



УКРАЇНА

(19) UA (11) 93730 (13) C2

(51) МПК (2011.01)
B22F 3/12 (2011.01)
B22F 3/26 (2011.01)
B22F 7/00
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 ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ЛЕГУВАННЯМ БОРОМ ТА МЕТАЛАМИ

1

(21) а200902116

(22) 11.03.2009

(24) 10.03.2011

(46) 10.03.2011, Бюл.№ 5, 2011 р.

(72) ЧЕРНІЄНКО ВАСИЛЬ ВАСИЛЬОВИЧ, ЗАБО-
ЛОТНИЙ ОЛЕГ ВАСИЛЬОВИЧ, ГРАМЕНИЦЬКИЙ
ВОЛОДИМИР АНАТОЛЬЄВИЧ, ТІГАРЄВ ВОЛО-
ДИМИР МИХАЙЛОВИЧ

(73) ЧЕРНІЄНКО ВАСИЛЬ ВАСИЛЬОВИЧ, ЗАБО-
ЛОТНИЙ ОЛЕГ ВАСИЛЬОВИЧ, ГРАМЕНИЦЬКИЙ
ВОЛОДИМИР АНАТОЛЬЄВИЧ, ТІГАРЄВ ВОЛО-
ДИМИР МИХАЙЛОВИЧ

(56) SU, 513 112 A, 05.05.1976

SU, 587 172 A, 05.01.1978

UA, 30 432 A, 29.12.1999

UA, а200702351 A, 26.11.2007

UA, а200704612 A, 11.03.2007

WO, 03/049889 A2, 19.06.2003

US, 4 886 637 A, 12.12.1989

JP, 11-050103 A, 23.02.1999

(57) Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі заліза легуванням бором та металами, який включає формування пористої матриці з порошку заліза і просочувального евтектичного сплаву з суміші порошоків заліза, бору та легуючих металів у вигляді брикету прямим пресуванням, укладання брикету на поверхню матриці, сумісне

2

нагрівання матриці та брикету до температури плавлення евтектичного сплаву, просочення ним пористої матриці, покриття її відкритих поверхонь пор боридними сполуками типу $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ та подальше утворення на їх основі боридних сполук типу $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$, де Me - легуючі метали, який **відрізняється** тим, що до

складу просочувального евтектичного сплаву додають легуючі метали V, Nb, Ta, Cr, Mo та W, за допомогою яких перетворюють боридні сполуки типу Fe_2B на складні сполуки типу $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{Mo})_2\text{B}$ та $(\text{Fe}, \text{W})_2\text{B}$ шляхом доповнення до атомів заліза атомів легуючих металів за рахунок того, що температура їх розчинення у складі Fe_2B співпадає з температурою процесу плавлення евтектичного сплаву, покривають даними сполуками відкриті поверхні пор матриці, а при досягненні температури розчинення атомів легуючих металів V, Nb, Ta, Mo та W у боридних сполуках типу $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ проводять часткове заміщення у їх складі атомів заліза без підвищення кількості бору у евтектичному сплаві, утворюють подвійні сполуки типу $(\text{Fe}, \text{V})\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{Nb})\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{Ta})\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{Mo})\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{W})\text{B}$ або потрійні сполуки типу $(\text{Fe}, \text{V}, \text{Nb})\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{Nb}, \text{Mo})\text{B}$ і $(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{W})\text{B}$ та розміщують їх у вигляді включень типу $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ в об'ємі первинного покриття $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$.

Спосіб належить до області порошкової металургії та композиційних матеріалів, зокрема до способів виготовлення композиційних матеріалів на основі заліза, і призначається для підвищення механічних та теплофізичних властивостей залізоборидних матеріалів, які отримують просоченням проникливих матриць евтектичним сплавом і послідовним їх борируванням.

Відомий спосіб об'ємного борирування (Черниенко В.В., Машков А.К. Способ получения объемноборированных материалов // Порошковая металлургия. - 1977. - №11. - с.26-29). Його суть полягає у тому, що пористу залізну матрицю, до складу якої додають від 1 до 3% або від 6 до 7% бору, борирують при температурі 1073-1173 К протягом 6-8 годин, а потім просочують борирувану матрицю евтектичним сплавом системи залізо-

(19) UA (11) 93730 (13) C2

ніобій-молібден-бор при $T=1473\text{K}$ та витримують при даній температурі 12-15 хвилин. Після борирування твердість отриманого композиційного матеріалу підвищується у 2-3 рази без гартування.

Однак, даний спосіб має недоліки:

- при підвищенні кількості бору у матриці до 3% зменшується міцність композиційного матеріалу у два рази;

- утворення двох типів боридів досягається за рахунок додаткового підвищення кількості бору у матриці до 6-7%, що приводить до більшої вартості матеріалу (у 2,5 рази);

- не забезпечується утворення складних боридів типу $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ у зв'язку з недостатньою витрималістю при рідинно-фазним спіканні у продовж 12-15 хвилин;

- відбувається підплавлення зразків матеріалу із-за того, що до складу боридів при данім режимі борирування не залучають добавки ніобію та молібдену;

Відомий також спосіб борирування (Деклараційний патент на винахід №30432 А Спосіб багатшарового об'ємного борирування / Чернієнко В.В., Граменицький В.А., Павлишко Е.Г. / - Бюл. 6-II від 15.11.2000), який прийнятий у якості прототипу. Його суть полягає у тому, що процес борирування пористої залізної матриці 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 виборне 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 у композиційному матеріалі здійснюють шляхом охолодження разом з піччю протягом 90 хвилин.

Але у цьому способі не визначені фізико-хімічні фактори, які пов'язані з розпізнаванням та об'єднанням атомів у окремі групи лігандів навколо бору у процесі борирування заліза або сталі та утворення на його поверхні покриття типу $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$, а потім утворення на його основі покриття типу $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ без підвищення кількості бору у композиційному матеріалі. Не вказані конкретні легуючі компоненти, які треба використати, щоб досягти цієї мети та за їх допомогою встановити стан з стійким енергетичним рівнем одночасно у обох боридних сполуках у складі евтектичного сплаву.

Задачею винаходу являється розкриття механізму борирування заліза із середовища рідинної фази, яку можна сформулювати з точки зору фізико-хімічних ознак.

Борирування поверхонь заліза або сталі із рідинно-фазного борвмісного середовища, яким являється просочувальний сплав евтектичного складу представляє процес взаємодії атомів бору з атомами заліза, як об'єкту покриття, і компонентами, які вводять для часткового заміщення заліза або бору з метою досягнення більш високого енергетичного рівня утворюваних у евтектичному сплаві боридних сполук. Бор у середовищі евтектики являється головним атомом, а компоненти що приєднуються до нього діють як ліганди, які вносять

належний дольовий внесок у підтримку енергетичної стабільності цих сполук.

Відповідно з задачею винаходу виникає питання, які конкретно фізико-хімічні ознаки впливають на процес борирування. Аналіз проведених експериментальних досліджень показує, що до них відносяться:

- число валентних електронів легуючих компонентів, яке повинне відповідати стабільним конфігураціям атомів бору (sp^3) або залізу (d^5);

- ефективний заряд атомів, який у умовах рідинно-фазного борирування зможе забезпечити часткове заміщення атомів бору, або заліза у боридних сполуках типу $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$, щоб підвищити якість покриття заліза та у боридних сполуках типу $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$, які утворюють на прошарках початкових боридних фаз, щоб також підвищити якість покриття;

- сумісність кристалевої структури, у порівнянні з залізною, при переході від γ - Fe до α - Fe стану;

- ступень розчинення у залізі;

- температура і тривалість розчинення у евтектичному сплаві, яку мають легуючі компоненти V, Nb, Ta, Cr, Mo та W;

- енергетичний потенціал електронних оболонок атомів, які входять у відповідні групи лігандів;

- належність у складі взаємодіючих компонентів атомів з d^{10} - конфігурацією, як наприклад залізо (60,9%), для утворення боридних сполук типу $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$;

- ступень структуризації боридних сполук при утворенні евтектичних фаз;

- швидкість охолодження при кристалізації евтектичного сплаву, яка впливає на величину зерен боридних сполук та їх розташування у евтектичному сплаві, можливі три типи охолодження: швидке, яке досягається шляхом загартування від температури рідинно-фазного стану у воду або масло; повільне (до 2 годин) та дуже повільне (8-12 годин), при якому утворюються феритні оторочки навкруги ділянок евтектичного сплаву.

Поставлена задача досягається тим, що спосіб, який включає формування пористої матриці з порошку заліза прямим пресуванням і просочувального евтектичного сплаву з суміші порошоків заліза, бору та легуючих металів у вигляді брикету, укладення брикету на поверхню матриці, сумісне нагрівання матриці та брикету до температури плавлення евтектичного сплаву, просочення ним пористої матриці, покриття відкритих поверхонь пор боридними сполуками типу $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ та подальше утворення на їх основі боридних сполук типу $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$, де Me - легуючі метали, відрізняючийся відповідно з винаходом тим, що до складу просочувального евтектичного сплаву додають легуючі метали V, Nb, Ta, Cr, Mo та W, за допомогою яких перетворюють боридні сполуки типу Fe_2B на складні сполуки типу $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{Mo})_2\text{B}$ та $(\text{Fe}, \text{W})_2\text{B}$ шляхом доповнення до атомів заліза атомів легуючих металів за рахунок того, що температура їх розчинення у складі Fe_2B співпадає з температурою процесу плавлення евтектичного сплаву, покривають даними сполуками відкриті поверхні пор матриці, а при досягненні температури розчинення

атомів легуючих металів V, Nb, Ta, Mo та W у боридних сполуках типу $(\text{Fe,Me})_2\text{B}$ проводять часткове заміщення у їх складі атомів заліза без підвищення кількості бору у евтектичному сплаві, утворюють подвійні сполуки типу $(\text{Fe,V})\text{B}$, $(\text{Fe,Nb})\text{B}$, $(\text{Fe,Ta})\text{B}$, $(\text{Fe,Mo})\text{B}$, $(\text{Fe,W})\text{B}$, або потрібні сполуки типу $(\text{Fe,V,Nb})\text{B}$, $(\text{Fe,Nb,Mo})\text{B}$ і $(\text{Fe,Mo,W})\text{B}$ та розміщують їх у вигляді включень типу $(\text{Fe,Me})\text{B}$ в об'ємі первинного покриття $(\text{Fe,Me})_2\text{B}$.

