

Ю.Г. Чабак^{1,2}, М.А. Голинський¹, В.Г. Єфременко^{1,2}, Х. Халфа³, В.І. Зурнаджи^{1,2},
Б.В. Єфременко¹, О.В. Цветкова¹, А.В. Джеренова¹

Збагачені на титан карбобориди в мультикомпонентному високобористому сплаві: розподіл хімічних елементів та механізм формування

¹Приазовський державний технічний університет, Дніпро, Україна, vgfremenko@gmail.com

²Інститут матеріалознавства Словацької Академії наук, Кошице, Словаччина

³Центральний інститут металургійних досліджень і розробок, Елтебін, Хелван, Каїр, Єгипет

У статті наведено результати дослідження морфології, хімічного складу і розподілу хімічних елементів у збагаченому на титан карбобориді М(С,В), присутньому в мультикомпонентному сплаві (мас.%) Fe-0,72C-2,75B-5,05W-5,57Mo-10,35Cr-2,60Ti. Дослідження виконано із застосуванням методів оптичної та скануючої/трансмисійної електронної мікроскопії, а також енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Встановлено, що карбоборид М(С,В) знаходиться у структурі у вигляді дисперсних полігональних часток середнім розміром 0,5-7,3 мкм із різною морфологією: «дуплексною» та «однорідною». Дуплексні включення мають збагачене на титан (75 мас. %) «ядро» (Ti(C,B)) та збіднену на титан (47 мас. %) «оболонку» ((Ti,W,Mo),V)(C,B)). Однорідні включення характеризуються рівномірним розподілом елементів; за хімічним складом вони близькі до «оболонки» дуплексних часток. Співвідношення В:С (ат.%) для «ядра», «оболонки» та однорідного включення становить 1:2,5, 1:3,3 і 1:3,2, відповідно. Представлено хімічні формули дуплексних та однорідних М(С,В) включень та запропоновано механізм їх утворення.

Ключові слова: мультикомпонентний чавун, мікроструктура, енергодисперсійний аналіз, карбоборид титану, дуплексні включення.

Подано до редакції 19.08.2023; прийнято до друку 22.11.2023.

Вступ

Карбід титану TiC та борид титану TiB₂ є важливими структурними складовими матеріалів трибологічного призначення (чавунів, інструментальних сплавів, композитів, тощо [1-3]). Їх основна перевага полягає у високій твердості (2500-3200 HV [4]), яка перевищує твердість багатьох абразивних матеріалів, що дозволяє ефективно підвищувати абразивну зносостійкість різних сплавів (високохромистих чавунів [5], біомедичного сплаву CoCrMo [6], наплавлених шарів [7], покриттів [8], композитів [9] тощо). Крім того, подібно до інших керамічних сполук [10], TiC і TiB₂ мають підвищену термічну стабільність; до того ж, кристалізуючись

першими при високій температурі, вони подрібнюють структуру ливарних сплавів за рахунок зародкового ефекту [11-14]. Так, Wu та ін. [12] встановили, що додавання 1,5 % Ti до заевтектичного чавуну 4 % C-20 % Cr зменшує в 2,5 рази еквівалентний діаметр первинних карбідів M₇C₃. Подібний вплив титану зафіксували Zhang та ін. [13], які виявили сильний ефект нуклеації дуплексних часток TiC/NbC у 3,7 % C-25 % Cr через меншу невідповідність параметрів решітки з решіткою карбіду M₇C₃. Згідно з даними, наведеним Bedolla-Jacuinde та ін. [14], введення 2 % Ti в чавун 2.5wt.%C-15wt.%Cr-3wt.%Mo зменшило показник SDAS (відстань між вторинними осями дендритів) у півтори рази. Додавання титану знижує крихкість ливарних сплавів із високим вмістом бору за

рахунок заміни евтектичних боридів заліза Fe_2B , присутніх у вигляді сітки по границях дендритів, на рівномірно розподілені рівновісні включення TiB_2 [15, 16].

Будучи доданим до Fe-C-B сплавів, титан зв'язується в першу чергу із вуглецем, а не з бором. За даними [17], введення 0,2-0,55 % Ti до високобористої швидкорізальної сталі призвело до утворення лише карбиду TiC, незважаючи на наявність у сплаві 2% В. Втім, за інших вмісту титану та співвідношення C/B можливе утворення борокарбиду на основі Ti (наприклад, $Ti(B_2C)$ (де $Ti = Ti, V, Cr, Mn, Fe$) [18]). Оскільки титан має високу спорідненість до вуглецю, він переважає в конкуренції з іншими елементами, утворюючи карбід TiC з високим вмістом титану і мінімальною присутністю інших елементів [19]. Однак при високих концентраціях в утворенні карбиду титану можуть брати участь інші сильні карбідоутворюючі елементи (W, Mo, V), що призводить до часткового заміщення титану в решітці TiC. Цей випадок відноситься до «гібридних» мультикомпонентних сплавів з високим вмістом бору [20-22], в яких виявлено складнолегований карбоборид $M(C,B)$ на основі Ti. Дана робота була присвячена вивченню цієї сполуки з акцентом на її структурних особливостях, хімічному складі та розподілу хімічних елементів.

