



УКРАЇНА

(19) UA (11) 93725 (13) C2

(51) МПК (2011.01)  
B22F 3/12 (2011.01)  
B22F 3/26 (2011.01)  
B22F 7/00  
C22C 1/04 (2011.01)  
C22C 33/02 (2011.01)  
C22C 38/12 (2011.01)  
C22C 38/18 (2011.01)  
C22C 38/32 (2011.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ОБ'ЄМНИМ БОРУВАННЯМ

1

(21) а200901449  
(22) 20.02.2009  
(24) 10.03.2011  
(46) 10.03.2011, Бюл.№ 5, 2011 р.  
(72) ЧЕРНІЄНКО ВАСИЛЬ ВАСИЛЬОВИЧ, ЗАБОЛОТНИЙ ОЛЕГ ВАСИЛЬОВИЧ, ГРАМЕНИЦЬКИЙ ВОЛОДИМИР АНАТОЛЬЄВИЧ, ТІГАРЕВ ВОЛОДИМИР МИХАЙЛОВИЧ  
(73) ЧЕРНІЄНКО ВАСИЛЬ ВАСИЛЬОВИЧ, ЗАБОЛОТНИЙ ОЛЕГ ВАСИЛЬОВИЧ, ГРАМЕНИЦЬКИЙ ВОЛОДИМИР АНАТОЛЬЄВИЧ, ТІГАРЕВ ВОЛОДИМИР МИХАЙЛОВИЧ  
(56) SU, 467 137, A, 15.04.1975  
UA, 30 432, 29.12.1999  
UA, 200702351, A, 26.11.2007  
UA, 200704612, A, 11.03.2008  
RU, 2 281 981, C2, 20.08.2006  
GB, 2 259 310, A, 10.03.1993  
EP, 1 997 575, A1, 03.12.2008  
US, 4 886 637, A, 12.12.1989  
JP, 11-050103, A, 23.02.1999  
(57) Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі заліза об'ємним боруванням, який включає формування прямим пресуванням пористої пресовки у вигляді каркаса з порошку заліза і просочувального сплаву евтектичного складу у вигляді брикету з суміші порошоків заліза, бору та легуючих компонентів, укладку брикету на поверхню каркаса, сумісне нагрівання каркаса і брикету до

2

температури плавлення евтектичного сплаву, просочення ним каркаса та наступне рідинно-фазне спікання з об'ємним боруванням каркаса з середовища евтектичного сплаву композиційного матеріалу, який **відрізняється** тим, що об'ємне борування залізного каркаса проводять з одночасним легуванням хімічних сполук евтектичного сплаву ванадієм, хромом, ніобієм і молібденом і, завдяки цьому, за допомогою 5,1мас.% хрому та частини молібдену - 1,4-2,8мас.% перетворюють боридні сполуки  $Fe_2B$  на складні сполуки типу  $(Fe, Me)_2B$ , де Me - легуючі метали, утворюють на їх основі боридну фазу цього типу у вигляді прошарків покриття залізного каркаса, зміцнюють їх включеннями боридних сполук типу  $(Fe, Me)B$ , до складу яких вводять 1,0мас.% ванадію і 1,0мас.% ніобію, та за допомогою залишків у твердому розчині евтектики 3,4-15,8мас.% ніобію і 2,0-14,5мас.% молібдену проводять часткове заміщення заліза у сполуках типу  $(Fe, Me)_2B$  та перетворюють їх на сполуки типу  $(Fe, Me)B$ , зміцнюють хімічний зв'язок атомів у сполуках цієї фази за рахунок збільшення у її складі вмісту ніобію і молібдену, розміщують другу фазу боридного покриття у вигляді включень в об'ємі першої фази і досягають стійкого рівня енергетичного стану обох типів боридних фаз  $(Fe, Me)_2B$  і  $(Fe, Me)B$  утвореного композиційного матеріалу.

Винахід належить до області порошкової металургії та композиційних матеріалів і може бути застосованим для одержання композиційних матеріалів на основі заліза шляхом одночасного об'ємного борування і легування його залізної і залізоборидної складових.

Відомий композиційний матеріал, який одержують спіканням (А.с. СССР №467137 Спеченный материал на основе железа, Машков А.К., Черненко В.В. - Бюл. №14 от 15.04.1975), який прийнятий у якості аналогу. Даний матеріал формують пресуванням у вигляді пористого каркасу на основі

(19) UA (11) 93725 (13) C2

залізного порошку з послідовним запресовуванням на цей каркас просочувального сплаву евтектичного складу шляхом прямого або гідростатичного пресування під тиском 500МПа з подальшим спіканні брикетів у вакуумі при температурі 1473-1503 К з одночасним просоченням пористого каркасу евтектичним сплавом, який має склад, мас. %

ніобій	1,5-2,0
молібден	4,0-4,5
бор	3,8-4,0
залізо	решта.

Одержаний матеріал має підвищену міцність (530-600МПа) і термомеханічну стійкість. У режимі термоцикування  $T_{\min}=47$  К і  $T_{\max}=1023$ К кількість циклів до зруйнування зразка складає 21000 (після спікання у вакуумі) і 31820 (після спікання у водні).

Але при одержанні композиційного матеріалу на основі заліза остався нерозкритим механізм підвищення фізико-хімічних властивостей, які пов'язані з надбанням стійкого рівня електронної структури атомів, що входять до складу боридних сполук просочувального евтектичного сплаву, вміст якого складає 25-27мас.% композиційного матеріалу, а також не визначено за допомогою яких факторів досягається висока енергетична стабільність його залізної і залізоборидної фаз у процесі їх легування.

Відомий також спосіб борування (Пат. України №30432 спосіб багат шарового об'ємного борування, Чернісенко В.В., Граменицький В.А., Павлишко О.Г. Бюл. №6-11 від 15.11.2000), який прийнятий у якості прототипу. Його суть полягає в тому, що процес борування пористих залізних матриць проводять за допомогою просочувального сплаву залізо-бор евтектичного складу з додатками легуючих компонентів і, завдяки цьому, рідинно-фазне спікання, утворення у рідинній фазі двох складних сполук  $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$  і  $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$  та їх вибіркове легування проводять при температурі 1523-1573 К протягом 60-90 хвилин у вакуумній печі під тиском  $P=10^{-4}$  мм рт.ст., а кристалізацію рідинної фази здійснюють шляхом охолодження разом з пічко протягом 90 хвилин.

Однак, у даній способі не визначений механізм одночасного зміцнення хімічного зв'язку обох типів боридних сполук  $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$  і  $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$  і за допомогою яких легуючих компонентів можна досягти цієї мети.

Задача даного витвору полягає в тому, що необхідно спочатку підвищити енергетичну стабільність базового бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$ , який утворюється на його основі, і, таким чином, досягти стійкого енергетичного стану одночасно обох боридних сполук, хоча для цього треба врахувати багато факторів: число валентних електронів легуючих компонентів повинно відповідати стабільній  $d^5$ - конфігурації атомів заліза, або  $sp^3$ - конфігурації атомів бору; легуючий компонент повинен мати більш високий, чим у заліза і бору, ефективний заряд атомів; мати високий енергетичний потенціал валентних оболонок, щоб вони змогли увійти до складу лігандів, які згуртовуються навколо іонів бору у рідинно-фазнім евтектичному сплаві при боруванні відкритих поверхонь порошкових зерен залізного каркасу; знати дійсну тугоплавкість легуючих компонентів і тем-

пературу їх розчинення в евтектичному сплаві, а також підтримувати належний режим спікання для їх переходу до групи лігандів; не перевищувати ступень розчинності легуючих компонентів у залізі і бору; приймати до уваги наявність у атомів взаємодіючих компонентів  $d^5$  і  $d^{10}$ - конфігурацій, без яких унеможливується валентний зв'язок з високим енергетичним рівнем  $d^5$  - конфігурацій або інертного газу.

Вагомість значення і можливості практичного використання вказаних факторів пояснюються в описі винаходу.

Поставлена задача досягається тим, що у способі, який включає формування прямим пресуванням пористої пре совки у вигляді каркасу з порошку заліза і просочувального сплаву евтектичного складу у вигляді брикету з суміші порошків заліза, бору та легуючих компонентів, укладку брикету на поверхню каркасу, сумісне нагрівання каркасу і брикету до температури плавлення евтектичного сплаву, просочення ним каркасу та послідовне рідинно-фазне спікання з об'ємним боруванням каркасу із середовища евтектичного сплаву композиційного матеріалу, відрізняється згідно з винаходом тим, що об'ємне борування залізного каркасу проводять з одночасним легуванням хімічних сполук евтектичного сплаву ванадієм, хромом, ніобієм і молібденом і, завдяки цьому, за допомогою хрому (5,1мас.%) та частини молібдену (1,4-2,8мас.%) перетворюють боридні сполуки  $\text{Fe}_2\text{B}$  на складні сполуки типу  $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ , утворюють на їх основі боридну фазу цього типу у вигляді прошарків покриття залізного каркасу, зміцнюють їх включеннями боридних сполук типу  $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ , до складу яких вводять ванадій (1мас.%) і ніобій (1мас.%), та за допомогою залишків у твердому розчині евтектики ніобію (3,4-15,8мас.%) і молібдену (2-14,5мас.%) проводять часткове заміщення атомів заліза у сполуках типу  $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$  та перетворюють їх на сполуки типу  $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ , зміцнюють хімічний зв'язок атомів у сполуках цієї фази за рахунок збільшення у її складі вмісту ніобію і молібдену, розміщують другу фазу боридного покриття у вигляді включень в об'ємі першої фази і, таким чином, досягають стійкого рівня енергетичного стану обох типів боридних фаз  $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$  і  $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$  композиційного матеріалу, де Me - легуючі метали. Експериментально встановлено, що при застосуванні даного способу композиційні матеріали, у складі яких містять легуючі компоненти V, Cr, Nb і Mo, мають високі механічні і особливо теплофізичні властивості.

