміст, % (мас.)		$Fe_2B_{\text{експер}}$		$Fe_2B_{\text{табл.}}$		Джерело
Бору	Карбону	a, Å	c, Å	a, Å	c, Å	
10,0	-	5,1074	4,2464	5,108	4,242	[1]
10,0	0,1	5,1109	4,2398	5,109	4,24	[2]
10,0	0,3	5,1137	4,2372	5,109	4,249	[9]
10,0	0,5	5,1142	4,2355	5,09	4,235	[10]

Table 2

Crystallite size, degree of microstresses and density of dislocations in boride  $Fe_2B$

Вміст, % (мас.)		Розмір кристалітів L, Å	Ступінь мікронапружень	Густина дислокацій, $\rho \times 10^{10}$ , $см^{-2}$
Бору	Карбону			
10,0	-	452	$2,13 \cdot 10^{-3}$	6,52
10,0	0,1	692	$1,63 \cdot 10^{-3}$	10,6
10,0	0,3	1092	$3,23 \cdot 10^{-3}$	10,87
10,0	0,6	1215	$4,04 \cdot 10^{-4}$	11,79

**Table 3**

Microhardness and composition of boride Fe<sub>2</sub>B in depending on the content of boron and carbon in the alloy

Вміст, % (мас.)		Мікротвердість Нц, ГПа	Вміст бору, % (мас.)	Вміст карбону, % (мас.)
Бору	Карбону			
10,0	-	14,89	8,83	-
10,0	0,2	15,09	8,57	0,16
10,0	0,3	15,13	8,48	0,18
10,0	0,6	15,13	8,45	0,32

мікронапружень та густини діслокацій (табл. 2).

Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що в бориді Fe<sub>2</sub>B масовий вміст бору становить 8,6-8,25%, а карбону – 0,15 - 0,4 % (мас.), інше – залізо.

Аналіз отриманих результатів дозволив зробити припущення, що можливе заміщення атомів бору атомами карбону в кристалічній решітці бориду Fe<sub>2</sub>B. Більш того, було експериментально визначено межу розчинності 0,15 - 0,4 % (мас.).

Для отримання розрахункових результатів межі розчинності атомів карбону в решітці бориду Fe<sub>2</sub>B було застосовано квазіхімічний метод [13]. Розташування атомів бору в решітці бориду Fe<sub>2</sub>B умовно можна розділити на дві підрешітки. Перша підрешітка – розташування атомів бору, які мають вісім найближчих атомів заліза на відстані 2,17 Å. Другу підрешітку умовно розділили на дві. В першій два атоми розташовані на відстані 2,12 Å, а в другій чотири – на відстані 3,61 Å один від одного (див.

рис. 1, а).

Взаємодію атомів Fe-Fe, Fe-B, Fe-C можна врахувати наступним чином: енергії взаємодії пар атомів  $v_{FeB}$ ,  $v_{FeC}$ ,  $v_{BB}$ ,  $v_{CB}$ ,  $v_{CC}$  та для чотирьох атомів бору, розташованих на відстані 3,61 Å –  $v'_{BB}$ ,  $v'_{CB}$  та  $v'_{CC}$ . Для числових значень енергії взаємодії пар атомів використовували результати, наведені в роботі [14].

Вільну енергію бориду Fe<sub>2</sub>B можна визначити за формулою:  $F = E - kT \ln W$ , де E – внутрішня енергія фази Fe<sub>2</sub>B, W – термодинамічна вірогідність розміщення атомів у вузлах кристалічної решітки бориду,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

Таким чином, вільна енергія бориду Fe<sub>2</sub>B визначається таким чином:

$$F = - \sum_{i=1}^8 (N_{Fe_i}^{(1)} N_B^{(2)} v_{FeB} + N_{Fe_i}^{(1)} N_C^{(2)} v_{FeC}) - \sum_{i=1}^2 \left( N_{B_i}^{(2)} N_B^{(2)} v_{BB} + N_C^{(2)} N_{B_i}^{(2)} v_{CB} + N_{C_i}^{(2)} N_C^{(2)} v_{CC} \right) - \\ - \sum_{i=1}^4 \left( N_{B_i}^{(21)} N_B^{(21)} v'_{BB} + N_C^{(21)} N_{B_i}^{(21)} v'_{CB} + N_{C_i}^{(21)} N_C^{(21)} v'_{CC} \right) - \\ - kT (N (\ln N - 1) - N_B^{(2)} (\ln N_B^{(2)} - 1) - N_B^{(21)} (\ln N_B^{(21)} - 1) - N_C^{(2)} (\ln N_C^{(2)} - 1) - N_C^{(21)} (\ln N_C^{(21)} - 1) - \\ - (N - N_B - N_C) (\ln (N - N_B - N_C) - 1))$$