I. Експериментальна методика

Експериментальним матеріалом слугував литий сплав із групи «гібридних» високобористих мультикомпонентних сплавів, описаних у [21, 22]. Сплав був виготовлений литтям у піщані форми згідно з процедурою, описаною в [21], з хімічним складом (мас. %): 0,72 % C; 2,75 % B; 0,90 % Mn; 1,10 % Si;

10,35 % Cr, 5,05 % W, 5,57 % Mo, 2,60 % Ti, Fe – основа. Зразки вирізали з литої заготовки, полірували та протравлювали реактивом 4%-м розчином Nital. Мікроструктурні дослідження проводили за допомогою оптичного мікроскопа (ОМ) Olympus GX71, сканувального електронного мікроскопу (SEM) JEOL JSM-7000F та трансмісійного електронного мікроскопу JEOL JEM-2100F/CESCOR. Хімічний склад визначали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) з використанням детектора INCAx-sight (Oxford Instruments). За фазовий хімічний склад приймали середнє значення 4-6 замірів, отриманих з однакових фазових компонентів структури.

II. Результати і обговорення

Результати комплексного дослідження та термодинамічного аналізу структуроутворення в досліджуваному сплаві представлені в наших попередніх роботах [21-23]. Як видно з рисунку 1, сплав має гетерофазну структуру, що складається з різних фазово-структурних складових, а саме [21, 22]: (а) крупних включень призматичної форми (первинних включень борокарбиду $M_2(B,C)_5$); (б) подовжених евтектичних пластин борокарбиду $M_2(B,C)_5$ та карбобориду $M_7(C,B)_3$; (в) рівновісних дисперсних включень збагачених титаном карбоборидів $M(C,B)$ (останні позначені стрілками на рис. 1а).

Збільшені зображення карбобориду $M(C,B)$ наведено на рис. 1b-d. Об'ємна частка включень $M(C,B)$ складає 7,3 % [21]. Вони мають рівновісну гранчасту форму з перерізом, що становить 0,5-7,3 мкм (середнє значення – $4,22 \pm 0,48$ мкм). Включення розташовані в структурі металевої

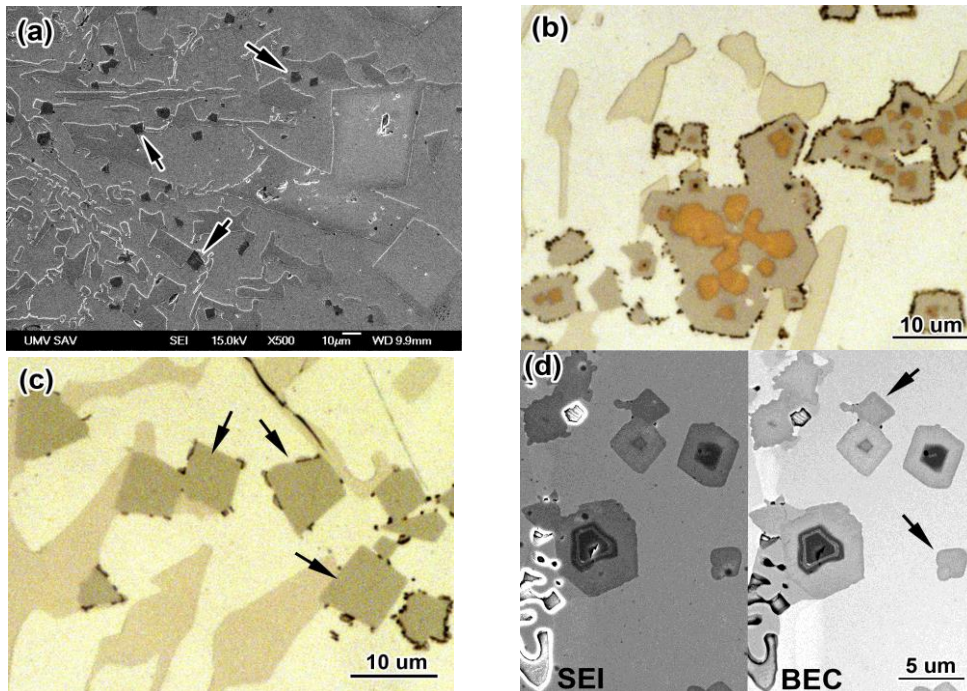


Рис.1. Мікроструктура експериментального сплаву: (а) загальний вигляд, (б) дулексний карбоборид $M(C,B)$, (в) однорідний карбоборид $M(C,B)$, (г) дулексні та однорідні включення (а – SEM/SEI зображення; б, с – ОМ зображення, d – зображення SEM/SEI/BEC).