Експериментально встановлено, що при використанні даного способу досягаються підвищені характеристики механічних і теплофізичних властивостей композиційних матеріалів на основі заліза.

1. Підвищується мета міцності при розтягненні композиційних матеріалів ($\sigma_B=260-580\text{МПа}$), у процесі утворення яких проводять легування боридних сполук без підвищення кількості бору у евтектичному сплаві. У той час, як, по мірі підвищення бору у матриці, величина міцності поступово знижується від $\sigma_B=460-480\text{МПа}$ до $200-210\text{МПа}$ (табл.1). Без додатків бору до композиційного матеріалу, величина міцності залежить від легуючих

компонентів, які входять до його складу. Так, наприклад, при легуванні базової системи Fe- (Fe-4мас.% B) молибденом або сумісно хромом і молибденом $\sigma_B=500-560\text{МПа}$ (табл.2, п.3,6), а при використанні заліза насиченого молибденом (Fe-5-6мас.% Mo) у складі борвмісних матеріалів для борування пористих матриць із сталевих порошків заліза з вольфрамом (Fe- 2-6мас.% W) $\sigma_B=610-750$ (табл.2, п.9-11).

2. Підвищується опір абразивному зношенню композиційних матеріалів. Проведене випробовування зразків даного типу матеріалів у зрівнянні з чавуном показує, що їх стійкість дорівнює стійкості чавуну з кулевидним вуглецем (табл.3).

3. Підвищується модуль пружності композиційних матеріалів, якщо у їх складі використовують легуючі компоненти групи ванадію (V, Nb, Ta) та групи хрому (Cr, Mo, W) (табл. 4).

4. Значно підвищуються теплофізичні властивості композиційних матеріалів у випадку борування без підвищення кількості бору в евтектичному сплаві у зрівнянні з чавуном і сталлю (табл.5).

Таблиця 1.

Об'ємноборований матеріал ($P=500\text{МПа}$, $T_{\text{борування}}=1073\text{К}$,

$t_1=8\text{годин}$ \борування\, $T_{\text{просочення}}=1458\text{К}$, $t_2=15\text{хвилин}$ \просочення\)

Склад матеріалів з легуючими компонентами у мас.%	σ_B , МПа	δ , %	Мікротвердість фаз, Гпа			Об'єм боридної фази, мас.%	Загальна твердість, HRC
			феритної	евтектичної	боридної		
1.Fe-(Fe-1,5%Nb-4,5%Mo-4%B)	460-480	1,5	1,5-1,6	3,8-4,4			13-18
2.(Fe-1%B)-(Fe-1,5%Nb-4,5%Mo-4%B)	410-430	1,0	1,6-1,7	4,4-4,7			18-22
3.(Fe-2%B)-(Fe-1,5%Nb-4,5%Mo-4%B)	340-410	0,7	1,7-1,8	-	15,3-16,0	15-20	24-31
4.(Fe-3%B)-(Fe-1,5%Nb-4,5%Mo-4%B)	220-240	0,4	1,8-2,1	-	15,3-16,0	25-30	32-38
5. (Fe-4%B)-(Fe-1,5%Nb-4,5%Mo-4%B)			Зразки при $T=1453\text{К}$ розплавляються				
6.(Fe-4%B)-(Fe-1,5%Nb-4,5%Mo-4%B)			Зразки при $T=1493\text{К}$ розплавляються				
7.(Fe-6%B)-(Fe-1,5%Nb-4,5%Mo-4%B)	210-230	0,4	2,1-2,2	-	16,2-17,0	55-60	45-50
8.(Fe-7%B)-(Fe-1,5%Nb-4,5%Mo-4%B)	200-210	0,3	2,2-2,3	-	16,5-17,0	65-70	48-54

Таблиця 2.

Механічні властивості композиційних матеріалів з легуючими додатками металів V, Nb, Ta, Cr, Mo та W

№	Склад матеріалів з легуючими компонентами у мас.%	σ_B , МПа	δ , %	HRC евтектики
1	Fe- (Fe- 5% CrB ₂)	300-320	10-14	28
2	Fe- (Fe- 4% ВД2- 4% В)	260-300	8-10	-
3	Fe- (Fe- 9% Mo ₂ B ₅)	530-560	0,3-0,6	35
4	Fe- (Fe- 4% W- 4% В)	280-290	6-9	-
5	Fe- (Fe- 15% W ₂ B ₅)	410-530	1-2	50
6	Fe- (Fe- 3% CrB ₂ - 4,5% Mo ₂ B ₅)	500-540	1-2	-
7	Fe- (Fe- 9% TaB ₂)	420-470	3-4	70
8	Fe- (Fe- 10% NbB ₂)	490-500	1-2	-
9	Сталь (Fe- 2% W)-(Сталь \Fe- 6% Mo\ - 4% В)	610-630	1-1,2	24
10	Сталь(Fe-4% W)-(Сталь \Fe- 5% Mo\ - 4% В)	640-650	1-2	25
11	Сталь(Fe- 6% W)-(Сталь \Fe-5% Mo\ - 4% В)	749-750	0,5	31
12	Голки з дроту 08Х20Н10Г6 – (Fe- 6% Mo- 4% В)	700-710	2	-

Примітка: В п.2 ванадій використовували у складі фероборалу ВД2 (цифра 2 вказує на клас феросплаву), в п.п. 1, 3, 5-8 легуючі метали застосовували у складі боридних сполук, в п.12 у якості матриці застосовували блоки з голок, до складу яких входять Сг (20 мас.%), Ні (10 мас.%) та Мп - марганець Г\ (6 мас.%), завдяки якому **заявлений спосіб дозволяє** розподілили евтектичний сплав на окремі боридні фази (див. фіг. 18, п.2).

Таблиця 3.

Випробовування композиційних матеріалів та чавуну на сухе тертя

№	Склад матеріалів з легуючими компонентами у мас.%	Напружування торцеве, кг	Момент тертя, кг см	Швидкість обертання зразка, м\хвилину	Коефіцієнт сухого тертя по сталі 45
1	Чавун підвищеної міцності ВЧ	20	3,5	0,2	0,79
2	Fe- (Fe- 4% В)	30	5,82	0,5	0,68
3	Fe- (Fe- 10% NbB ₂)	20	4,12	0,2	0,93
		20	3,12	0,2	0,71
4	Fe- (Fe- 6% CrB ₂)	20	4,37	0,2	0,99
5	Fe- (Fe- 8% Mo ₂ B ₅)	20	3,75	0,2	0,85
6	Fe- (Fe- 14% W ₂ B ₅)	30	5,25	0,2	0,79
		20	3,12	0,4	0,70
		20	3,37	0,4	0,76

Примітка: У якості легуючих компонентів застосовували Nb, Cr, Mo та W у складі боридних сполук типу Me_xB_y, після розчинення яких у евтектичних сплавах (п.п. 3-6) їх металічні складові перетворюються у легуючі метали. При цьому їх кількість визначали по кількості бору, щоб його вміст складав 4 мас.%, які необхідні для утворення евтектичного сплаву з найбільш високим ступенем використання.

Таблиця 4.

Залежність модуля пружності від ступеню просочення та твердості композиційних матеріалів

№	Склад матеріалів з легуючими компонентами у мас.%	Ступень просочення матриці, мас.%	Загальна твердість, HRC	Модуль пружності E, МПа
1	Fe- (Fe- 4% В)	25		$1,65 \cdot 10^5$
2	Fe- (Fe- 8% W- 4% В)	26	< 1	$1,70 \cdot 10^5$
3	Fe- (Fe- 4% ВД2- 4% В)	24	1-2	$1,82 \cdot 10^5$
4	Fe- (Fe- 3,5% Мо- 4% В)	24	2-4	$1,96 \cdot 10^5$
5	Fe- (Fe- 2% ВД2- 2% Н61- 3% ХрБ2- 3% Мо2- 4% В)	25	12-15	$2,02 \cdot 10^5$
6	Fe- (Fe- 1,5% Nb- 4,5% Мо- 45 В)	26	12-16	$2,02 \cdot 10^5$

Примітка: В п.п. 3,5 у якості легуючих компонентів застосовували феросплави ванадію ВД2, ніобію Н61, хрому безвуглецевого ХрБ2 (цифри після літер вказують на клас феросплаву), в яких кремній у процесі просочення евтектичним сплавом залізної матриці залишається на її поверхні (до 1 мас.%) і не прилипає до заліза.

Таблиця 5.

Деякі властивості композиційних матеріалів (КМ) чавуну та сталі

№	Назва характеристики	Величина показника
1	Температура просочення КМ, °K	1473-1573
2	Лінійне усаджування КМ, %	0,5-4,0
3	Тимчасовий опір до розриву КМ, МПа	250-750
4	Відносне подовження КМ, %	0,3-53,0
5	Мікротвердість фаз КМ, Гпа - основної (феритної) - з'єднувальної (евтектичної)	0,9-2,5 2,3-7,0
6	Термомеханічна стійкість при $T_{\min}=473\text{ K}$, $T_{\max}=1073\text{ K}$ - композиційні матеріали - сталь Ст.3 (прокат) - сірий чавун	4770-31000 8745 150
7	Тривалість ізотермічної витримки при 1023 K протягом 800 годин, г \ м ³ - композиційні матеріали - чавун високої міцності (ВЧ) - сірий чавун (СЧ)	200-400 380 2000
8	Коефіцієнт розширювання, 10^{-4} K - композиційні матеріали - ніхром - сталь Ст.3	0,050-0,055 0,012 1,190

Примітка: В п.8 у складі ніхрому містяться 67,5 мас.% нікелю, 15 мас.% хрому, 1,5 мас. % марганцю і 16 мас.% заліза.