тут  $N_B = N_B^{(2)} + N_B^{(21)}$ ,  $N_C = N_C^{(2)} + N_C^{(21)}$ , де  $N_{Fe}^{(1)}$  – кількість атомів заліза в першій решітці,  $N_B^{(2)}$  та  $N_C^{(2)}$  – кількість атомів бору та карбону в другій підрешітці, N – загальна кількість вузлів, відповідно.

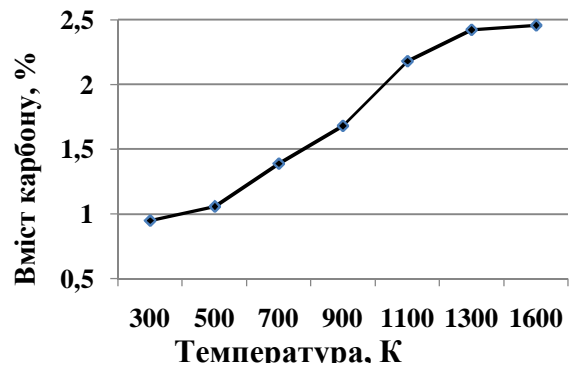
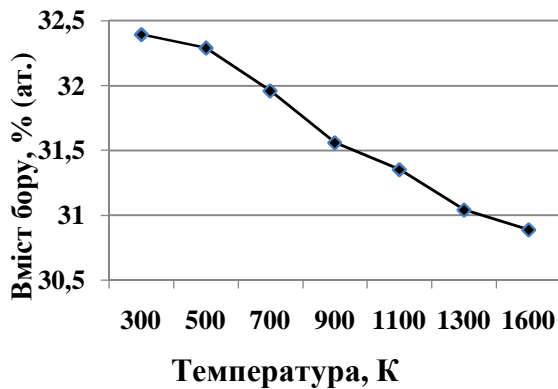
Щоб розрахувати розчинність карбону в бориді, потрібно знайти розв'язок системи рівнянь:

$$\frac{\partial F}{\partial N_B^{(2)}} = 0, \frac{\partial F}{\partial N_B^{(21)}} = 0, \frac{\partial F}{\partial N_C^{(2)}} = 0 \text{ та } \frac{\partial F}{\partial N_C^{(21)}} = 0. \quad (1)$$

Отримана 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 кожного з кожного з рівнянь системи (1) у вигляді ряду Тейлора (це припустимо за умовами його збіжності):

$$\frac{\partial F}{\partial N_B^{(2)}} = - \sum_{i=1}^8 N_{Fe_i}^{(1)} v_{FeB} - \sum_{i=1}^2 (2 N_{B_i}^{(2)} v_{BB} + N_{C_i}^{(2)} v_{CB}) - kT \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N_B^{(2)} - 1)^n}{n} + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N - N_B - N_C - 1)^n}{n} = 0; \\
 \frac{\partial F}{\partial N_B^{(2)}} &= - \sum_{i=1}^4 \left( 2N_{B_i}^{(2)} v_{BB} + N_{C_i}^{(2)} v_{CB} \right) - kT \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N_B^{(2)} - 1)^n}{n} + \right. \\
 & \left. + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N - N_B - N_C - 1)^n}{n} \right) = 0 \\
 \frac{\partial F}{\partial N_C^{(2)}} &= - \sum_{i=1}^8 N_{Fe_i}^{(1)} N_C^{(2)} v_{FeC} - \sum_{i=1}^2 \left( N_{B_i}^{(2)} v_{CB} + 2N_{C_i}^{(2)} v_{CC} \right) - kT \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N_C^{(2)} - 1)^n}{n} + \right. \\
 & \left. + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N - N_B - N_C - 1)^n}{n} \right) = 0; \\
 \frac{\partial F}{\partial N_C^{(2)}} &= - \sum_{i=1}^4 \left( N_{B_i}^{(2)} v_{CB} + 2N_{C_i}^{(2)} v_{CC} \right) - kT \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N_C^{(2)} - 1)^n}{n} + \right.
 \end{aligned}$$



**а** **б**  
**Fig. 2.** Temperature dependence of the content of boron (a) and carbon (b).

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N - N_B - N_C - 1)^n}{n} = 0 \tag{2}$$

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 бориді Fe<sub>2</sub>B зменшується, а карбону – збільшується (рис. 2).