матрицi переважно окремо одне від одного; при цьому, в структурi спостерiгаються окремі конгломерати частинок, які сягають до 35 мкм в довжину i 25 мкм в ширину (рис. 1b). Включення М(С,В) вiзуально подiляються на двi групи. Основна частка включень має дуплексну структуру, яка складається iз чiтко диференцiйованих «ядра» та «оболонки» (рис. 1б). На оптичних зображеннях «ядро» має жовтий колiр, а «оболонка» – сiрий колiр. Iнша група часток має однорiдну за кольором морфологiю (показанi стрiлками на рис. 1с та 1d). На електронних зображеннях у вторинних електронах (Secondary Electron Image – SEI) «ядро» вирiзняється як темна область з чiтко окресленими межами (рис. 1d). «Ядро» є багатогранником, форма якого приблизно вiдповiдає формi включення. В деяких великих дуплексних частках «ядро» має дендритоподiбну форму (рис. 1b), яка є характерною для бiльших частинок. На зображеннях у вiдбитих електронах (Back-Scattered Electron Composition – BEC) (права частина рис. 1d) ядро має темний колiр, що вказує на його збагачення елементами з малим атомним номером, швидше за все бором ($Z_B=5$), вуглецем ($Z_C=6$) i титаном ($Z_{Ti}=22$).

Хiмична неоднорiднiсть включень М(С,В) була бiльш детально вивчена за допомогою EDS аналізу. На рис. 2 представлено профiлi розподiлу хiмичних елементiв по перетину дуплексних та однорiдних включень. У дуплекснiй частцi (рис. 2a) профiль титану демонструє високий (вiдносно матрицi) вiмст цього елемента з додатковим вираженням пiдвищенням кривої в «ядрi» включення. Профiлi вуглецю та бору зростають при переходi вiд матрицi до включення, але знижуються в «ядрi»; при цьому концентрацiя вуглецю во включеннi є вищою за концентрацiю бору. Подiбна форма профiлю (зi

зниженням до рiвня матрицi на «ядрi» включення) характерна й для профiлiв W i Mo (рис. 2b). Розподiл ванадiю є бiльш рiвномiрним у порiвняннi з W i Mo: у «ядрi» фiксується лише з невеликим зниження кривої розподiлу. В той же час, залiзо майже повнiстю вiдсутнє у включеннi. Рис. 2a i 2b показують, що дуплексне включення є комплексно-легованим карбоборидом титану, в якому титан здебiльшого зосереджений у «ядрi», тодi як iншi елементи (С, В, W, Mo) в основному присутнi в «оболонцi». Саме зумовлює темний BEC-контраст «ядра», оскільки атомний номер Ti є набагато нижчим за iншi карбiдоутворюючi елементи.

В однорiдному включеннi (рис. 2b) також виявлено пiдвищений (вiдносно матрицi) вiмст усiх зазначених (крiм залiза) хiмичних елементiв. Характерною рисою цих включень є вiдносно рiвномiрний розподiл хiмичних елементiв вздовж лiнii сканування. Винятком є незначне пiдвищення концентрацiї молiбдену в периферiйних дiлянках включення, де також зафiксовано певне зниження вiмсту титану (позначено стрiлками на рис. 2b).

Кiлькiсні данi щодо хiмичного складу «ядра» та «оболонки» були отриманi шляхом локального аналізу EDS. Як впливає з рис. 3, результати EDS вимiрювань в цiлому повнiстю вiдповiдають лiнiйному розподiлу елементiв (рис. 2). Середня концентрацiя титану в «ядрi» становить 75,6 мас. %, що значно (на 32 мас. %) перевищує вiмст титану в «оболонцi». Вiдповiдно, загальна кiлькiсть вуглецю та бору в «ядрi» (16 мас. %) на 10,8 % менша за «оболонку». З урахуванням того, що загальний вiмст iнших елементiв є незначним (не перевищує 9 мас. %) атомна концентрацiя титану в «ядрi» становить 83,7 ат. %, що близько до стехiометричної атомної концентрацiї Ti в карбiдi TiC (80 ат. %). Таким чином,