Таблиця 6.

Кінетика процесів борування композиційних матеріалів систем Fe- (Fe- 4 мас.% В) Fe- (Fe- 1,5 мас.% Nb- 4,5 мас.% Мо- 4 мас.% В)

№	Назва процесу	Температурний інтервал			
		початок хвилин	екстремум	кінець	t,
1	Видалення вологи	293	333	373	22
		293	353	373	22
2	Магнітне перетворення	933	1018	1033	6
		980	1018	1053	5
3	Поліморфне перетворення α - Fe γ - Fe	1153	1173	1193	3,5
		1173	1278	1293	12
4	Утворення евтектики	1383	1413	1483	12
		1378	1403	1443	10
5	Утворення боридних сполук Fe_2B або $(\text{Fe},\text{Me})_2\text{B}$	1393	1413	1573	12
		1533	1588	1613	12
6	Кристалізація евтектики	1413	1373	1343	2
		1413	1373	1278	4

Примітка: Дані процесів, що проходять у системі Fe- (Fe- 1,5 мас.% Nb- 4,5 мас.% Мо- 4 мас.% В) приведені у нижніх рядках колонок.

Таблиця 7.

Деякі властивості боридних сполук, які входять до складу евтектичних сплавів на основі системи Fe- (Fe- 4 мас % В)

№	Елемент	Температура плавлення, К	Статистична кількість електронів з d^5 -конфігурацією	Розчинність у залізі, мас. %	Т плавлення боридів	
					Me_xB_y	$(\text{Fe},\text{Me})\text{B}$ $\backslash(\text{Fe},\text{Me})_2\text{B}\backslash$
1	B	2348		0,77		\1413\
2	Fe	1801	20 ($d^{10} - 60,9$)		$\text{Fe}_2\text{B} - 1389$ $\text{FeB} - 1540$	\1413\
3	V	1983	63	1,8	$\text{VB} - 2523$	1413
4	Nb	2773	76	1,2	$\text{NbB} - 2553$	1493
5	Ta	3269	81	0,95	$\text{TaB} - 2703$	1513
6	Cr	2163	73	13	$\text{Cr}_2\text{B} - 2163$	\1443\
7	Mo	2893	88	4	$\text{MoB} - 2623$	1573
8	W	3083	84	4	$\text{WB} - 2673$	1553

Примітка: Наведені дані в останній колонці визначали експериментальним шляхом по екстремумам кривих ентальпії при рідинно-фазнім спіканні в середовищі аргону композиційних матеріалів, які містять вказані елементи.

Таблиця 8. Фрагмент таблиці Д.І. Менделєєва з кристалічно-хімічними константами.

д - п е р е х о д н ы е м е т а л л ы

Таблиця 9.

Механічні властивості композиційних матеріалів, в яких застосовували, замість бору, борвмісні феросплави Ба1 (фероборал), ФБ0 (феробор) та НБ2 (нікельбор)

№	Склад матеріалів	σ_B , МПа	δ , %
1	Fe- (Fe- 4 мас.% В)	250-300	9-11
2	Fe- (Fe- 30 мас.% Ба1)	280-320	10-16
3	Fe- (Fe- 20 мас.% ФБ2)	280-320	10-16
4	Fe- (Fe- 10 мас.% НБ2)	300-330	10-16

Примітка: На основі проведеного хімічного аналізу(п.2) системи Fe- (Fe- 30 мас.% Ба1) встановили, що до її складу входять Al – 0,05 мас.%, Cu – 0,5 мас.%, Si – 0,14 мас.%), але до складу боридних сполук входить лише алюміній.

Суть винаходу пояснюється прикладеними дериватограмами композиційних матеріалів, у складі яких застосовували легуючі метали V, Nb, Ta, Cr, Mo та W, графіками розподілу елементів у складі досліджуваних композиційних матеріалів, діаграмами енергії атомних оболонок основних (заліза і бору) і легуючих компонентів і окремих композиційних матеріалів (Nb, Mo, W), мікроструктурою характерних ланок композиційних матеріалів та таблицями їх механічних і теплофізичних властивостей.

Фіг.1. Діаграма зміни енергії атомних оболонок зі зростанням атомного номеру нейтральних атомів.

Фіг.2. Дериватограми утворення евтектичного сплаву (Т,ТВ,ДТВ,ДТА) і його охолодження (Т¹,ТВ¹,ДТВ¹,ДТА¹) системи Fe- (Fe- 2мас.% Nb- 4мас.% В).

Фіг.3. Дериватограми утворення евтектичного сплаву (Т,ТВ,ДТВ,ДТА) і його охолодження (Т¹,ТВ¹,ДТВ¹,ДТА¹) системи Fe- 4мас.% Мо- 4мас.% В.

Фіг.4. Дериватограми утворення композиційного матеріалу (Т,ТВ,ДТВ,ДТА) і його охолодження (Т¹,ТВ¹,ДТВ¹,ДТА¹) системи Fe- (Fe- 8мас.% W- 4мас.% В).

Фіг.5. Фрагменти дериваторам утворення евтектичного сплаву (Т,ТВ,ДТВ,ДТА) і його охолодження (Т¹,ТВ¹,ДТВ¹,ДТА¹) системи Fe- 1,5мас.% Nb- 4,5мас.% Мо- 4мас.% В та утворення композиційного матеріалу (Т,ТВ,ДТВ,ДТА) і його охолодження (Т¹,ТВ¹,ДТВ¹,ДТА¹) системи Fe- (Fe- 1,5мас.% Nb- 4,5мас.% Мо- 4мас.% В), яка наведена у верхній частині листа.

Фіг.6. Дериватограми нагрівання (одержаного заявленим способом) композиційного матеріалу системи Fe- (Fe- 1,5мас.% Nb- 4,5мас.% Мо- 4мас.% В) до температури плавлення боридних сполук евтектичного сплаву (Т,ТВ, ДТВ, ДТА) і послідовно його охолодження (Т¹,ТВ¹,ДТВ¹,ДТА¹) і, таким чином, визначення термічної стійкості даної композиції.

Фіг.7. Графік розподілу елементів у композиційнім матеріалі системи Fe- (Fe - 4мас.% В) і його мікроструктура: 1- у поглинутих електронах

при необхідності надання даному сполученню властивості інертності. На вказаній фігурі (п.1) видно границю розподілу між ланками, де боридна фаза містить один і два атоми танталу і її відсутність (п.2), коли у сполученні два атоми танталу. Можна додати до складу цього сполучення ніобій або ванадій. На Фіг.11 показано, що ванадій і ніобій утворюють окреме боридне сполучення типу $(\text{Fe}, \text{V}, \text{Nb})\text{B}$. Як видно з даного графіку, більша частина атомів ніобію утворює з залізом і молібденом ще одне боридне сполучення цього типу, до якого ванадій не входить. Крива ванадію повернута у протилежну сторону від кривих боридного сполучення типу $(\text{Fe}, \text{Nb}, \text{Mo})\text{B}$.

Вказані особливості легування металами розкривають широкі можливості даного процесу.

У складі евтектичного сплаву, як середовища, за допомогою якого проводять борирування з одночасним легуванням боридних сполук металами має значення те, у якому стані знаходяться їх атоми (табл.6, 9) - у складі сплавів, хімічних сполук або ж технічно чистих порошоків. Експериментально підтверджена висока ефективність застосування у складі евтектики порошоків феросплавів (А.с. СССР №587172. МК С22С 38\00. Сплав на основі заліза, Черниенко В.В., Машков А.К., Гурдин В.И., Поляков Е.П. - Бюл. №1 от 05.01.1978).

Даний спосіб може бути корисним для утворення композиційних матеріалів, які містять порошки одержані передчасним легуванням заліза, наприклад, молібденом або вольфрамом (див. табл.2, п.9-11), застосовувати замість залізої матриці сталіні блоки з голок (див. табл.2, п.12) або пластин.

З метою визначення достовірності процесів одержання композиційних матеріалів легуванням бором та металами проводили диференційно-термічний, гравітаційно-метричний (Фіг.2-6) та мікроскопичний (Фіг.12-18) аналізи. Вплив кількісних характеристик легуючих компонентів на механічні властивості композиційних матеріалів уточнювали з допомогою діаграм (Фіг.19).

На Фіг.1 наведена діаграма зміни енергії оболонок зі зростанням атомного номеру нейтральних атомів, з якого видно, що ванадій і хром мають трохи більшу енергію оболонок валентних електронів, чим залізо, а самий високий потенціал мають ніобій і молібден, що дає змогу бути самими активними борвмісними компонентами.

На Фіг.2 приведені дериватограми утворення евтектичного сплаву залізо-ніобій-бор $(\text{T}, \text{TB}, \text{DTV}, \text{DTA})$ і його охолодження $(\text{T}^1, \text{TV}^1, \text{DTV}^1, \text{DTA}^1)$, у якій за рахунок часткового заміщення заліза ніобієм легування проходить без підвищення кількості бору у данім сплаві. Серед активних борвмісних компонентів ніобій має самий високий енергетичний потенціал оболонок (див. Фіг.1). Він разом з залізом приєднується до атомів бору при утворенні сполук типу $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$. Структуризація евтектичного сплаву з розчиненням у ньому ніобію протікає в інтервалі температур 1473-1553 К. При охолодженні евтектики у процесі кристалізації на кривій ентальпії (DTA^1) виникає відображення двох піків екзотермічної реакції, які

вказують про наявність у евтектиці двох типів боридних сполук $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ та $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$. При цьому утворення даного типу сполу досягається не за рахунок підвищення кількості бору у евтектиці, а завдяки частковому заміщенню заліза ніобієм при утворенні цих боридних сполук.