1. У результаті легування композиційних матеріалів систем Fe -  $(\text{Fe}, \text{Me} - \text{B})$  або  $(\text{Fe} - \text{Me}, \text{B})$  ванадієм і хромом (табл.1) їх пластичність не змінюється (п.2) або підвищується (п.3). При цьому хром підвищує пластичність без зниження міцності і твердості композиційного матеріалу у зрівнянні з базовою системою Fe-  $(\text{Fe} - 4\% \text{B})$  (п.1).

2. У результаті легування композиційних матеріалів (табл.1) ніобієм (п.4-5), молібденом (п.6-7), хромом і ніобієм (п.8), хромом і молібденом (п.9), ніобієм і молібденом (п.10) поступово підвищується міцність від 460МПа до 600МПа зі зниженням пластичності до 0,6-3,0 % у зрівнянні з базовою

системою (п.1). У випадку перевищення вмісту легуючих компонентів їх розчинності у залізі, міцність знижується (п.11).

3. Застосування у складі композиційних матеріалів легуючих компонентів V, Cr, Nb і Mo ( окремо чи сумісно) значно підвищує термомеханічну стійкість (табл.2) і довготривалу міцність (табл.3). Композиційні матеріали, які містять ніобій і молібден, мають на два порядки вищу термомеханічну стійкість, чим сірий чавун. Довготривала міцність підвищується при використанні легуючих компонентів ванадію і хрому (табл.3, п.3-4). При цьому ванадій, як легуючий компонент, застосовували у складі феросплаву (п.3), а хром - у складі сталі ПХ18Н9Т. Ці порошки набагато дешевші, чим технічно «чисті» порошки, а властивості композиційних матеріалів при цьому не змінюються.

Суть винаходу пояснюється рисунками дериваторам спікання, діаграм залежності властивостей від кількісних показників, графіками розподілу елементів та мікроструктурою композиційних матеріалів, у складі яких містяться легуючі компоненти V, Cr, Nb і Mo.

Фіг.1. Дериваторами спікання (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) та охолодження ( $T^1$ ,  $TB^1$ ,  $DTB^1$ ,  $DTA^1$ ) композиційного матеріалу системи: Fe- (Fe - 2% ВД2-2% НБ1 - 3% ХрБ2 - 3% Мо2- 4% В) з позначенням вмісту легуючих компонентів у мас.%. У якості легуючих компонентів застосовували феросплави ванадію (ВД2), ніобію (НБ1), хрому безвуглецевого (ХрБ2) та молібдену (Мо2). Цифри після літер вказують клас феросплавів.

Фіг.2. Дериваторами спікання (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) та охолодження ( $T^1$ ,  $TB^1$ ,  $DTB^1$ ,  $DTA^1$ ) композиційного матеріалу системи Сталь (Fe- 6% Мо)-(Fe- 2% Nb- 4% Мо- 4% В) з позначенням вмісту легуючих компонентів у мас. %. Каркас матеріалу формували зі сталюого безвуглецевого порошку.

Фіг.3. Дериваторами спікання (ДТА) композиційних матеріалів систем з позначенням вмісту легуючих компонентів у мас.%. 1- Fe- (Fe- 4% В); 2- (Fe- 0,8% С)-(Fe- 1,5% Nb- 4,5% Мо- 4% В); 3- Fe- (Fe- 4% НБ1- 6% Мо2- 4% В); 4- Fe- (Fe- 1,5% Nb- 4,5% Мо- 4% В); 5- (Fe- 15% ПХ18Н9Т)-(Fe- 1,5% Nb- 4,5% Мо- 4% В); 6- Fe- (Ni- 12% TiCrB<sub>2</sub>); 7 - композиційний матеріал (п.4) після повторного нагріву до стану рідинно-фазного спікання.

Фіг.4. Графік розподілу елементів у композиційних матеріалах систем з позначенням вмісту легуючих компонентів у мас.%. 1. Fe-3,5% Мо- 4% В); 2 - Fe- (Fe- 1,5% Nb- 4,5% Мо- 4% В); 3 - Fe- (Fe- 2% ВД2- 2% НБ1- 3% ХрБ2-3% Мо2- 4% В); 4- (Fe- 15% nX18H9T)-(Fe-1,5% Nb- 3% Мо- 4% В).

Фіг.5. Графік рівня енергії при дії слабого або міцного полів оболонок 4-го періоду елементів з доданими до його схеми елементами 5-го та 6-го періодів (а) і валентний зв'язок компонентів у боридних сполуках (Fe,Me)<sub>2</sub>B у слабкому полі, а також (Fe,Me)B - у міцному полі з набуванням d<sup>5</sup>-конфігурації (б). Перехід від слабого до міцного поля досягається завдяки частковій заміні атомів заліза атомами ніобію і молібдену, які мають більший ефективний заряд атомів, чим атоми заліза. Схема валентного зв'язку взаємодіючих атомів показана за допомогою квантових вічок (в).

Фіг.6. Діаграма залежності міцності та пластичності композиційних матеріалів від температури просочення каркасу евтектичним сплавом з позначенням вмісту легуючих компонентів у мас. %: 1 - Fe- (Fe- 1,5% Nb-4,5% Мо- 4% В); 2 - Fe- (Fe- 4% В) (P=500МПа, t=1,5 години у вакуумі).

Фіг.7. Діаграма залежності міцності та пластичності від кількості ніобію та молібдену у просочувальнім сплаві композиційного матеріалу системи Fe- (Fe- 0...3,5мас.% Nb- 0...7мас.% Мо- 4мас.% В)(P=500МПа, T=1573 K, t=1,5 годин у вакуумі).

Фіг.8. Діаграма залежності міцності та пластичності від кількості ніобію у просочувальнім сплаві і сталі ПХ18Н9Т у складі каркасу композиційного матеріалу системи (Fe- 6...21мас.% сталі ПХ18Н9Т)-(Fe-0...4мас.% Nb- 4мас.% Мо- 4мас.% В)(P=500МПа, T=1573 K, t=1,5 годин у вакуумі).

Фіг.9. Діаграми тривалості ізотермічної витримки (окалиностійкості) чавуну, сталі і композиційних матеріалів при температурі 1023 K протягом 800 годин: 1- сірий чавун СЧ; 2 - сталь 20; 3 - Fe- (Fe- 4мас.% TiB<sub>2</sub>); 4 - Fe- (Fe- 4мас.% В); 5 - високої міцності чавун ВЧ; 6 - Fe- (Fe- 10мас.% NbB<sub>2</sub>); 7 - Fe-(Fe- 5мас.% CrB<sub>2</sub>); 8 - Fe (Fe- 3мас.% CrB<sub>2</sub>- 5мас.% NbB<sub>2</sub>).

Фіг.10. Мікроструктура композиційного матеріалу базової системи Fe-(Fe- 4мас.% В) з дифузійними порами усередині ділянок евтектики після випробовування зразків матеріалів на термічну стійкість в світлових променях (x750).

Фіг.11. Мікроструктура композиційних матеріалів систем: Fe- (Fe- 6мас.% VB<sub>2</sub>) (1) та Fe- (Fe- 5мас.% CrB<sub>2</sub>) (2) після випробовування зразків на термічну стійкість, у складі яких дифузійні пори зменшуються у десятки разів у світлових променях (x750).

Фіг.12. Мікроструктура композиційних матеріалів системи Fe- (Fe- 1,5мас.% Nb- 4,5мас.% Мо- 4мас.% В), де 1,2- в світлових променях (x500) з ділянками крихкої боридної фази евтектики, яка утворилась при випробовуванні зразків на термічну стійкість (п.1) та окалиностійкість (п.2).

Фіг.13. Мікроструктура композиційних матеріалів систем Fe- (Fe- 10мас.% NbB<sub>2</sub>) (1) та Fe- (Fe- 3,5мас.% CrB<sub>2</sub>- 5,5мас.% Мо<sub>2</sub>B<sub>5</sub>) (2) у світлових променях (x750) з характерними ділянками прошарків захисних плівок поверхонь шліфів зразків.

Фіг.14. Зміна енергії атомних оболонок зі зростанням атомного номеру нейтральних атомів.