Аналіз отриманих результатів дозволив визначити розчинність карбону в бориді Fe<sub>2</sub>B, а саме: встановлено, що карбон може заміщати до 3 – 8 % атомів бору в залежності від температури, що добре узгоджуються з експериментальними даними. При високих температурах розчинність карбону в даній фазі зростає.

## Висновки

У роботі досліджено вплив карбону на структурні та фізичні властивості бориду заліза Fe<sub>2</sub>B 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 Fe<sub>2</sub>B призводить до незначної деформації кристалічної решітки та впливає на фізичні характеристики бориду. За допомогою квазіхімічного методу отримано вільну енергію бориду Fe<sub>2</sub>B та визначено вміст в цій фазі карбону. Виявлено, що карбон може заміщати до 3 – 8 % атомів бору в фазі Fe<sub>2</sub>B в залежності від температури. При високих температурах розчинність карбону в даній фазі

зростає. Отримані в роботі розрахункові дані добре узгоджуються з експериментом.

**Філоненко Н.Ю.**-кандидат фізико-математичних наук, викладач кафедри медико-біологічної фізики та інформатики;

**Галдіна О.М.**-кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри теоретичної фізики.

- [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] E.V. Suhovaja, Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu 16(15), 106 (2008).
- [4] N.Ju. Filonenko, E.Ju. Bereza, O.G. Bezrukavaja, VANT 5(87), 168 (2013).
- [5] A.S. Pomel'nikova, M.N. Shipko, M.A. Stepovich, Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhronnye i nejtronnye issledovanija 3, 99 (2011).
- [6] N.Ju.Filonenko, Fizika i himija tverdogo tila 12(2), 370 (2011).
- [7] Z. A. Matysina, A. M Yeremenko., A. L. Chuprina. Metal. 2003, 4 (2003).
- [8] S.V. Tverdohlebova, Visnik Dnipropetrov. nac. un-tu. Ser. Fizika. Radioelektronika 14(12/1), 100 (2007).
- [9] Ju.B. Kuz'ma, Kristallohimija boridov (Vishha shkola, 1983).
- [10] K. Shubert. Kristallicheskie struktury dvuhkomponentnyh faz (Metallurgija, Moskva, 1971).
- [11] V.A. Barinov, V.A. Curin, S.I. Novikov i dr., FMM 103(5), 497 (2007).
- [12] D. A.Baklanov, I. E. Vnukov, Ju. V.Zhandarmov, R. A. Shatohin, Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhronnye i nejtronnye issledovanija 4, 7 (2010).
- [13] Z.A. Matysina, M.I. Miljan, Teorija rastvorimosti v uporjadochennyh fazah (DGU, Dnepropetrovsk, 1991).
- [14] O.Ju. Bereza, N.Ju. Filonenko, O.S. Baskevich, Fizika i himija tverdogo tila (13)3, 968 (2012).

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

## Effect of Carbon on the Physical and Structural Properties of Boride Fe<sub>2</sub>B

<sup>1</sup>Dnipropetrovsk State Medical Academy, 9 Dzerzhinsky Str., Dnipropetrovsk, 49044, Ukraine;

<sup>2</sup>Oles Honchar Dnipropetrovsk national university, 72 Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine

For Fe-B and Fe-B-C system alloys one of the structure constituent is iron boride Fe<sub>2</sub>B but in the literature there is no information on carbon solubility limit in iron boride Fe<sub>2</sub>B. The object of this paper is to reveal the effect of carbon on the physical and structural properties of boride Fe<sub>2</sub>B.

Investigation was performed for the specimens with carbon content of 0,05 - 0,80 % (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.

It is found that carbon doping of boride Fe<sub>2</sub>B leads to a feeble lattice strain and effects on the physical characteristics of boride. We estimate the free energy of boride Fe<sub>2</sub>B and carbon content in Fe<sub>2</sub>B phase. Carbon can substitute up to 3 – 8 % of boron atoms in Fe<sub>2</sub>B phase depending on the temperature which is verified by experimental data. The carbon solubility in this phase is also examined.

**Keywords:** iron boride Fe<sub>2</sub>B, Fe-B alloys, free energy of the phase, carbon solubility.