Слід також відзначити, що при утворенні композиційних матеріалів потреба вмісту ніобію значно менша, чим молібдену і вольфраму (Фіг.19).

На Фіг.3 приведені дериватограми утворення і охолодження (позначення реакції такі ж, як на Фіг.2) евтектичного сплаву залізо-молібден-бор. Молибден, завдяки більшому, чим у ніобію, ефективному заряду атомів, активніше приєднується до атомів бору. Евтектичний сплав цієї системи утворюється у інтервалі температур 1383-1493 К, але його розчинення і утворення боридних сполук типу $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ здійснюється при температурі 1493-1553 К. При охолодженні евтектики також має місце утворення двох піків екзотермічної реакції, які вказують на присутність у евтектиці двох типів, вказаних вище, боридних фаз без зміни вмісту бору в евтектиці.

На Фіг.4 приведені дериватограми утворення і охолодження композиційного матеріалу (позначення реакції такі ж, як на Фіг.2) системи Fe- $(\text{Fe}-8\text{мас.}\% \text{ W}-4\text{мас.}\% \text{ B})$, з якої видно, що утворення боридних сполук типу $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ протікає в інтервалі температур 1513-1593 К. Це підтверджується значним виділенням тепла.

На Фіг.5 приведені фрагменти дериватограм утворення евтектичного сплаву і композиційного матеріалу (позначення реакції такі ж, як на Фіг.2) системи Fe- $(\text{Fe}-1,5\text{мас.}\% \text{ Nb}-4,5\text{мас.}\% \text{ Mo}-4\text{мас.}\% \text{ B})$. У цій системі утворення боридних сполук типу $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ проходить в інтервалі температур 1533-1613 К з піком утворення потрібного боридного сполучення типу $(\text{Fe}, \text{Nb}, \text{Mo})\text{B}$ при температурі 1588 К.

На Фіг.6 наведені дериватограми нагрівання композиційного матеріалу системи Fe- $(\text{Fe}-1,5\text{мас.}\% \text{ Nb}-4,5\text{мас.}\% \text{ Mo}-4\text{мас.}\% \text{ B})$, одержаного даним способом, до температури плавлення боридних сполук евтектичного сплаву і послідовного його охолодження, які вказують на температурну стійкість боридних фаз з плавленням фази типу $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ при $T=1613 \text{ K}$, а типу $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ - при $T=1713 \text{ K}$. У цій системі дуже чітко відображені піки екзотермічної реакції обох типів боридних сполук.

На Фіг.7. приведений графік розподілу компонентів у композиційному матеріалі системи Fe- $(\text{Fe}-4\text{мас.}\% \text{ B})$ та мікроструктура характерних ділянок його евтектичного сплаву яку досліджували у поглинутих електронах (п.1), у електроннім висвітленні (п.2) та у світлових променях (п.п.3-6). На ділянках (п.п. 3-4), що має місце утворення в об'ємі евтектики окремих боридних включень. У випадку підвищення вмісту бору до 1мас.%, який додають у матрицю, значно зростає твердість евтектики (п.5), а при підвищенні до 6мас.% бору у матриці в об'ємі евтектичного сплаву утворюються ділянки з боридними сполуками типу $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$, за рахунок чого, як показано у табл.1, знижується міцність композиційного матеріалу у два рази. У заявленім способі цей недолік вдалось повністю

виправити за рахунок легування евтектики металами, а не підвищенням вмісту бору (табл.2).

На Фіг.8 наведений графік розподілу елементів у композиційному матеріалі системи Fe- (Fe-3,5мас.% Mo- 4мас.% B) та його мікроструктура, яка представлена відображеннями зразків шліфів з розділеними ділянками евтектики у поперечнім напрямку, що дало змогу показати у зрізі стержневі включення боридної фази типу (Fe,Me)B у поглинутих електронах (п.1) і в електроннім висвітленні (п.2) (див. темні зрізи включень).

На Фіг.9 наведений графік розподілу елементів у композиційному матеріалі системи Fe- (Fe-8мас.% W- 4мас.% B) та його мікроструктура з загальним видом ділянок евтектики (п.п.1-4,6, після випробовування матеріалу на термічну стійкість при $T=1073$ K упродовж 6 годин (п.4) та ланки евтектики з окремими включеннями боридних фаз (п.5) типу (Fe,Me)₂B та (Fe,Me)B (див. ланки без суміші фаз). Утворення двох типів фаз пов'язано з тим, що у складі евтектики, яка містить 8мас.% вольфраму, одна частина його атомів (4,9мас.%) приєднується до бору у сполуках типу (Fe,W)₂B, а друга частина (6,9мас.%) до бору у сполуках типу (Fe,W)B.

На Фіг.10 приведений графік розподілу елементів у композиційному матеріалі системи Fe- (Fe-1,5% Nb- 4,5% Mo- 4% B) та його мікроструктура. У цій системі зразки матеріалів розрізані таким чином, щоб було видно утворення боридної фази типу (Fe,Me)B уздовж (п.1) та поперек (п.2) стержневих включень цієї фази.

На Фіг.11 приведений графік розподілу елементів у композиційному матеріалі системи Fe- (Fe-2мас.% ВД2- 2мас.% НБ1- 3мас.% ХрБ2- 3мас.% Мо2- 4мас.% B) та його мікроструктура. У цій системі легуючі компоненти застосовували у складі порошків феросплавів ванадію (ВД2), ніобію (НБ1), хрому безвуглецевого (ХрБ2) та молибдену (Мо2). Цифри вказують клас феросплаву. Чим менша цифра, тим менший вміст суміші сірки, фосфору і т.інш., які не впливають на механічні властивості композиційного матеріалу у зрівнянні з системами, де застосовували технічно «чисті» порошки цих металів (див. табл.4, п.5-6 і табл.9). Як видно з графіку, ванадій не входить до складу бориду сумісно з молибденом, а утворює з залізом, бором і невеликою частиною ніобію окреме боридне сполучення даного типу (Fe,Me)B. Ділянка з таким включенням (у поглинутих електронах) показана (див. включення темного кольору) на лівій стороні боридної фази (п.4). У рентгеновому висвітленні (п.2-3) це включення зливається з фоном феритної ланки. Теж саме у електроннім висвітленні (п.1).

На Фіг.12-17 наведена мікроструктура характерних ділянок евтектики, до якої додавали легуючі компоненти у складі боридних сполук VB_2 (Фіг.12), NbB_2 (Фіг.13), TaB_2 (Фіг.14), CrB_2 (Фіг.15) Mo_2B_5 (Фіг.16) та W_2B_5 (Фіг.17). Всі вони розчиняються у відповідних евтектичних сплавах за рахунок того, що бору енергетично вигідно з'єднатися з залізом, щоб утворити більш стабільні конфігурації на основі заліза типу (Fe,Me)₂B та (Fe,Me)B. Застосування боридних сполук вигідне

тим, що їх металічні складові проходять суттєву очистку, перед тим, як їх з'єднують з бором. Це важливо при дослідженні їх впливу на утворення боридних сполук, а в практичних цілях раціональніше застосовувати феросплави, які на порядок дешевші, чим технічно чисті порошки.

На Фіг.18 наведена мікроструктура композиційних матеріалів після швидкого загартування від температури рідинно-фазного стану у воду (п.1), після повільного (до 2 годин) (п.2) та дуже повільного (п.3) охолодження евтектичного сплаву. Ці приклади приведені для того, щоб показати, що при зміні швидкості кристалізації евтектичного сплаву у залізній матриці можна отримати структуру з дуже тонкими стержнями (п.1), розмежувати боридні фази поміж собою (п.2), а також утворити навколо ділянок евтектики м'які феритні прошарки (п.п.3-4).

На Фіг.19 наведена діаграма залежності міцності та пластичності композиційних матеріалів, які одержали даним способом, від кількості у їх складі легуючих компонентів. Як видно з діаграми, найвищі показники міцності досягаються при 3мас.% ніобію, 6мас.% молибдену і 8мас.% вольфраму, а пластичність знижується по мірі підвищення вмісту цих компонентів у евтектичному сплаві композицій.