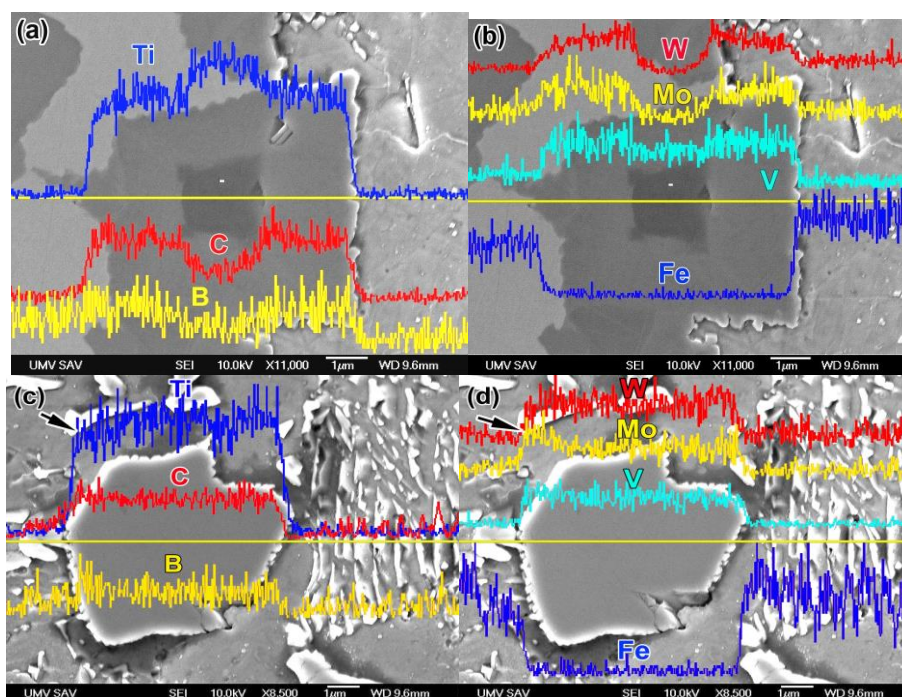


Рис. 2. Профiлi розподiлу елементiв (С, В, Ti, W, Mo, V, Fe) по перетину карбобориду М(С,В): а, b – дуплексне включення, с, d – однорiдне включення.

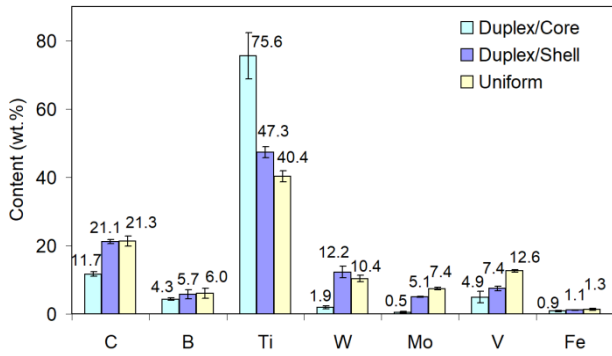


Рис. 3. Хімічний склад дуплексних та однорідних карбоборидів титану.

«ядро» можна вважати карбідом TiC з частковою заміною вуглецю на бор (атомні концентрації цих елементів у «ядрі» становлять 9,7 ат.% і 5,3 ат.% відповідно). В хімічному складі титан так само залишається основним елементом, але загальна кількість домішкових елементів – W, V, Mo, Fe – значно більшою за «ядро», сягаючи 25,9 мас. %. Відповідно, атомний вміст Ti в «оболонці» зменшується до 64,9 ат. %, а вміст вуглецю та бору зростає до 21,7 ат. % та 8,7 ат. % відповідно. Різниця в хімічному складі між «ядром» і «оболонкою» ілюструється EDS спектрами, показаними на рис. 4а і 4б відповідно. Відповідно до хімічного складу включень, формули «ядра» та «оболонки» можна представити як $(Ti_{0.92}V_{0.06}W_{0.01}Fe_{0.01})(C_{0.71}B_{0.29})$ і $(Ti_{0.78}V_{0.11}W_{0.05}Mo_{0.04}Fe_{0.02})(C_{0.77}B_{0.23})$ відповідно.

Як впливає з рис. 3, хімічний склад однорідних частинок, збагачених на титан, є досить близьким до «оболонки» з незначною різницею у вмісті C, B, W та Mo. Більш помітні відмінності стосуються титану (зменшення на 6,9 мас. %) та V (збільшення на 5,2 мас.%). Атомна концентрація Ti становить 59,4 ат.%, що є навіть нижчим за «оболонки». Про це свідчить зміна співвідношення інтенсивностей енергетичних піків Ti, W, V, та Mo, представлених на рис. 4с. Хімічна формула однорідного включення може бути представлена як $(Ti_{0.67}V_{0.20}Mo_{0.06}W_{0.05}Fe_{0.02})(C_{0.76}B_{0.24})$. Співвідношення B:C (ат.%) становить 1:2,5, 1:3,3 і 1:3,2 для «ядра», «оболонки» і однорідного включення відповідно. Таким чином, збіднені на титан включення вміщують більше вуглецю та меншу бору порівняно із збагаченим на титан «ядром».

Утворення двох морфологічно різних сполук на основі Ti імовірно є наслідком спільного введення в

сплав легуючих елементів, які утворюють карбіди/карбобориди при кристалізації у високотемпературних областях. На рисунку 5а представлено розраховану за допомогою програми «Thermo-Calc» псевдобінарну фазову діаграму «М – Бор» (де М – хімічний склад сплаву, за винятком бору), взяту з [23], де експериментальний сплав позначено пунктирною лінією червоного кольору. Відповідно до діаграми, кристалізація сплаву розпочинається з виділення бориду вольфраму WB при 1472 °C. При 1460 °C розпочинається формування карбіду TiC. Далі, WB і TiC кристалізуються разом в широкому діапазоні температур (1460-1126 °C), в якому більш низька енергія Гіббса відповідає саме карбіду титану (рис. 5b), що означає його провідну роль у формуванні структури.