Сумісний аналітичний, графічний та експериментальний аналізи дозволили розкрити механізм одночасного ступеневого зміцнення хімічного зв'язку атомів (іонів) в обох типах боридних сполук Fe<sub>2</sub>B і FeB евтектичної складової залізоборидного композиційного матеріалу (КМ) за допомогою легуючих компонентів V, Cr, Nb і Mo.

В евтектичному сплаві, до складу якого входять ці легуючі компоненти, початкові боридні сполуки утворюють на основі заліза. Для цього вміст легуючих компонентів беруть таким, щоб він не перевищував їх розчинність у залізі.

Легуючі компоненти, які містяться в евтектичному сплаві, деякий час знаходяться у його твердому розчині, або у складі металевої основи КМ. В процесі плавлення евтектики (Фіг.1-3) утворюють

початкові боридні сполуки типу  $\text{Fe}_2\text{B}$  (див. Фіг.3, п.1), потім на їх основі у процесі подальшого рідинно-фазного спікання перетворюють сполуки  $\text{Fe}_2\text{B}$  у складні сполуки типу  $(\text{Fe},\text{Me})_2\text{B}$ , де Me - легуючі метали.

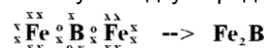
Кожний з легуючих компонентів має свою незалежну від інших компонентів температуру розчинення у початковому сполученні, яку визначають експериментально по екстремумам екзотермічних реакцій утворення і перетворення боридних сполук (Пат. України №87707. Спосіб одержання композиційних боридних матеріалів, Чернієнко В.В., Граменицький В.А., Анціферов В.Н., Барсуков С.І. - Бюл. №15 від 10.08.2009).

При суміснім використанні у складі евтектики легуючих компонентів V, Cr, Nb і Mo, реакції розчинення мають ступеневий характер. На Фіг.1 проведено дериваторами композиційного матеріалу, який містить ці легуючі компоненти. Утворення за їх допомогою складних боридних сполук визначають по екстремумам їх реакцій з бором і залізом, які відображаються на кривій ентальпії (ДТА) при різних температурах. Уданому випадку температура розчинення ванадію співпадає з екстремумом температури плавлення евтектики  $T=1413\text{K}$ . У цьому місці виникає перехід від ендотермічної до екзотермічної реакції з виділенням тепла і відповідної зміни величини ентальпії, яка відображається формою кривої ДТА. Температура розчинення хрому у цьому сполученні не відображається у зв'язку з його малою кількістю у твердому розчині евтектики. При більшій вмісті його в евтектиці температура розчинення відображається на кривій ДТА при  $T=1443\text{K}$  (Фіг.3, п.5).

На Фіг.2 наведені дериваторами композиційного матеріалу, у якому застосовували лише два легуючі компоненти (ніобій і молібден). їх розчинення у сполуках типу  $\text{Fe}_2\text{B}$  проходить при менших температурах  $T=1453\text{K}$  (Nb) і  $T=1553\text{K}$  (Mo). Ця різниця між величинами температур пов'язана з застосуванням різних порошків. У першій системі (Фіг.1) використовували порошки феросплавів, а у другій (Фіг.2) - електролітичні порошки ніобію і молібдену і додатково у складі каркасу сталевий порошок заліза з молібденом. Для розчинення у боридних сполуках легуючих компонентів, які знаходяться у складі феросплавів, потребується більше часу. Раніше, чим їх застосувати у якості окремих елементів, треба розплавити в евтектичній сплав частинки феросплавів. За цей час температура рідинно-фазного спікання підвищиться у середньому на 20-30K, у зрівнянні з розчиненням у боридних сполуках електролітичних порошків. Величина температури залежить також від типу евтектики. При використанні евтектики на основі нікелю температура розчинення в ній легуючих компонентів має ще нищу величину (Фіг.3, п.6).

Утворення у залізоборидній евтектичній сплав боридних сполук типу  $\text{Fe}_2\text{B}$  має важливу особливість, на яку уперше вказав Григорович В.К. (Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. - М.: Наука, 1970. - С.292). На його думку атом бору захоплює один з валентних електронів атому заліза і утворює 4-х -

центровий хімічний зв'язок з атомами заліза. У такому випадку боридне сполучення має вигляд:



Цю систему зв'язку атомів заліза і бору називають алмазною. Але її стабільність низька. При підвищенні вмісту бору до її складу початкове боридне сполучення перетворюють з  $\text{Fe}_2\text{B}$  у сполучення типу  $\text{FeB}$ . Однак підвищення кількості бору визиває крихкість композиційного матеріалу системи Fe- (Fe- 4мас.% B) при його використанні для довгочасної роботи в режимі температури до 1023 K (див. Фіг.10, п.1-2).

Набагато дешевше і більш раціонально, з точки зору підвищення властивостей КМ, застосувати для цього легуючі компоненти і перетворити боридні сполуки  $\text{Fe}_2\text{B}$  і  $\text{FeB}$  на складні сполуки  $(\text{Fe},\text{Me})_2\text{B}$  і  $(\text{Fe},\text{Me})\text{B}$  та зберегти алмазну структуру у початкових сполуках. Опитним шляхом встановлено, що до їх складу треба додати легуючі компоненти, які не змінюють  $d^0$ - конфігурацію атомів заліза, а лише доповнюють їх своїми атомами.

Відповідно графіку (Фіг.5) рівня енергії електронних оболонок, одним із самих активних легуючих компонентів хімічного зв'язку з залізом є молібден. Експериментально підтверджено, що цей елемент з залізом та бором утворюють боридні сполуки обох типів  $(\text{Fe},\text{Me})_2\text{B}$  і  $(\text{Fe},\text{Me})\text{B}$  (Фіг.4, п.1). В системі Fe- (Fe- 3,5мас.% Mo - 4мас.% B) до складу сполучення  $(\text{Fe},\text{Me})_2\text{B}$  входить 2,3мас.% Mo, а до складу  $(\text{Fe},\text{Me})\text{B}$  - 2мас.% Mo.

Завдяки тому, що атоми молібдену мають більший, чим у заліза, ефективний заряд, то в боридних сполуках типу  $\text{Fe}_2\text{B}$  атоми молібдену, як доповнюють, так і частково заміщують один з атомів заліза. Електронне рівняння приймає вид:



Часткове заміщення атомів заліза атомами молібдену приводить до зміни силового поля від слабкого, яке діє при утворенні сполучення типу  $(\text{Fe},\text{Me})_2\text{B}$ , до міцного, яке діє при утворенні сполучення  $(\text{Fe}, \text{Mo})\text{B}$ .

По даним роботи (Новиков Г.И. Основы общей химии. - М.: Высш. пік., 1988. - С.264-284) при слабкому полі енергія відштовхування електронів більша, чим енергія розчеплення, а при міцному полі енергія розчеплення перевищує енергію відштовхування електронів. Енергетичний рівень хімічного зв'язку між атомами в сполученні  $(\text{Fe},\text{Mo})\text{B}$  підвищується за рахунок збільшення у його складі атомів молібдену, які мають більшу енергію електронних орбіталей (оболонок) (Фіг.14). У міцному силовому полі загальний потенціал даного сполучення підвищується за рахунок того, що атоми молібдену мають більший атомний потенціал, чим атоми заліза. Атомний потенціал молібдену  $E_m=v_m/r_m=4,41$ , а заліза - 1,61), де величина  $v_m$  - заряд іона (валентність) металу в металевих ґратах,  $r_m$  - радіус оболонки з рівнем "m" (Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М: Наука, 1970. - С.67).

Енергія електронів в атомах, відповідно з 2-м постулатом Бора, складається з кінетичної енергії

руху електрону по орбіталі і потенційної енергії у силовому електричному полі ядра атому. Повна енергія електрона при зміні радіуса оболонки пропорційно залежить від зміни потенціалу енергії: чим більший радіус оболонки електрону, тим більша енергія атому.

(Лободюк В.А., Рябошапка К.П., Шулишова О.П. Справочник по элементарной физике. - Киев: Наук, думка, 1975. - С.348-349).

Радіуси атомів (в ангстремах) легуючих компонентів мають більшу величину: 1,36 (Mo), 1,426 (Nb), 1,314 (V), 1,246 (Cr), чим Fe (1,239).