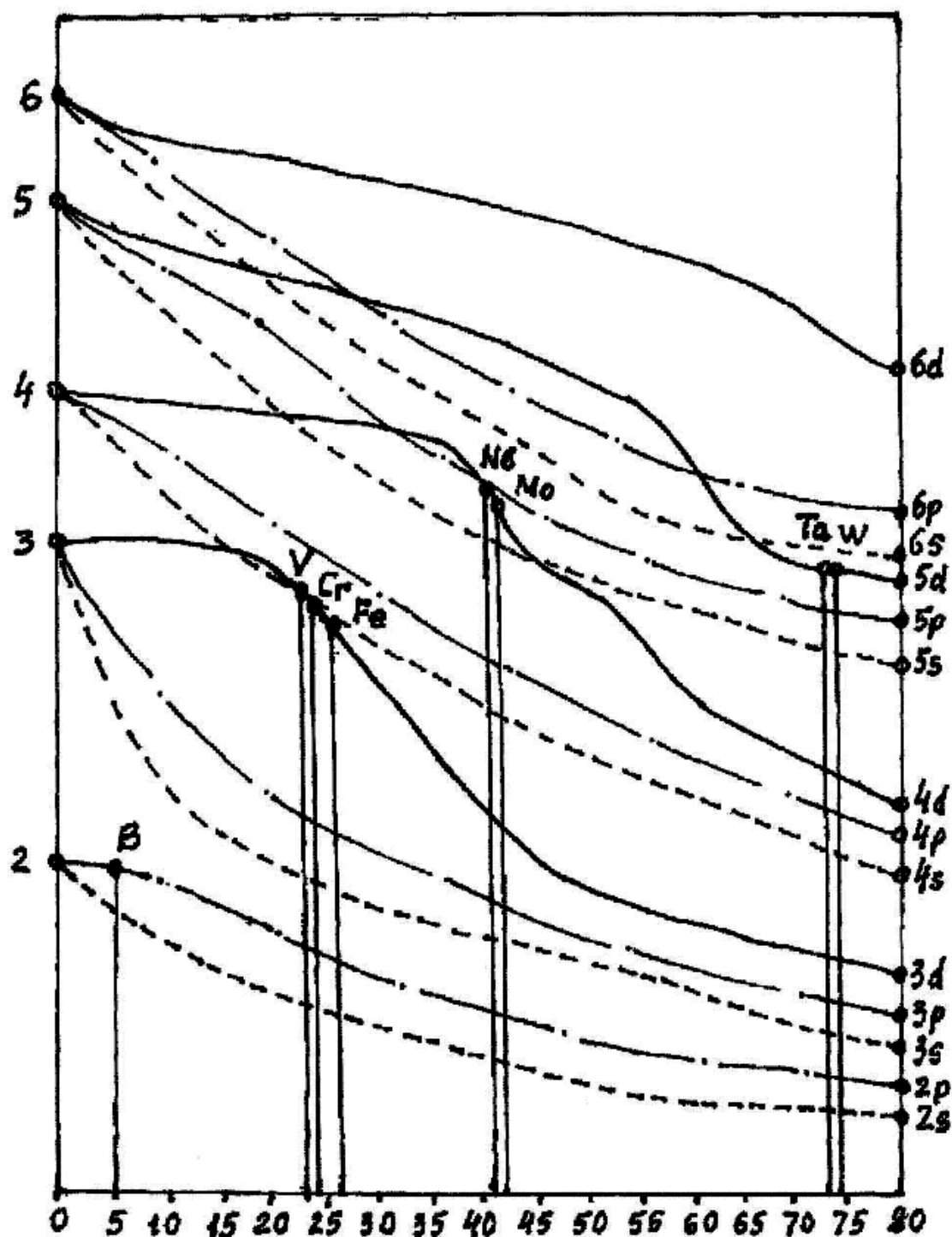
Експериментально встановлено, що для легування залізоборидних сполук металами (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) можна використовувати різні промислові порошки (див. табл.1-9). При цьому немає різниці у яких складових композиційного матеріалу знаходяться легуючі компоненти. Вони можуть бути, як у складі евтектики, так і в складі матриці, так як у присутності рідинної фази у композиції, вона частково розчиняє каркасну поверхню матриці і присутні в цих прошарках легуючі компоненти доповнюють своїми атомами твердий розчин евтектичного сплаву. Як видно з табл. 6, п.4 утворення евтектики продовжується 10-12 хвилин. Але з них лише 4 хвилини займає екзотермічна реакція часткового розчинення поверхні матриці в евтектиці (див. Фіг.5, у верхній частині листа).

Кількість бору у композиційних матеріалах складає 0,7-0,9мас.% (А.с. СССР №513112. Спеченный композиционный материал на основе железа, Черниенко В.В., Машков А.К., Радомыслский И.Д., Негода Г.П. - Бюл. №17 от 31.05.1976).

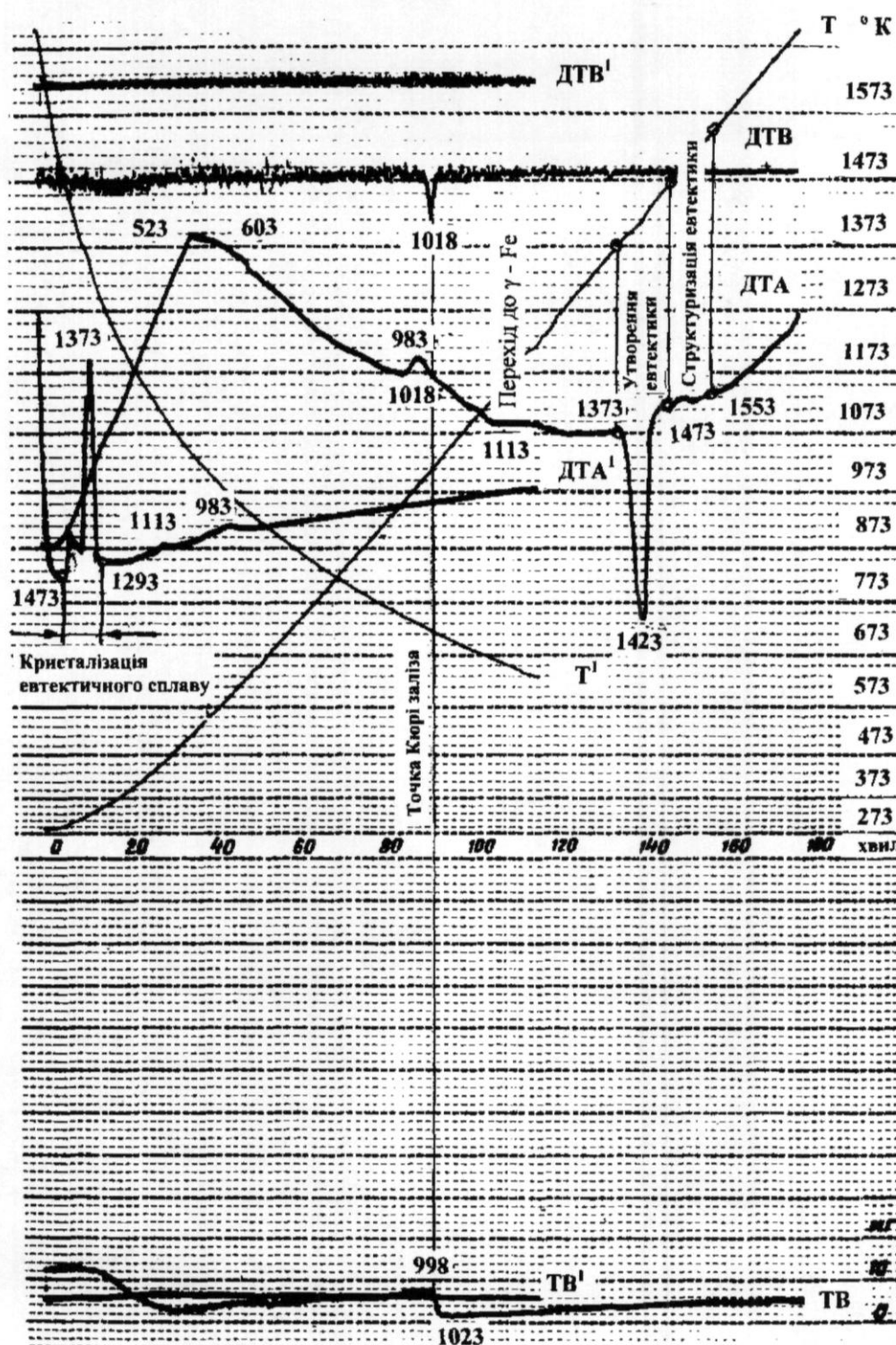
Таким чином, даний спосіб відкриває широкі можливості для підвищення механічних та теплофізичних властивостей композиційних матеріалів на основі заліза без зміни вмісту бору (4мас.%) у евтектичному сплаві та, крім того, він відкриває раніше невідомі явища та властивості з встановленням фізико-хімічних ознак приєднання легуючих компонентів до бору, серед яких до головних відносяться: відповідність числа валентних електронів атомів легуючих компонентів атомам заліза або бору, ефективний заряд атомів взаємодіючих компонентів та рівень енергії оболонок валентних електронів легуючих компонентів, у зрівнянні з основними компонентами, які вони частково заміщують при утворенні боридних сполук типу (Fe,Me)₂B і (Fe,Me)B. Даний спосіб має ще одну важливу особливість, яка заключається у тім, що всі складові композиційного матеріалу (матриця,

евтектичний сплав і обидва типи боридних сполук)
утворюються на основі заліза, що сприяє досяг-

ненню тісного хімічного зв'язку між ними.