Можна припустити, що в реальних умовах зародки TiC виникають у тих ділянках розплаву, в яких концентрація титану є достатньою для зв'язування з вуглецем в стехіометричному співвідношенні. Згідно з рис. 5а та 5b, борид титану TiB₂ не утворюється за температур нижче 1000 °C. В той же час, в інтервалі 978...475 °C [23] саме TiB₂ має найнижчу енергію Гіббса, що відображає високий потенціал бору у зв'язуванні із титаном. Як впливає з результатів EDS-аналізу, цей потенціал проявляється навіть за більшої температури, коли бор конкурує з вуглецем при утворенні TiC. В результаті, бор частково (на одну третину) заміщує вуглець в решітці карбіду TiC перетворюючи його на карбоборид Ti(C,B) зі стехіометричним вмістом титану (який стає «ядром» дуплексного включення) (рис. 6 а). Його поява призводить до збіднення навколишнього розплаву на титан, де вміст інших легуючих елементів залишається досить високим (рис. 6b). У цій області W, Mo і V активно долучаються до утворення включень, продовжуючи за дефіциту атомів титану будувати кубічну TiC решітку по тих же самих кристалографічних площинах. В результаті навколо «ядра» Ti(C,B) утворюється «оболонка» (Ti,W,Mo,V)(C,B), зовнішні контури якої в цілому повторюють контури «ядра». «Оболонка» зростає до тих пір, доки оточуючі ділянки не будуть критично збіднені на усі легуючі елементи (рис. 6с), що припиняє подальше зростання включення. Слід зазначити, що хром практично не бере участі в утворенні цього включення, незважаючи на його

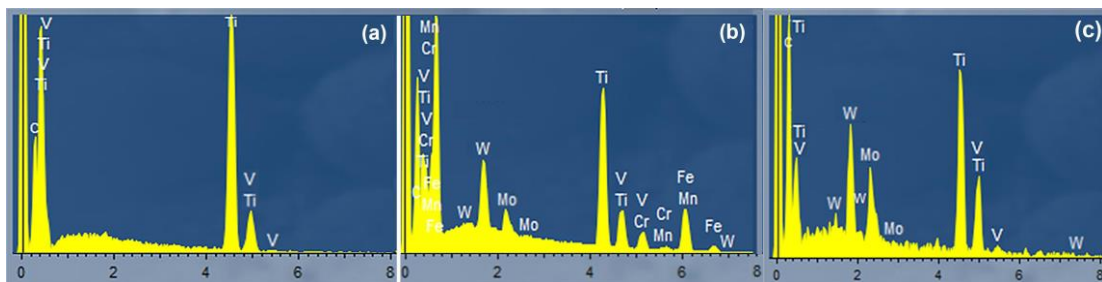


Рис. 4. EDX спектри, отримані із дуплексного (а,б) та однорідного (с) включення (а – «ядро», б – «оболонка»).

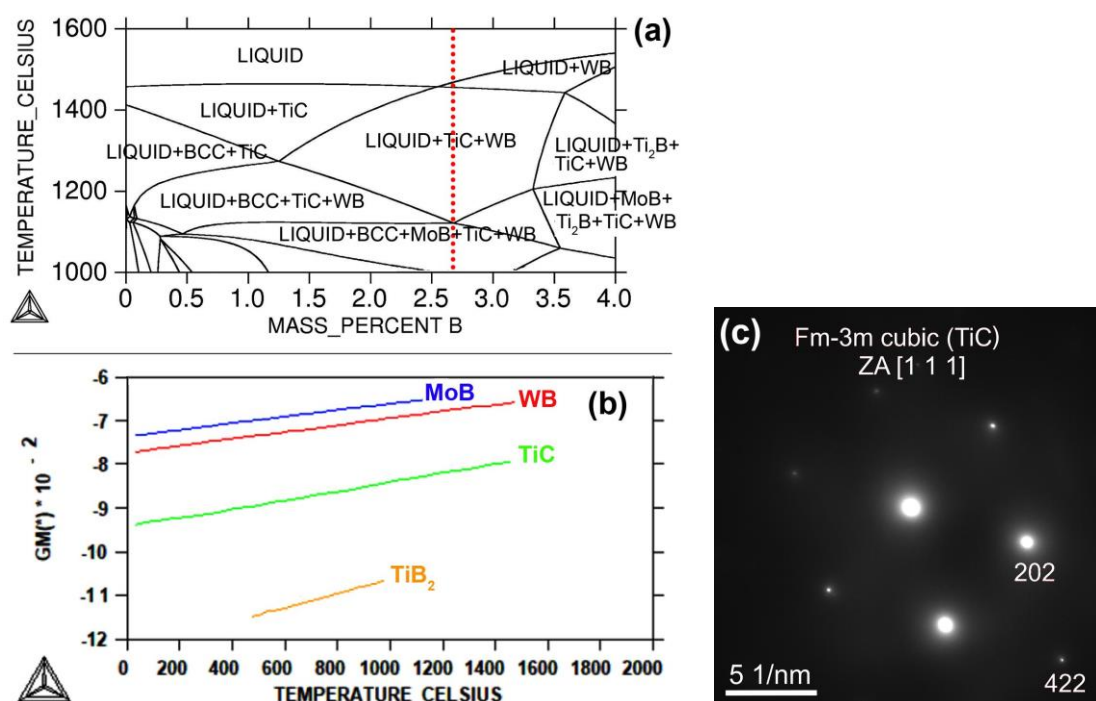


Рис. 5. Псевдобінарна діаграма системи «М – Бор» (де М – хімічний склад досліджуваного сплаву) (а), температурна залежність енергії Гіббса для карбиду TiC та боридів TiB_2 , WB, MoB (б), SADE зображення «оболонки», що вказує на наявність решітки, близької до TiC. (Рис. (а) та (б) взяті із [23]).