При сумісному застосуванні легуючих компонентів молібдену і ніобію (Фіг.4, п.2) атоми молібдену приймають участь в утворенні обох типів боридних сполук  $(\text{Fe,Me})_2\text{B}$  і  $(\text{Fe,Me})\text{B}$ , а атоми ніобію - лише при утворенні сполук типу  $(\text{Fe,Mo})\text{B}$ . При цьому ніобій виконує роль модифікатора, який підвищує вміст молібдену у складі боридного сполучення  $(\text{Fe, Mo})\text{B}$  до 14мас.%. За рахунок сумісного зміцнення хімічного зв'язку між атомами сполучення  $(\text{Fe,Me})_2\text{B}$  та молібденом і ніобієм сполучення типу  $(\text{Fe, Mo})\text{B}$  КМ досягають високої термомеханічної стійкості (табл. 2), але його довгочасна міцність має меншу величину, чим КМ, до складу якого входить ванадій або хром сумісно з ніобієм і молібденом (табл.3, п.3-4). Ця причина вказує на те, що для одночасного підвищення хімічного зв'язку атомів у сполуках обох типів треба залучати усі 4-ри легуючі компоненти. Як видно з графіку (Фіг.4, п.3) ванадій з частиною ніобію (1мас.%) входить до складу окремого боридного сполучення типу  $(\text{Fe, Mo})\text{B}$ , а хром увесь входить до сполучення типу  $(\text{Fe,Me})_2\text{B}$  (Фіг.4, п.4). Атоми хрому приєднують до атомів бору за донорно-акцепторним механізмом з  $d^6$ - конфігурацією. За рахунок цього його атомний потенціал підвищується у два рази ( $E_m=4,81$ )(див. Григорович В.К. табл.5, стор.67), тобто він має більшу величину, ніж атом молібдену. Вклад цього показника якраз має відношення, щодо підвищення довгочасної міцності КМ, який містить хром (табл.3, п.4).

Евтектичні сплави, які містять вказані легуючі компоненти, при охолодженні КМ кристалізуються неодноразово. Спочатку кристалізується більш тугоплавка фаза типу  $(\text{Fe,Mo})\text{B}$ , а потім через 10-12 хвилин - фаза типу  $(\text{Fe,Me})_2\text{B}$ . На кривій ентальпії (ДТА<sup>1</sup>) відображаються два екстремуми екзотермічної реакції (див. Фіг.1-2).

Слід вказати, що, при більшому об'ємі тугоплавної фази, показники теплофізичних властивостей також підвищуються (див. табл.2, п.5-7). У випад-

ку, коли у складі КМ застосовують тільки ванадій або ніобій, евтектичний сплав перетворюють у однотипну боридну фазу з підвищеною твердістю, яка дорівнює твердості суміші боридних фаз  $(\text{Fe,Me})_2\text{B}$  і  $(\text{Fe,Me})\text{B}$  в КМ, які містять сумісно ніобій і молібден. Раціональний кількісний склад легуючих компонентів встановлювали по діаграмам властивостей КМ в залежності від вмісту цих компонентів (Фіг.6-9).

На Фіг.10-13 наведена мікроструктура базової системи Fe- (Fe- 4мас.% В) після випробовування КМ на термічну стійкість при  $T=1023\text{ K}$  протягом 6 годин у вакуумній печі, а також КМ (Фіг.11), які містять ванадій (п.1) та хром (п.2), КМ (Фіг.12), які містять ніобій (п.1) та молібден (п.2), КМ (Фіг.13) які містять ніобій (п.1) та сумісно хром і молібден (п.2). Як видно з вказаних зображень, базова система має великі дифузійні пори, в той час як КМ, які містять легуючі компоненти V, Cr, Nb і Mo, пори мають у десятки разів меншу величину. При цьому найбільш стійкі оксидні плівки мають КМ, які містять ніобій або хром і молібден.

Таким чином, завдяки заявленому способу:

- досягнуте підвищення пластичності композиційних матеріалів при використанні у якості легуючих компонентів ванадію та хрому до 8-18мас.%, а при використанні ніобію та молібдену - підвищення міцності до 570-600МПа з твердістю евтектики 30-55 HRC;

- вперше показана можливість підвищення стабільності електронної структури боридних сполук за рахунок легування боридних сполук евтектичного сплаву композиційного матеріалу компонентами, які мають більші величини атомного потенціалу, ефективного заряду атомів та енергії оболонок валентних електронів;

- встановлена можливість одночасного підвищення енергетичного стану обох типів боридних сполук  $(\text{Fe,Me})_2\text{B}$  і  $(\text{Fe,Me})\text{B}$  в евтектичному сплаві композиційного матеріалу за допомогою легуючих компонентів V, Cr, Nb і Mo;

- встановлений високий ефект підвищення теплофізичних властивостей: термомеханічної стійкості, яка на два порядки вища, чим у сірого чавуну; довгочасна міцність, яка при легуванні евтектики ванадієм у 7,5 разів вища, чим у базовій системі Fe- (Fe- 4мас.% В) і ще вища при легуванні базової системи хромом, ніобієм та молібденом; окалинотійкості, яка при легуванні евтектики ніобієм або хромом і молібденом у 4-5 разів вища, чим у сірого чавуну.

Таблиця 1. Механічні властивості композиційних матеріалів, які містять легуючі компоненти V, Cr, Nb та Mo

№	Склад матеріалів з визначенням вмісту компонентів у мас. %	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	HRC евтектики
1	Fe-(Fe- 4% В)	250-300	9-11	
2	Fe-(Fe- 6% VB <sub>2</sub> )	230-240	8-9	36
3	Fe-(Fe- 5% CrB <sub>2</sub> )	300-320	10-18	28

4	Fe-(Fe-2% Nb- 4% B)	460-470	1-2	
5	Fe-(Fe-10% NbB <sub>2</sub> )	490-500	1-2	30
6	Fe-(Fe- 6% Mo- 4% B)	490-510	1-1,5	
7	Fe-(Fe- 9% Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub> )	530-560	0,6	35
8	Fe- 3% CrB <sub>2</sub> - 5% NbB <sub>2</sub> )	470-510	2-3	40
9	Fe-(Fe-3% CrB <sub>2</sub> - Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub> )	500-540	1-2	55
10	Fe-(Fe- 1,5% Nb-4,5% Mo-4% B)	570-600	1	
11	Fe-(Fe-5% ВД2- 5%ХрБ2- 5%Н61- 5%Мо2- 4% B)	450-500	1-2	

Таблиця 2. Термомеханічна стійкість чавуну, сталі та композиційних матеріалів, які містять V, Cr, Nb та Mo

№	Склад матеріалів з визначенням компонентів у мас. %	Кількість циклів до зруйнування зразка при T = 1023 К
1	Сірий чавун	150
2	Fe- (Fe- 4% B)	2770
3	Сталь 3 (прокат)	8745
4	Fe- (Fe- 5% ВД2- 5% ХрБ2- 5% Н61- 5% Мо2- 4% B)	16120
5	Fe- (Fe- 2% Nb- 4 % B)	19790
6	Fe- (Fe- 6% Мо- 4% B)	20880
7	Fe- (Fe- 2% Nb- 4% Мо- 4% B)	21010

Таблиця 3. Довгочасна міцність композиційних матеріалів, які містять легуючі компоненти V, Cr, Nb та Mo

№	Склад матеріалів з визначенням компонентів у мас. %	T, К	Навантаження на зразок, МПа	Тривалість до розриву зразка, години	Результат експерименту
1	Fe- (Fe- 4% B)	1023	150	0	
2	Fe- (Fe-1,5% Nb- 4,5% Мо- 4% B)	1023	150	1,0	
3	Fe- (Fe-4% ВД2- 4% B)	1023	150	7,5	
4	(Fe- 15% ПХ18Н9Т)-(Fe- 3% Nb- 4% Мо- 4% B)	973	100	150	Зразок зняли без руйнування

Примітка: У складі композиційного матеріалу (п.3) застосовували порошок феросплаву ванадію (ВД2, де цифра 2 – клас феросплаву), а у складі матеріалу (п.4) – порошок сталі ПХ18Н9Т, де П - порошкова сталь, Х18 (18 мас. % хрому), Н9 (9 мас.% нікелю), Т (до 1,2 мас.% титану).

Таблиця 4. Кінетика процесу утворення евтектичних сплавів Fe – В та Fe,Me-В при спіканні композиційних матеріалів на основі заліза

№	Склад матеріалів з визначенням компонентів у мас. %	Температурний інтервал, К початок екстремум кінець			t, хвилин
1	Fe- (Fe- 4% В)	1383	1413	1483	12,0
2	Fe- (Fe- 1,5% Nb- 4,5% Мо-4% В)	1378	1403	1473	12,5
3	Fe- (Fe- 2% ВД2- 2% Нб1- 3% ХрБ2- 3% Мо2- 4% В)	1378	1413	1438	8
4	Fe- (Ni- 12% TiCrB <sub>2</sub> )	1313	1363	1473	20
5	(Fe-15% ПХ18Н9Т)-(Fe- 1,5% Nb- 3% Мо- 4% В)	1373	1403	1473	11,5
6	(Fe-0,8% С)-(Fe- 1,5% Nb- 4,5% Мо- 4% В)	1383	1413	1473	14,5

Примітка: У складі композиційного матеріалу (п.3) застосовували феросплави ванадію (ВД2), ніобію (Нб1), хрому безвуглецевого (ХрБ2) та молібдену (Мо2), а у складі матеріалу (п.5) – порошкову сталь ПХ18Н9Т де цифри (після літер) вказують вміст хрому, нікелю і титану (до 1,2 мас.%)

Таблиця 5. Зміна температурного режиму утворення складних боридних сполук типу (Fe,Me)<sub>2</sub>В і (Fe,Me)В у залежності від складу компонентів і стану рідинно-фазного спікання композиційних матеріалів систем Fe- (Fe,Me – В) і Fe- (Fe – Me,В)

№	Елемент	Температура утворення складних боридних сполучень, К	Порошкові матеріали, які застосовували у якості легуючих компонентів
При утворенні складних боридних сполук типу (Fe,Me) <sub>2</sub> В			
1	Cr	1443	Феросплав ХрБ2
2	Mo	1573	Феросплав Мо2
При утворенні складних боридних сполук типу (Fe,Me)В			
3	V	1413	Феросплав ВД2
4	Nb	1493	Електролітичний
5	Mo	1573	Електролітичний
6	Cr, Nb, Mo	1443, 1483, 1573	Nb, Мо- електролітичні; Cr – застосовували у складі сталі ПХ18Н9Т
7	Nb, Mo	1493, 1573	Електролітичні

Примітка: В таблиці (п.п.1-3) застосовували феросплави хрому (ХрБ2), молібдену (Мо2) та ванадію (ВД2), а також порошкову сталь ПХ18Н9Т, де цифри після літер вказують на вміст у складі порошку.