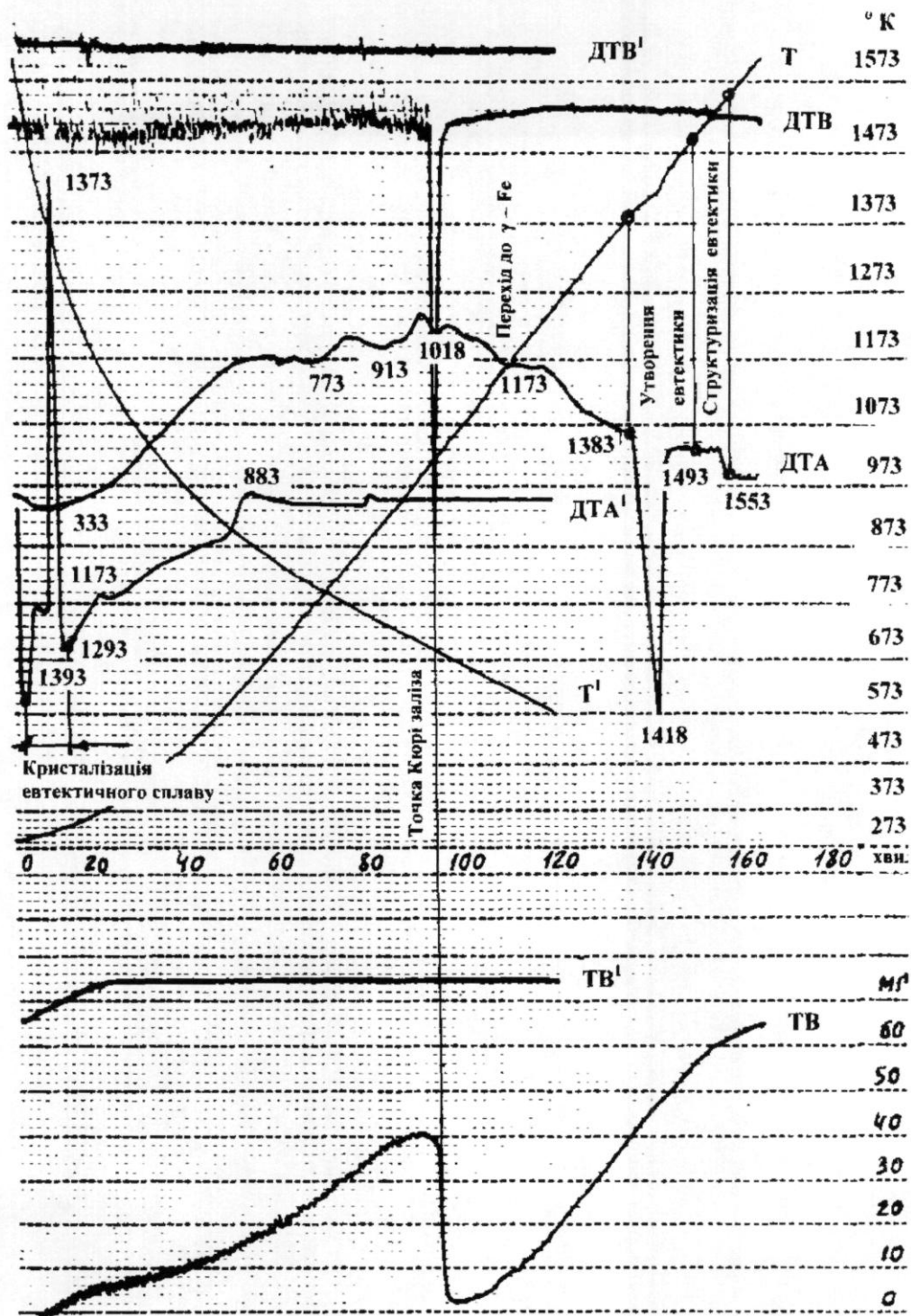
Фиг. 1



Диференційно-термічний аналіз ентальпії (ДТА, ДТА¹) з розрахунком по градуванні шкалі і гравітаційно-метричний аналіз, визначаючий положення коромисла вагового пристрою (Т, ТВ¹) при зміні маси і швидкості зміни маси (ДТВ, ДТВ¹) з позначками температур цих процесів, °К

Диференційно-термічний і гравітаційно-метричний аналізи процесів спікання (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) та охолодження (Т¹, ТВ¹, ДТВ¹, ДТА¹) композиційного матеріалу, хвилин

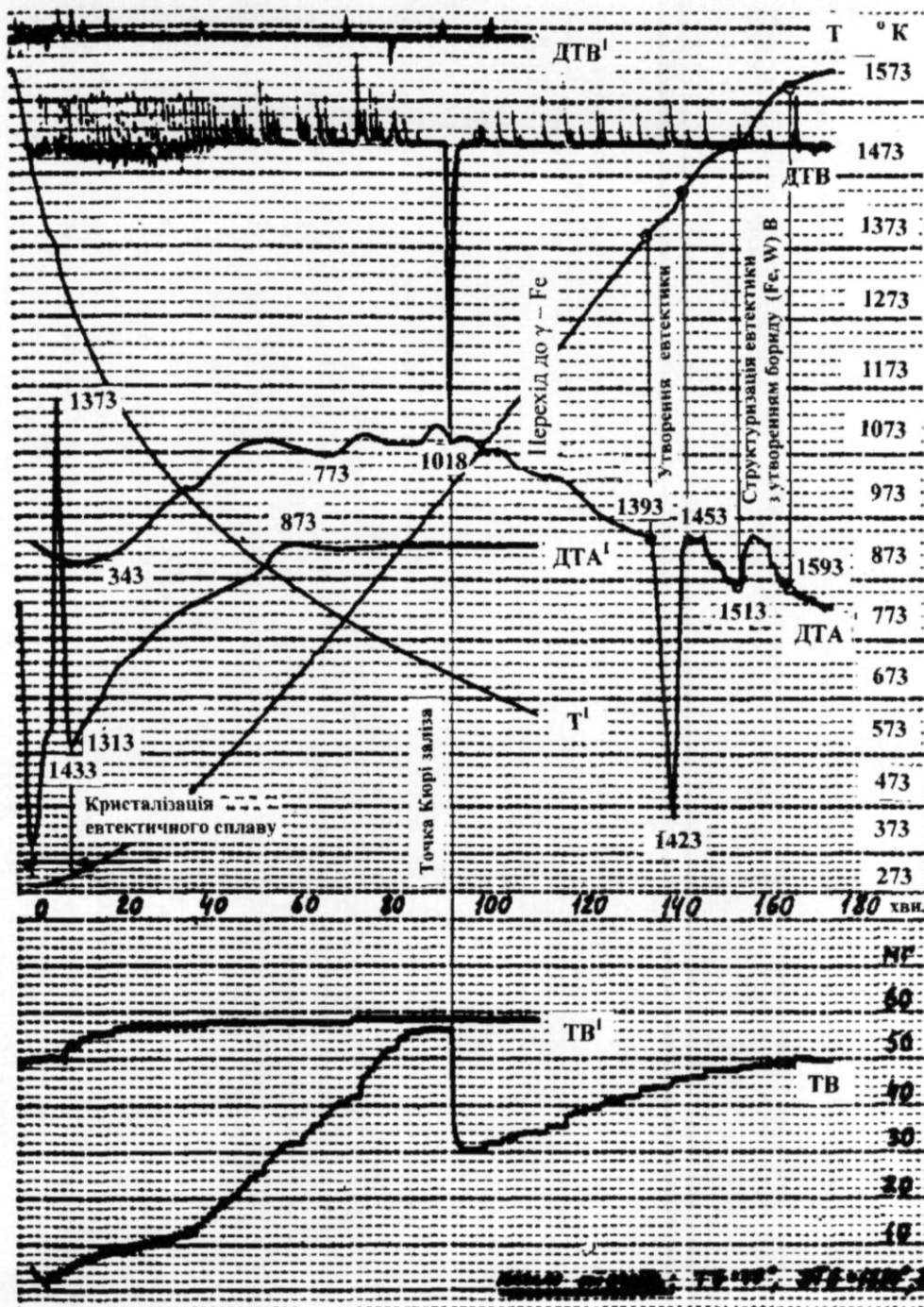
Фіг. 2



Диференційно-термічний аналіз ентальпії (ДТА, ДТА¹) з розрахунком по градусовій шкалі і гравітаційно-метричний аналіз, визначаючий положення коромисла вагового пристрою (ТВ, ТВ¹) при зміні маси і швидкості зміни маси (ДТВ, ДТВ¹) з позначками температур цих процесів, °К

Диференційно-термічний і гравітаційно-метричний аналізи процесів спікання (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) та охолодження (T^1, TV^1, DTV^1, DTA^1) композиційного матеріалу, хвилин