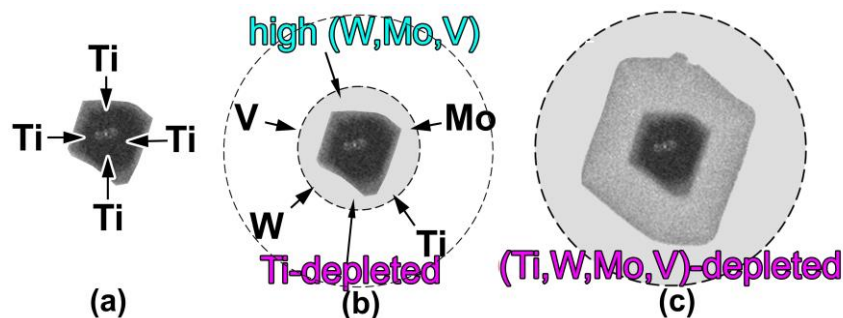


Рис. 6. Механізм утворення дулексного карбобориду $M(C,B)$: (а) формування «ядра», (б) початок утворення «оболонки», (с) завершення процесу утворення частки. (Сірим кольором позначені ділянки, збіднені на легуючі елементи).

високий вміст у сплаві (10 %). Це пояснюється меншою спорідненістю хрому до вуглецю та бору, порівняно із вищевказаними елементами [24, 25].

Що стосується однорідних карбоборидів $M(C,B)$, то вони, імовірно, з'являються в розплаві, де концентрація Ti була недостатньою для кристалізації $Ti(C,B)$. Тут Ti, W, Mo та V діють разом із самого початку, створюючи сполуку $(Ti,W,Mo,V)(C,B)$, що призводить до їх рівномірного розподілу в включенні. Але і в цьому випадку титан відіграє ключову роль, визначаючи тип решітки, подібної до $Ti(C,B)$. Відповідно до рентгенограми [21], обидві типи включення (дулексні та однорідні) демонстрували однакові дифракційні максимуми, характерні для карбиду TiC з кубічною решіткою типу NaCl. Це також було підтверджено трансмісійною мікроскопією, яка виявила TiC-подібну кристалічну структуру «оболонки» у дулексному включенні (рис. 5с). Дулексна будова карбоборидів титану є наслідком

мультикомпонентного легування [20, 22], спрямованого на конкуренцію елементів за зв'язування з вуглецем і бором. Це призводить до утворення нестехіометричних фаз із вираженою нерівномірністю розподілу елементів. Іншими (окрім карбобориду $M(C,B)$) проявами цієї нерівномірності в досліджуваних «гібридних» мультикомпонентних сплавах є дулексний характер первинних включень карбобориду $M_2(B,C)_5$ (які складаються із збагаченого на W «ядра» та збідненої на W, але збагаченої на Cr «оболонки»), а також виражена сегрегація Mo і Fe в евтектичних пластинах бороментиту $M_3(C,B)$ [21, 22]. Вивчення мікромеханічних властивостей є метою майбутніх досліджень, спрямованих на більш повну характеристику дулексної природи збагаченого на Ti карбобориду $M(C,B)$.

Висновки

Показано, що додавання 2,60 мас.% Тi до багатокомпонентного литого сплаву (мас.%) Fe-0,72C-2,75V-5,05W-5,57Mo-10,35Cr призводить до утворення карбобориду титану М(С, В) дуплексної («ядро»/«оболонка») та однорідної морфологій. У дуплексних включеннях «ядро» являє собою збагачений на титан (~75 мас. % Тi) карбоборид (Ti_{0.92}V_{0.06}W_{0.01}Fe_{0.01})(C_{0.71}B_{0.29}), а «оболонка» – збіднений на титан (47 мас.% Тi) карбоборид (Ti_{0.78}V_{0.11}W_{0.05}Mo_{0.04}Fe_{0.02})(C_{0.77}B_{0.23}). В однорідних включеннях елементи розподілені рівномірно, а хімічний склад є близьким до складу «оболонки», вміщуючи близько 40 мас.% Тi і 30 мас.% (W+Mo+V). У карбобориді М(С,В) вуглець переважає над бором із співвідношенням В:С (ат. %), що становить 1:2,5 для «ядра» та 1:3,3(3,2) – для «оболонки» та однорідних включень.

Подяки

Дослідження виконано за фінансової підтримки

Міністерства освіти і науки України (проект № 0123U101834). В.Г. Єфременко, Ю.Г. Чабак та В.І. Зурнаджи високо цінують підтримку в рамках «EU Next Generation EU через План відновлення та стійкості Словаччини» за проектами № 09I03-03-V01-00061 та № 09I03-03-V01-00099, відповідно.