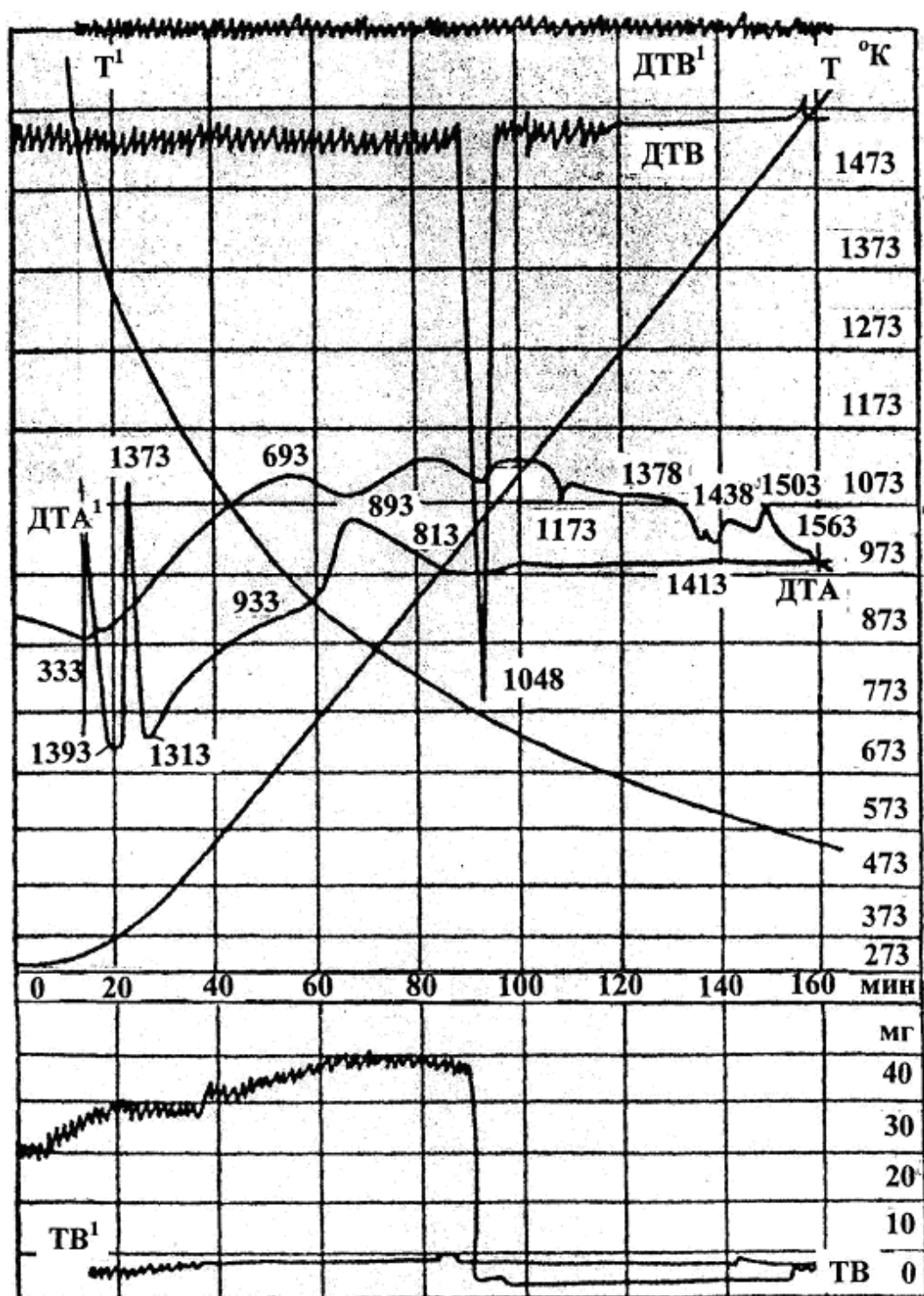


Fig. 1



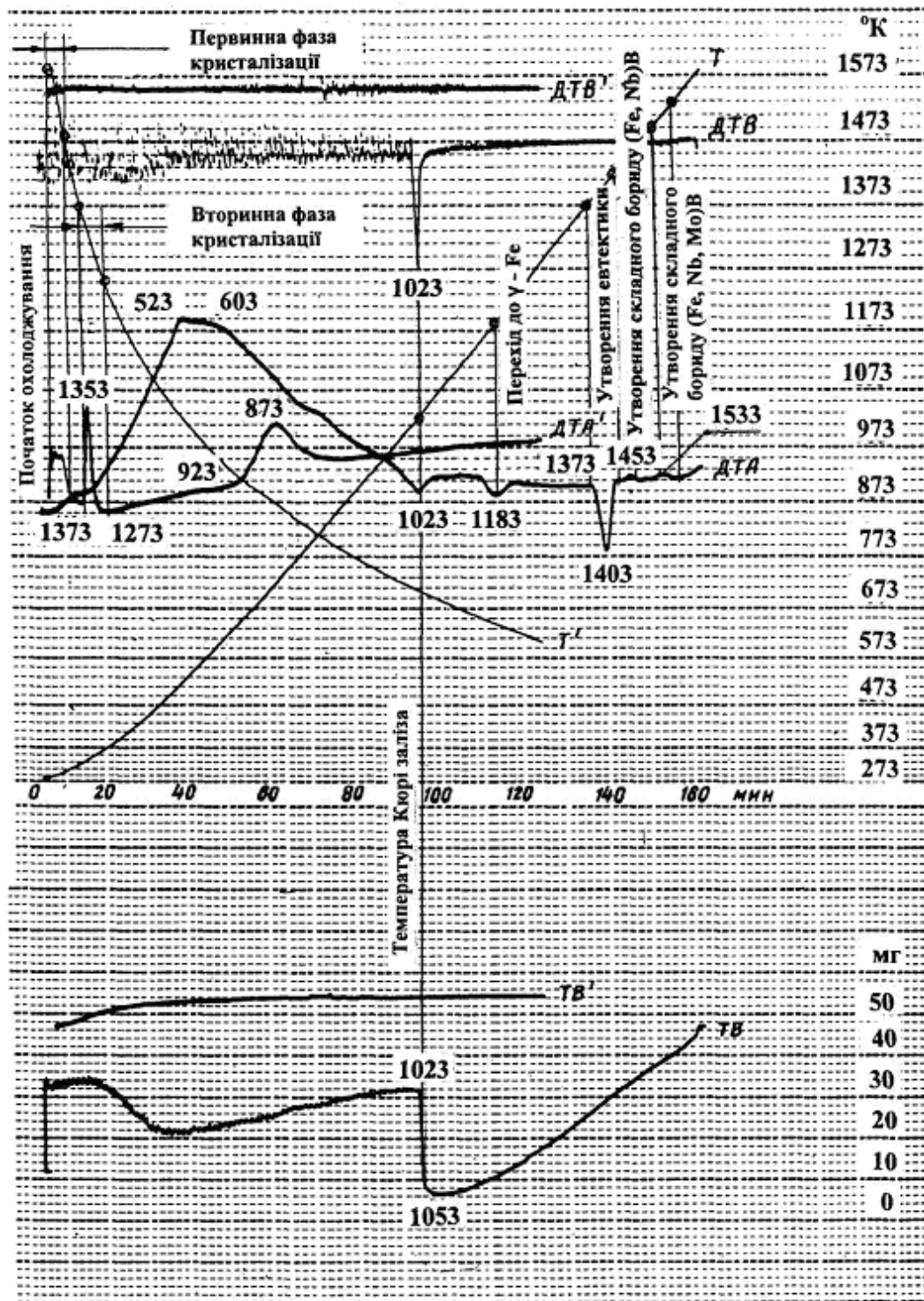
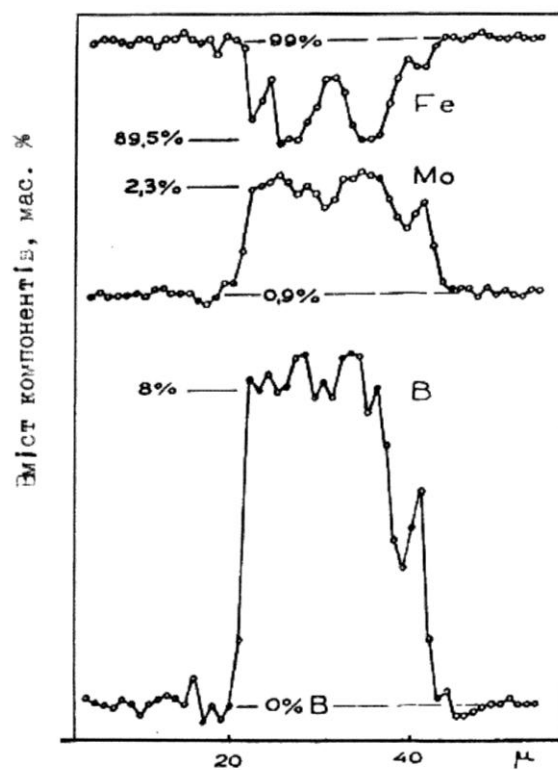
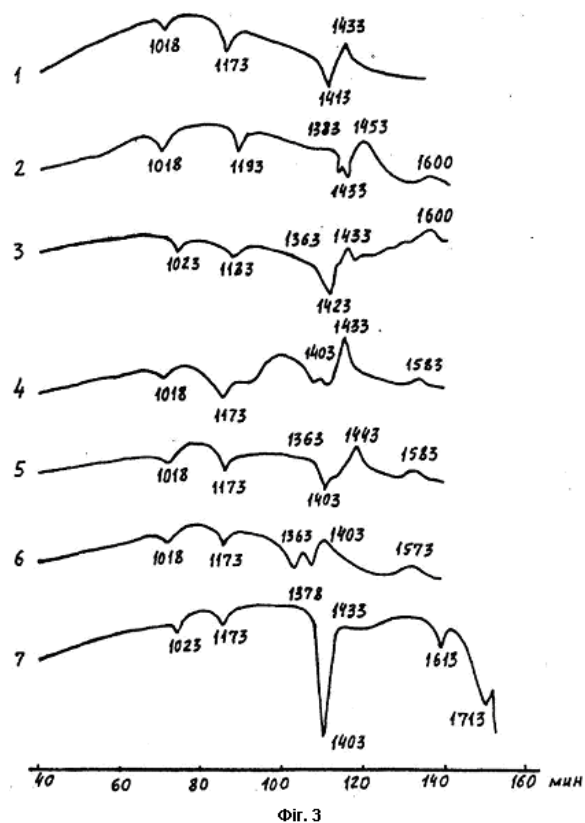