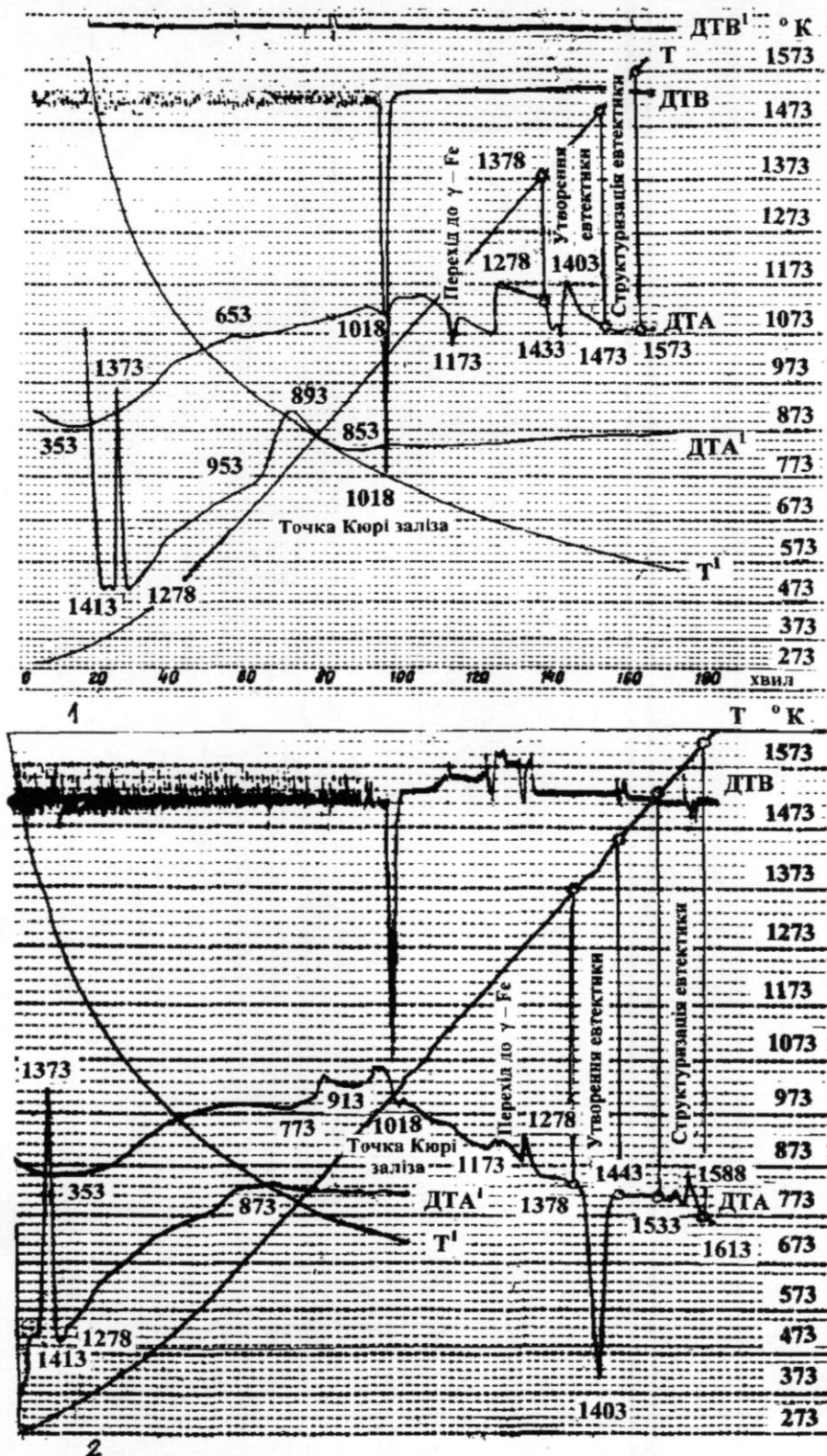
Фиг. 3



Диференційно-термічний і гравітаційно-метричний аналізи процесів спікання (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) та охолодження (Т¹, ТВ¹, ДТВ¹, ДТА¹) композиційного матеріалу, хвилин

Фіг. 4

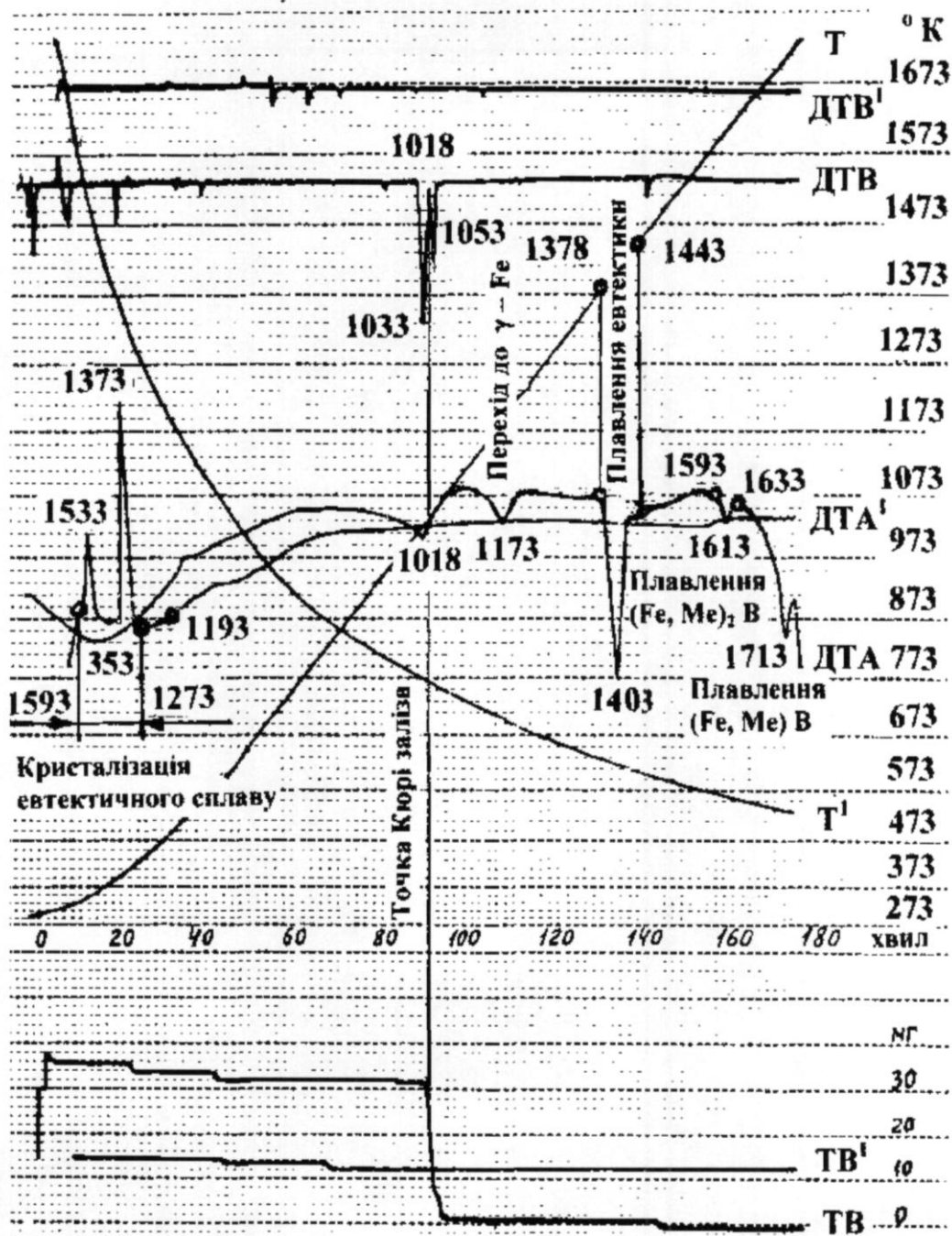
Диференційно-термічний аналіз ентальпії (ДТА, ДТА¹) з розрахунком її величини по градуированій шкалі і гравітаційно-метричний аналіз, визначаючий положення коромисла вагового пристрою (ТВ, ТВ¹) при зміні маси і швидкості зміні маси (ДТВ, ДТВ¹) з позначками температур цих процесів, °K



Диференційно-термічний аналіз ентальпії (ДТА, ДТА¹) з розрахунком її величини по градусованій шкалі і гравітаційно-метричний аналіз, визначаючий положення коромисла вагового пристрою (ТВ, ТВ¹) при зміні маси і швидкості зміни маси (ДТВ, ДТВ¹) з позначками температур цих процесів, °К

Диференційно-термічний і гравітаційно-метричний аналізи процесів спікання (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) та охолодження (Т¹, ТВ¹, ДТВ¹, ДТА¹) композиційного матеріалу, хвилин

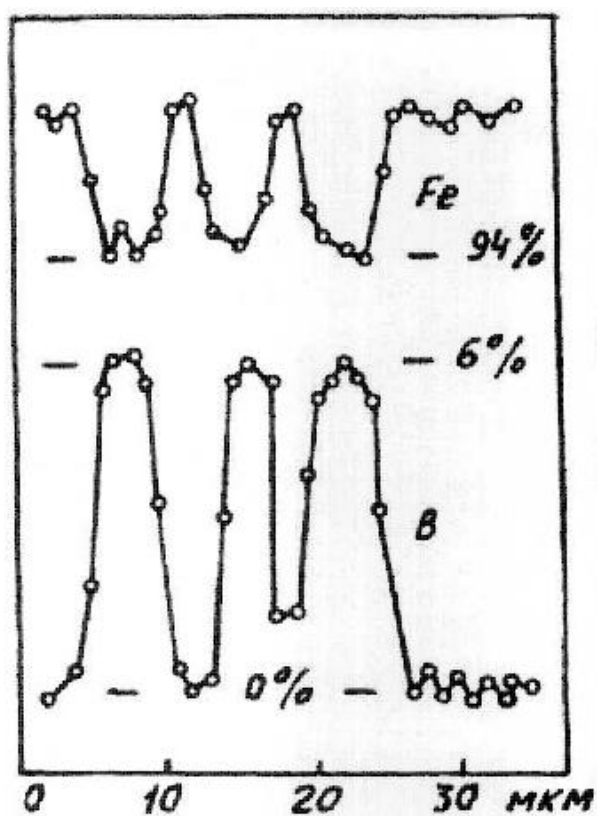
Фіг. 5



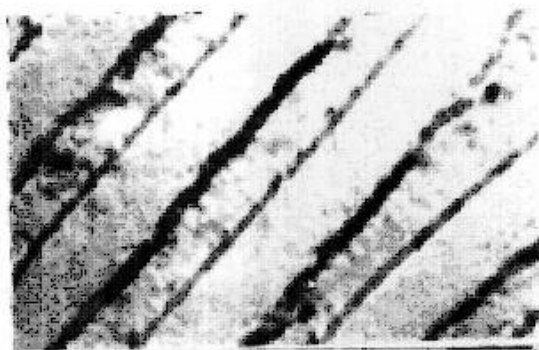
Диференційно-термічний і гравітаційно-метричний аналізи процесів спікання (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) та охолодження (Т', ТВ', ДТВ', ДТА') композиційного матеріалу, хвилин

Фіг. 6

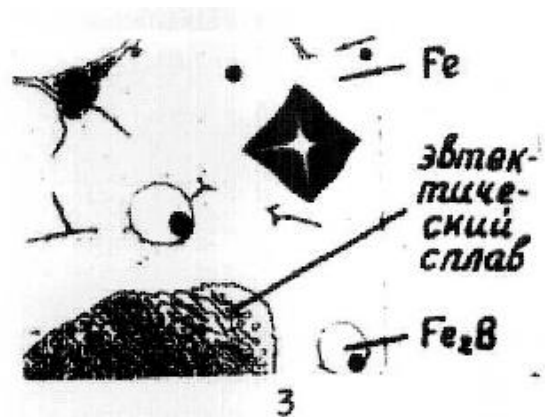
Диференційно-термічний аналіз ентальпії (ДТА, ДТА') з розрахунком її величини по градуированій шкалі і гравітаційно-метричний аналіз, визначаючий положення коромисла вагового пристрою (ТВ, ТВ') при зміні маси і швидкості зміни маси (ДТВ, ДТВ') з позначками температур цих процесів, °K