Чабак Ю.Г. – доцент, кандидат технічних наук, доцент кафедри фізики;

Голинський М.А. – магістрант;

Єфременко В.Г. – професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри фізики;

Зурнаджи В.І. – кандидат технічних наук, доцент кафедри фізики;

Халфа Х. – доктор наук, доцент кафедри технології сталі;

Єфременко Б.В. – кандидат технічних наук, доцент кафедри біомедичної інженерії;

Цветкова О.В. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики;

Джеренова А.В. – старший викладач кафедри фізики.

- [1] A. E. Karantzalis, Z. Arni, K. Tsirka, A. Evangelou, A. Lekatou, V. Dracopoulos, *Fabrication of TiC-Reinforced Composites by Vacuum Arc Melting: TiC Mode of Reprecipitation in Different Molten Metals and Alloys*, Journal of Materials Engineering and Performance, 25(8), 12 (2016); <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2195-0>.
- [2] Y. Wei, Y. Chen, S. Liang, L. Zhu, Y. Li, L. Jia, *Microstructure and Mechanical Properties of TiC Reinforced TZM Composites Prepared by Spark Plasma Sintering*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 116, 13, 2023; <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106345>.
- [3] S. G. Karnaukh, O. E. Markov, L. I. Aliieva, V. V. Kukhar, *Designing and Researching of the Equipment for Cutting by Breaking of Rolled Stock*, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 109(9-12), 8 (2020); <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05824-7>.
- [4] H.O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing, and Applications*. (Noyes Publications, Park Ridge, New York, 1996).
- [5] R. N. Jia, T. Q. Tu, K. H. Zheng, Z. B. Jiao, Z. C. Luo, *Abrasive Wear Behavior of TiC-Strengthened Eutectic High Chromium Cast Iron Composites*, Materials Today Communications, 29, 9, (2021); <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102906>.
- [6] F. V. Guerra-López, A. Bedolla-Jacuinde, C. A. León-Patiño, M. Vázquez-Ramos, *The Effect of Small Additions of Nb and Ti on the Sliding Wear Behavior of a Co-30Cr-5Mo Alloy*, Wear, 522, 18 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.204846>.
- [7] Y. Zhou, Y. L. Yang, Da Li, J. Yang, Y. W. Jiang, X. Ren, Q.-X. Yang, *Effect of Titanium Content on Microstructure and Wear Resistance of Fe-Cr-C Hardfacing Layers*, Welding Journal, 91(8), 8 (2012).
- [8] T. V. Loskutova, I. S. Pogrebova, V. G. Khyzhnyak, M. M. Bobina, N. S. Nikitina, *Protective Properties of a New Type Coatings Involving Titanium, Chromium, Aluminum*, Materials Today: Proceedings, 6, 10 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.095>.
- [9] Y. Chabak, V. Efremenko, V. Zurnadzhy, V. Puchý, I. Petryshynets, B. Efremenko, V. Fedun, K. Shimizu, I. Bogomol, V. Kulyk, D. Jakubéczyová, *Structural and Tribological Studies of “(TiC+WC)/Hardened Steel” PMMC Coating Deposited by Air Pulsed Plasma*, Metals, 12 (2), 24 (2022); <https://doi.org/10.3390/met12020218>.
- [10] V. V. Kulyk, Z. A. Duriagina, B. D. Vasylyv, *Effects of Yttria Content and Sintering Temperature on the Microstructure and Tendency to Brittle Fracture of Yttria-Stabilized Zirconia*. Archives of Materials Science and Engineering, 109(2), 15 (2021); <https://doi.org/10.5604/01.3001.0015.2625>.
- [11] Y. Zhang, R. Song, Y. Pei, E. Wen, Z. Zhao, *The Formation of TiC-NbC Core-Shell Structure in Hypereutectic High Chromium Cast Iron Leads to Significant Refinement of Primary M₇C₃*, Journal of Alloys and Compounds, 824, 10 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153806>.
- [12] X. Wu, J. Xing, H. Fu, X. Zhi, *Effect of Titanium on the Morphology of Primary M₇C₃ Carbides in Hypereutectic High Chromium White Iron*, Materials Science and Engineering: A, 457, (1–2), 6 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.006>.
- [13] M. O. Vasylyev, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, T. Ishikawa, *Effect of Low-Energy Inert-Gas Ion Bombardment of the Metal Surface on the Oxygen Adsorption and Oxidation*, Uspehi Fiziki Metallov, 17 (3), 20 (2016); <https://doi.org/10.15407/ufm.17.03.209>.