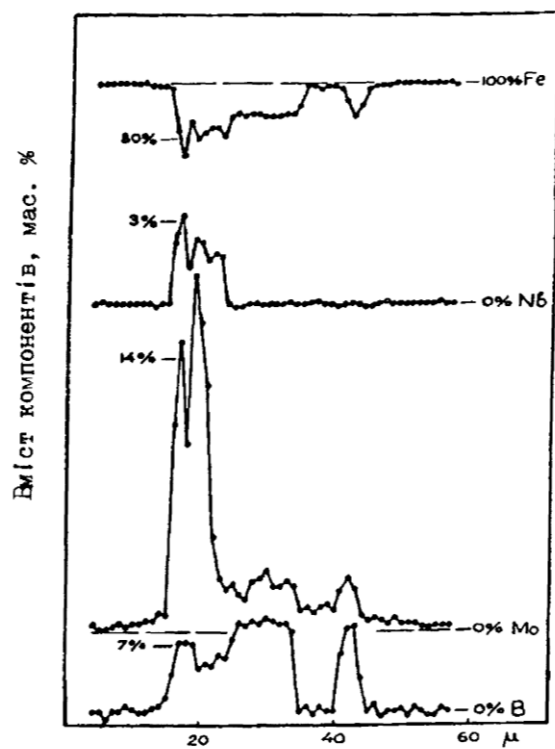


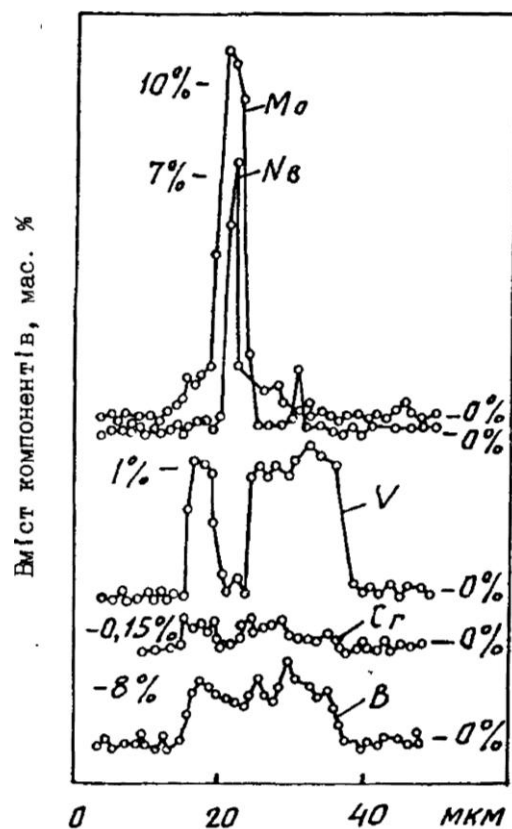
Fig. 2



Фиг. 4 п.1.

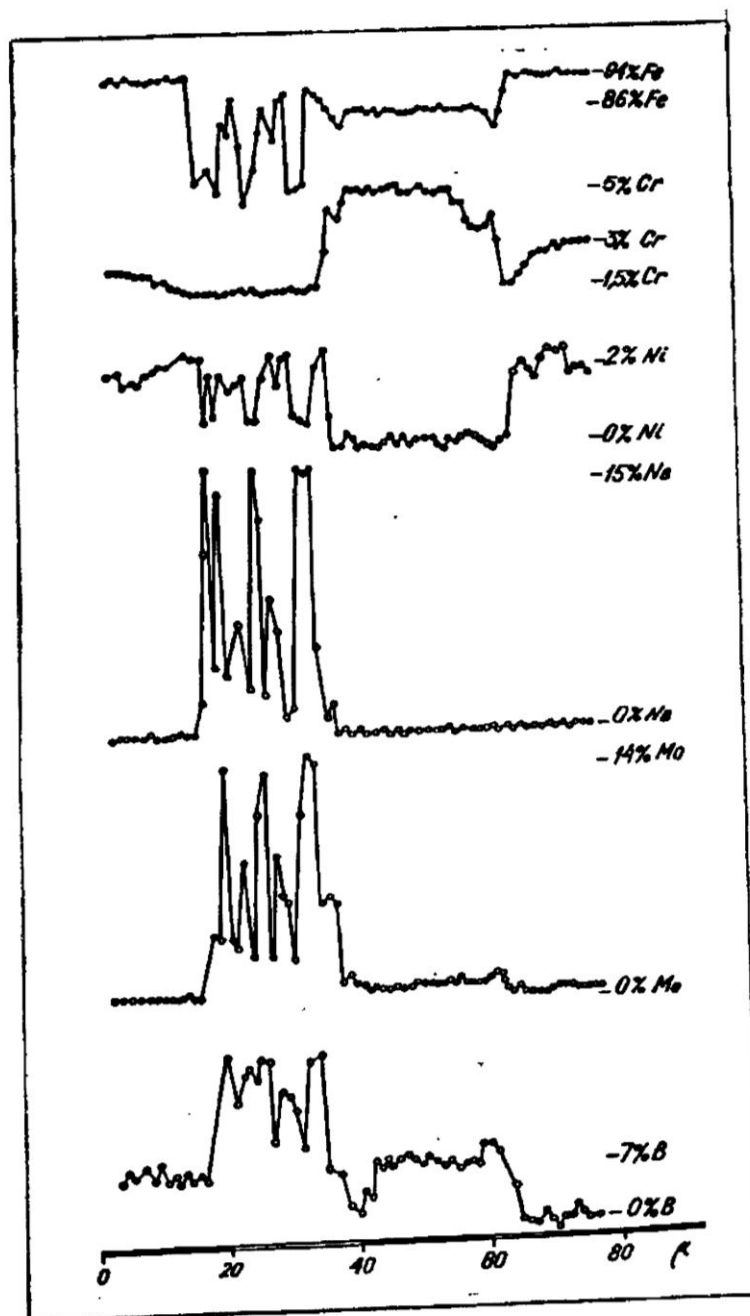


Фиг. 4 п. 2.

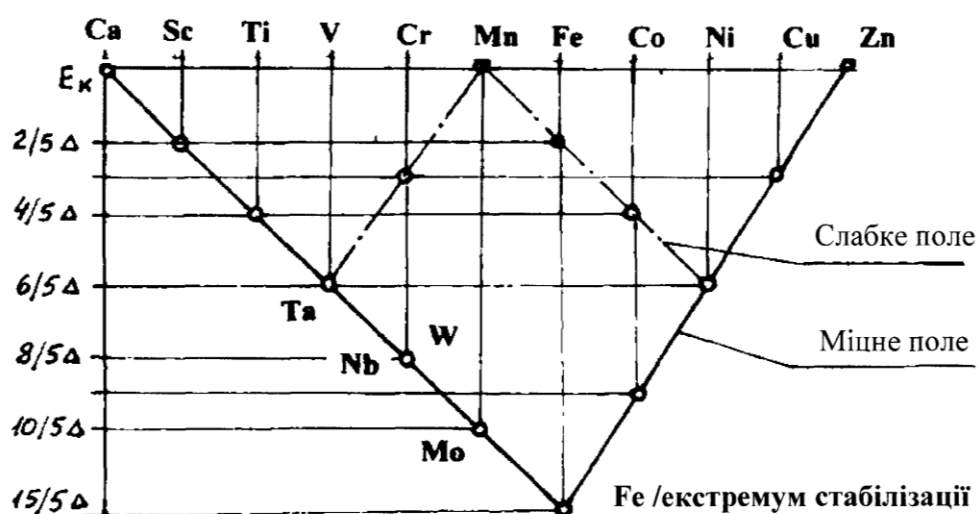


Фиг. 4 п. 3.

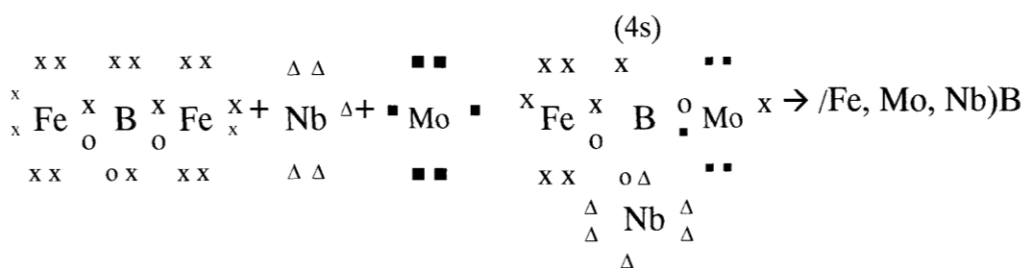
Вмѣст компонентів, мас. %



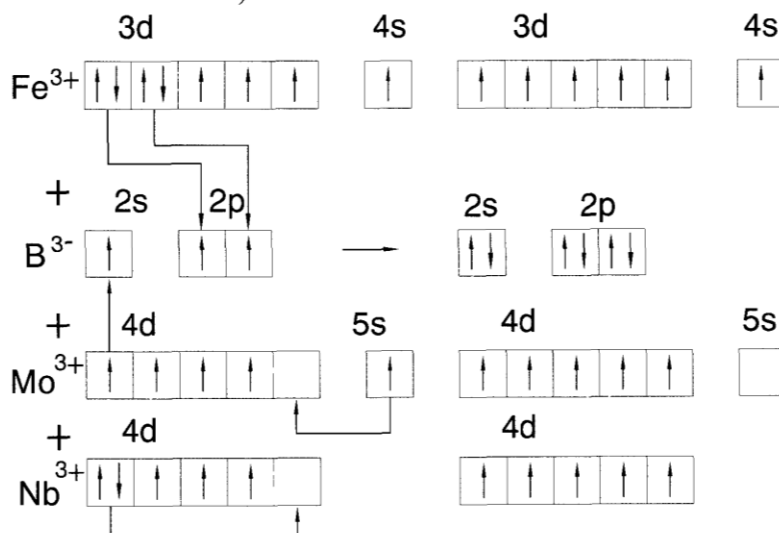
Фиг. 4. п. 4.



a)

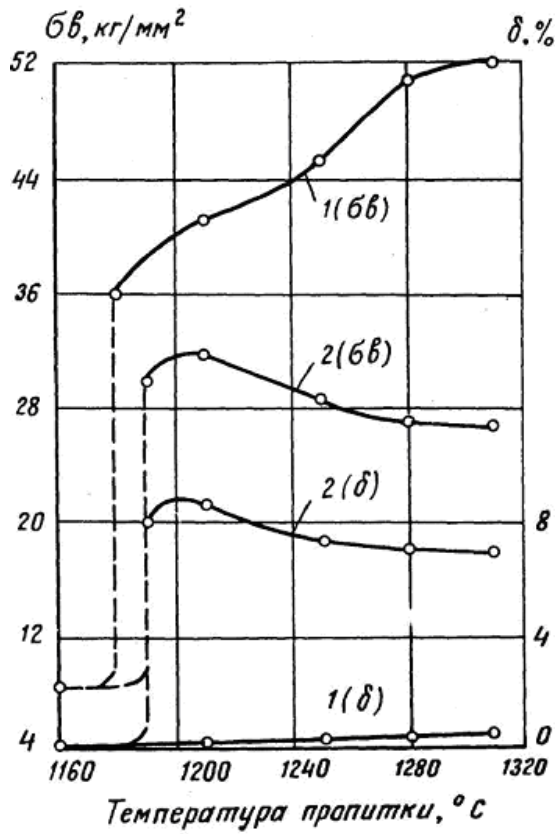
Алмазна структура  $\text{Fe}_2\text{B}$ Всі елементи, які приєднуються до бору, мають  $d^6$  – конфігурацію

б)