- [14] A. Bedolla-Jacuinde, R. Correa, J. G. Quezada, C. Maldonado, *Effect of Titanium on the As-Cast Microstructure of a 16% Chromium White Iron*, Materials Science and Engineering: A, 398 (1–2), 12 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.072>.
- [15] Y. Liu, B. Li, J. Li, L. He, S. Gao, T. G. Nieh, *Effect of Titanium on the Ductilization of Fe–B Alloys with High Boron Content*, Materials Letters, 64 (11), 3 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.03.013>.
- [16] X. Shi, Y. Jiang, R. Zhou, *Effects of Rare Earth, Titanium, and Magnesium Additions on Microstructures and Properties of High-boron Medium-carbon Alloy*, Journal of Iron and Steel Research International, 23, 8 (2016); [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(16\)30180-7](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(16)30180-7).
- [17] X. Ren, S. Tang, H. Fu, J. Xing, *Effect of Titanium Modification on Microstructure and Impact Toughness of High-Boron Multi-Component Alloy*, Metals, 11(2), 15 (2021); <https://doi.org/10.3390/met11020193>.
- [18] X. Yao, J. Ji, Y. Lin, Y. Sun, L. Wang, A. He, B. Wang, P. Lu, M. He, X. Zhang, *TMB₂C (TM = Ti, V): 2D Transition Metal Borocarbide Monolayer with Intriguing Electronic, Magnetic and Electrochemical Properties*, Applied Surface Science, 605, 154692 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154692>.
- [19] D. Liu, R. Liu, Y. Wei, Y. Ma, K. Zhu, *Microstructure and Wear Properties of Fe–15Cr–2.5Ti–2C–xBwt.% Hardfacing Alloys*, Applied Surface Science, 271, 7 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.169>.
- [20] Y. Zhang, K. Shimizu, X. Yaer, K. Kusumoto, V. G. Efremenko, *Erosive Wear Performance of Heat Treated Multi-Component Cast Iron Containing Cr, V, Mn and Ni Eroded by Alumina Spheres at Elevated Temperatures*, Wear, 390-391, 11 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.07.017>.
- [21] Yu. G. Chabak, K. Shimizu, V. G. Efremenko, M. A. Golinskyi, K. Kusumoto, V. I. Zurnadzhy, A. V. Efremenko, *Microstructure and Phase Elemental Distribution in High-Boron Multi-Component Cast Irons*, International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 29 (1), 10 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2135-8>.
- [22] V. G. Efremenko, Yu. G. Chabak, K. Shimizu, M. A. Golinskyi, A. G. Lekatou, I. Petryshynets, B. V. Efremenko, H. Halfa, K. Kusumoto, V. I. Zurnadzhy, *The Novel Hybrid Concept on Designing Advanced Multi-Component Cast Irons: Effect of Boron and Titanium (Thermodynamic Modelling, Microstructure and Mechanical Property Evaluation)*, Materials Characterization, 197, 112691, (2023); <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.112691>.
- [23] Yu. G. Chabak, M. A. Golinskyi, V. G. Efremenko, K. Shimizu, H. Halfa, V. I. Zurnadzhy, B. V. Efremenko, T.M. Kovbasiuk, *Phase Constituents Modeling in Hybrid Multi-Component High-Boron Alloy*, Physics and Chemistry of solid State, 23 (4), 6 (2022).
- [24] O. V. Sukhova, V. A. Polonskyi, *Structure and Corrosion of Quasicrystalline Cast Al–Co–Ni and Al–Fe–Ni Alloys in Aqueous NaCl Solution*, East European Journal of Physics, 3, 6 (2020); <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2020-3-01>.
- [25] Yu. G. Chabak, V. G. Efremenko, *Change of Secondary-Carbides' Nanostate in 14.5% Cr Cast Iron at High-Temperature Heating*, Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. 34, 16 (2012).

Yu.G. Chabak^{1,2}, M.A. Golinskyi¹, V.G. Efremenko^{1,2}, H. Halfa³, V.I. Zurnadzhy^{1,2}, B.V. Efremenko¹, E.V. Tsvetkova¹, A.V. Dzherenova¹

Ti-rich carboborides in the multi-component high-boron alloy: morphology and elemental distribution

¹Pryazovskyi State Technical University, Mariupol, Ukraine, ygefremenko@gmail.com

²Institute of Materials Research of Slovak Academy of Sciences, Kosice, Slovakia

³Central Metallurgical Research and Development Institute, Eltebbin, Helwan, Cairo, Egypt

In the article, the characterization of the morphology, chemical composition, and elemental distribution in the Ti-based carboboride M(C,B) in (wt.%) Fe-0.72C-2.75B-5.05W-5.57Mo-10.35Cr-2.60Ti multi-component alloy is fulfilled. The study was performed using optical microscopy, SEM, TEM, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. It was found that the carboboride M(C,B) is present in the structure in the form of the equiaxed polygonal particles of a 0.5–7.3 μm mean size. The particles are divided into “duplex” and “uniform” ones. The duplex particles consists of the Ti-rich (75 wt. % Ti) “core” (Ti(C,B)) and the Ti-depleted (47.3 wt. % Ti) “shell” ((Ti,W,Mo,V)(C,B)). The uniform particles are characterized by an even distribution of the elements having a chemical composition close to the “shell”. The ratio of B:C (at. %) is 1:2.5, 1:3.3, and 1:3.2 for the “core”, “shell” and the uniform particle respectively. The chemical formulas of the duplex/uniform M(C,B) inclusions and the mechanism of their formation are proposed.

Keywords: multi-component cast iron, microstructure, EDS, Ti-rich carboboride, duplex inclusion.