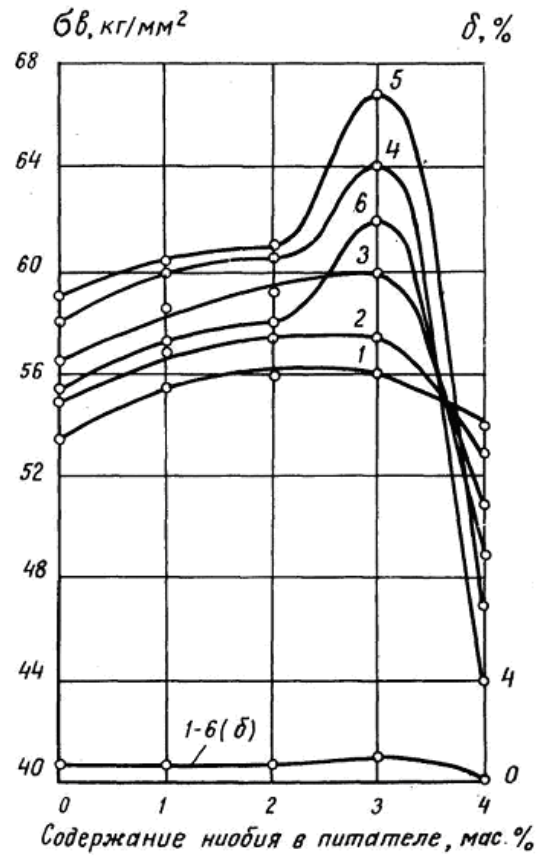


в) Nb приєднується до бору по донорно-акцепторному механізму

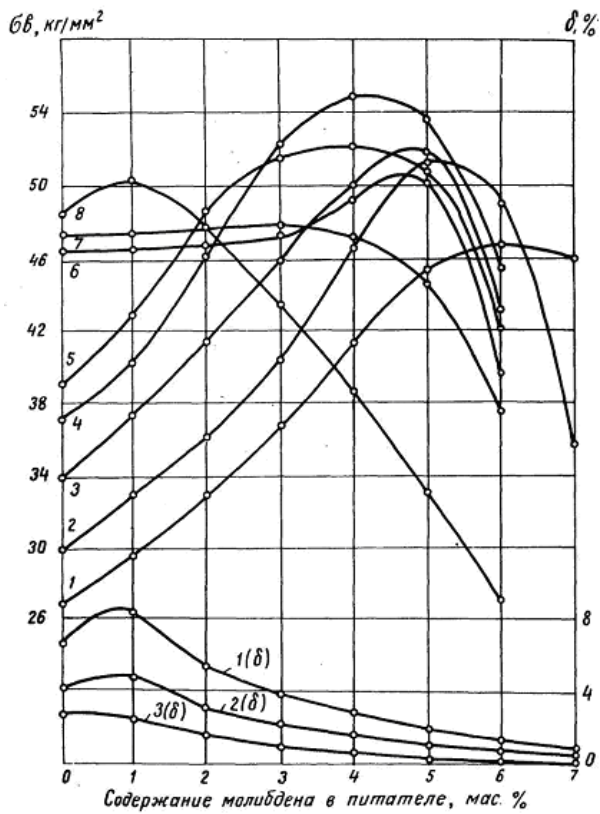
Фіг. 5



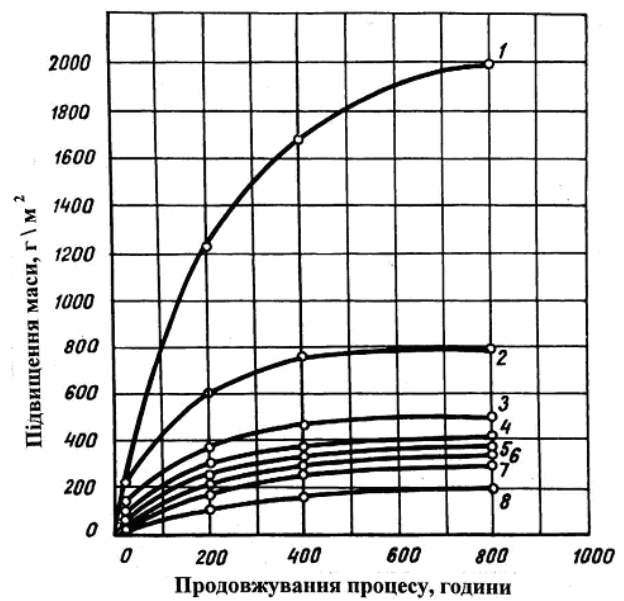
Фиг. 6



Фиг. 7

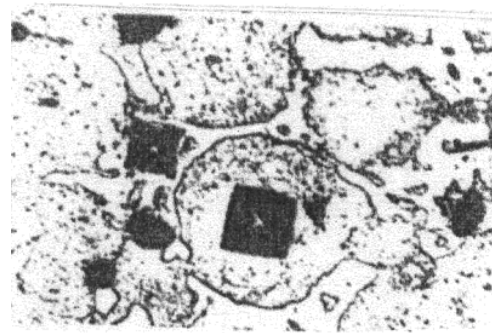
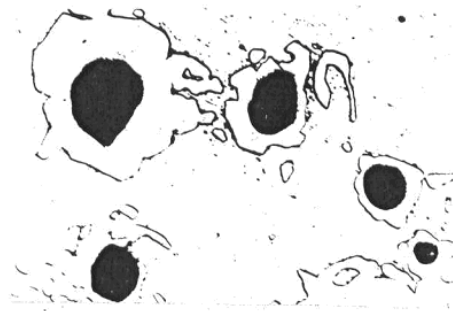


Фиг. 8

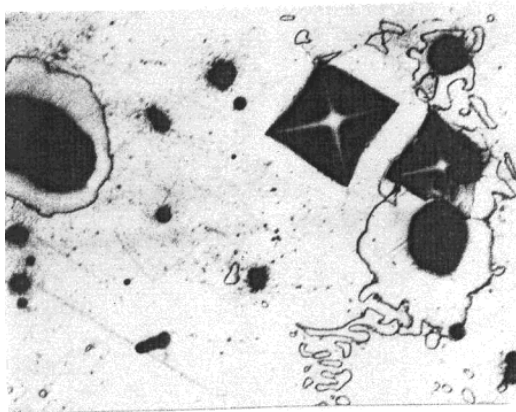


Фиг. 9

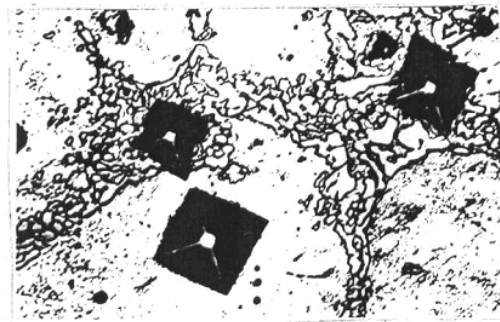




1

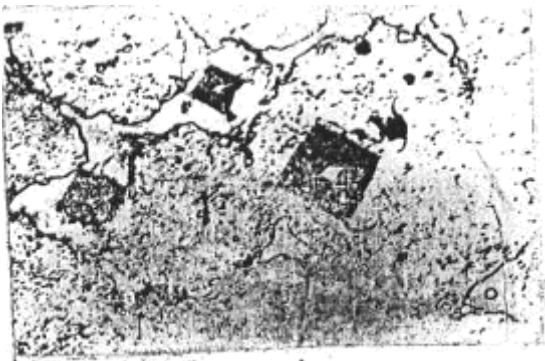


Фиг. 10

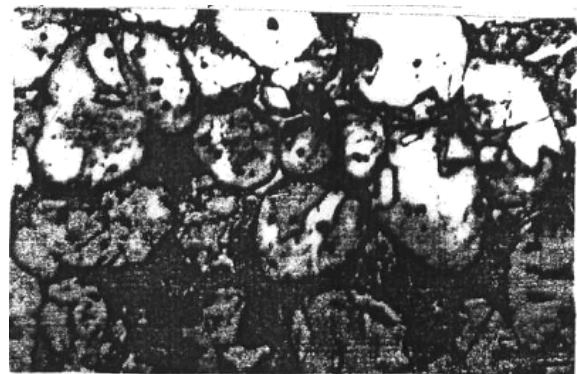


2

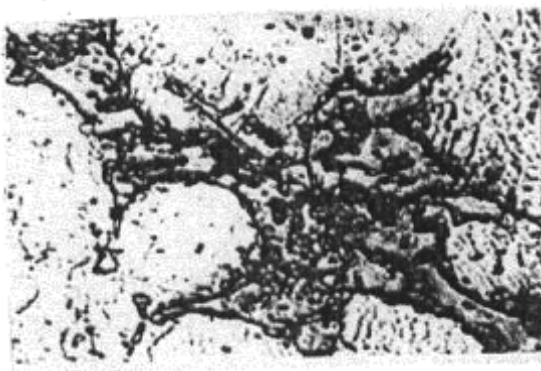
Фиг. 11



1

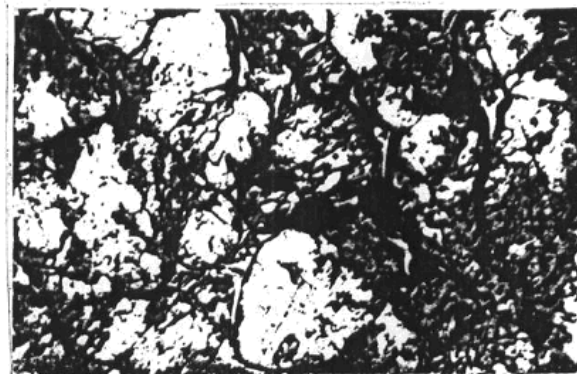


1



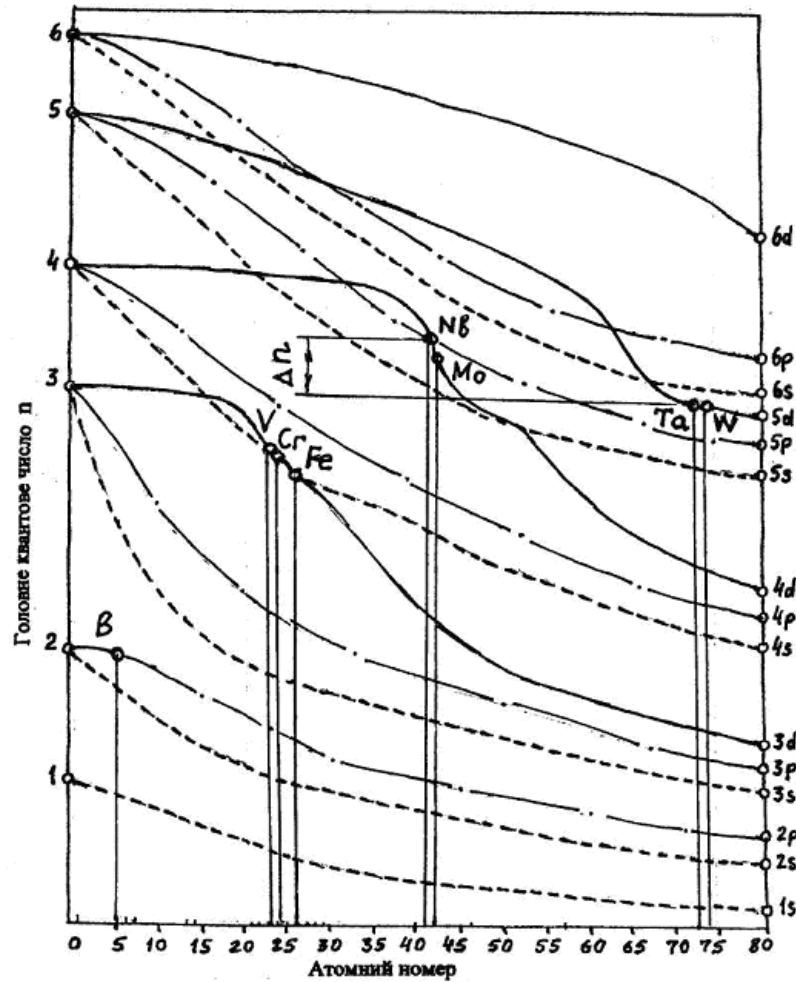
2

Фиг. 12



2

Фиг. 13



Фіг. 14