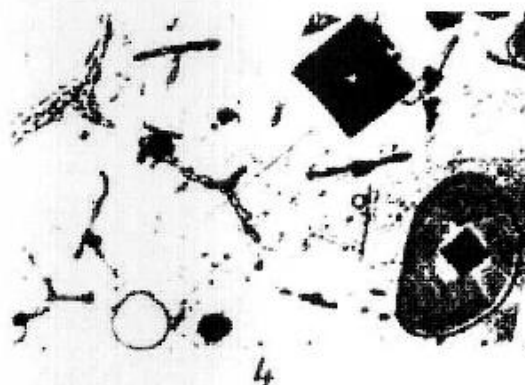
1



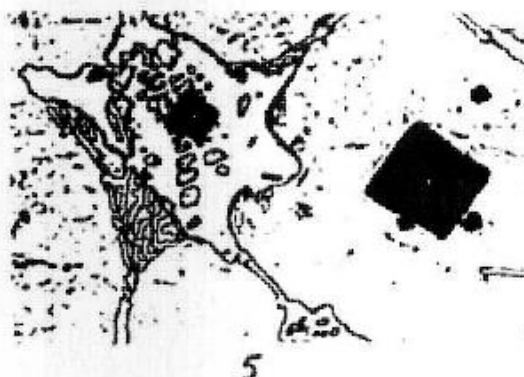
2



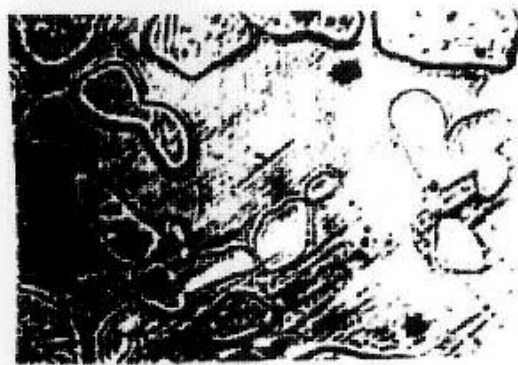
3



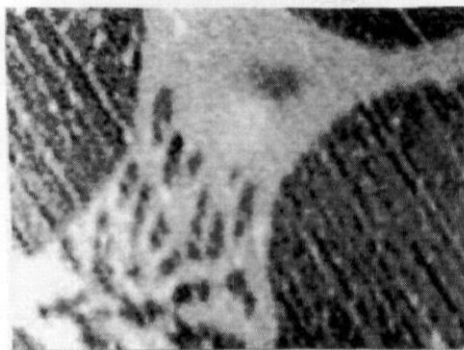
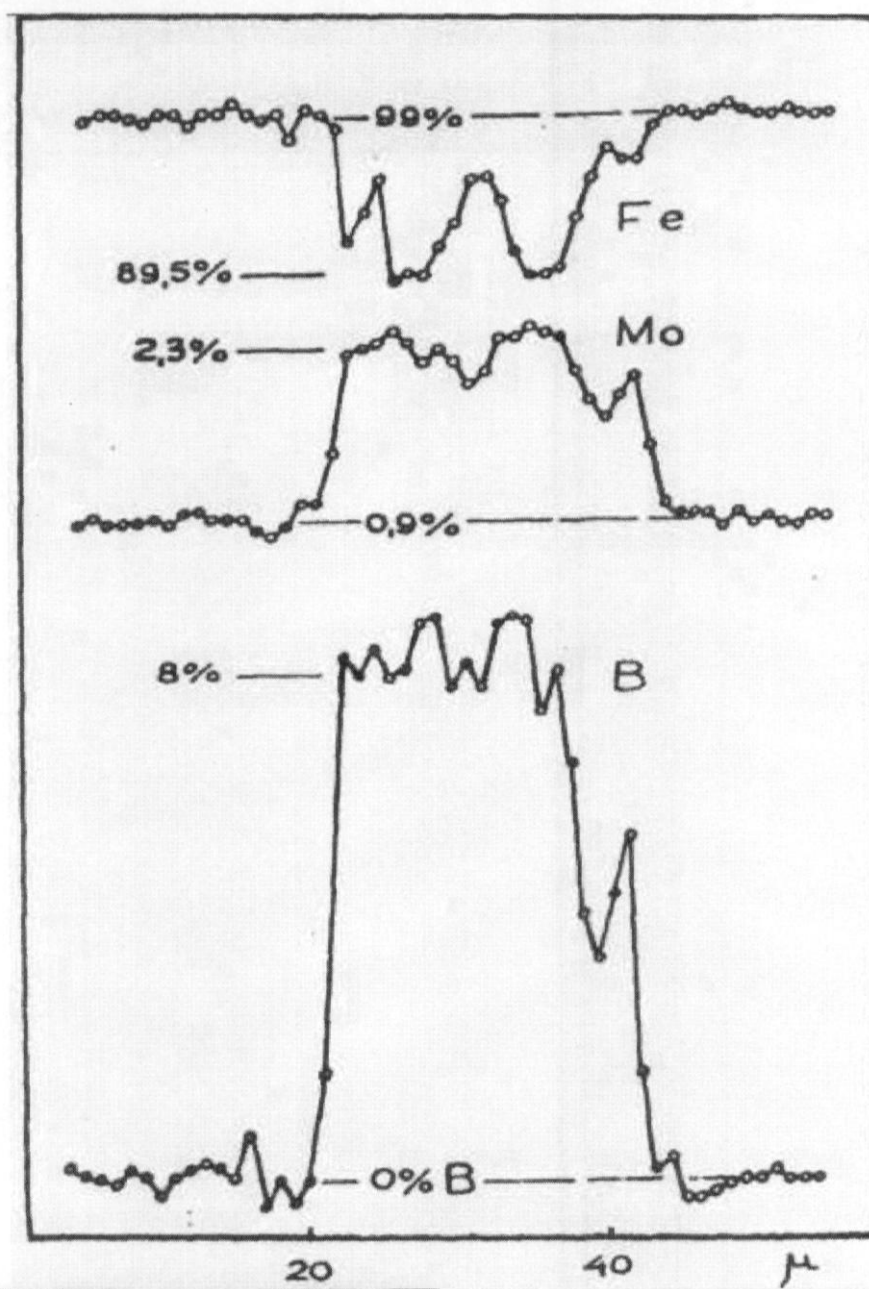
4



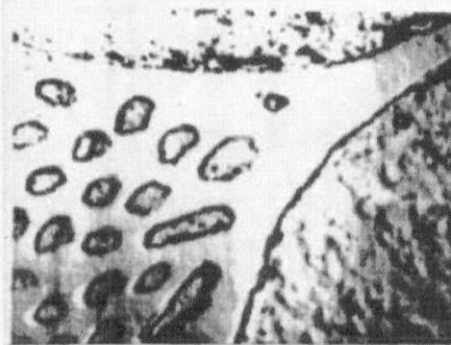
5



6

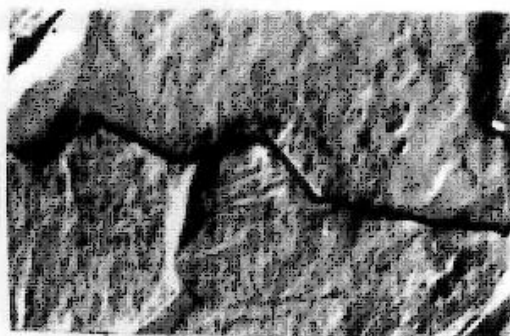
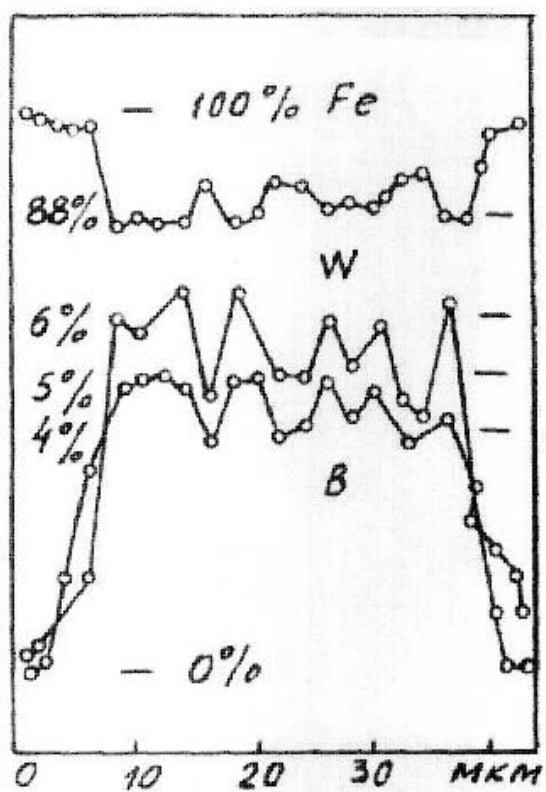


1



2

Fig. 8



3



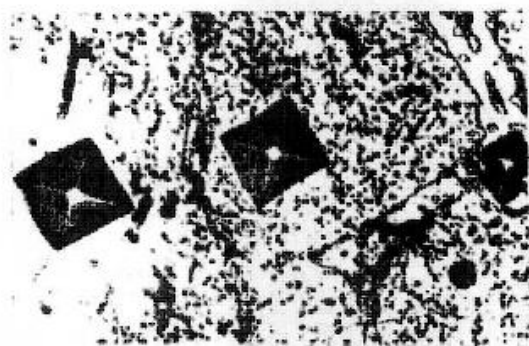
4



1



5



2



6

Fig. 9

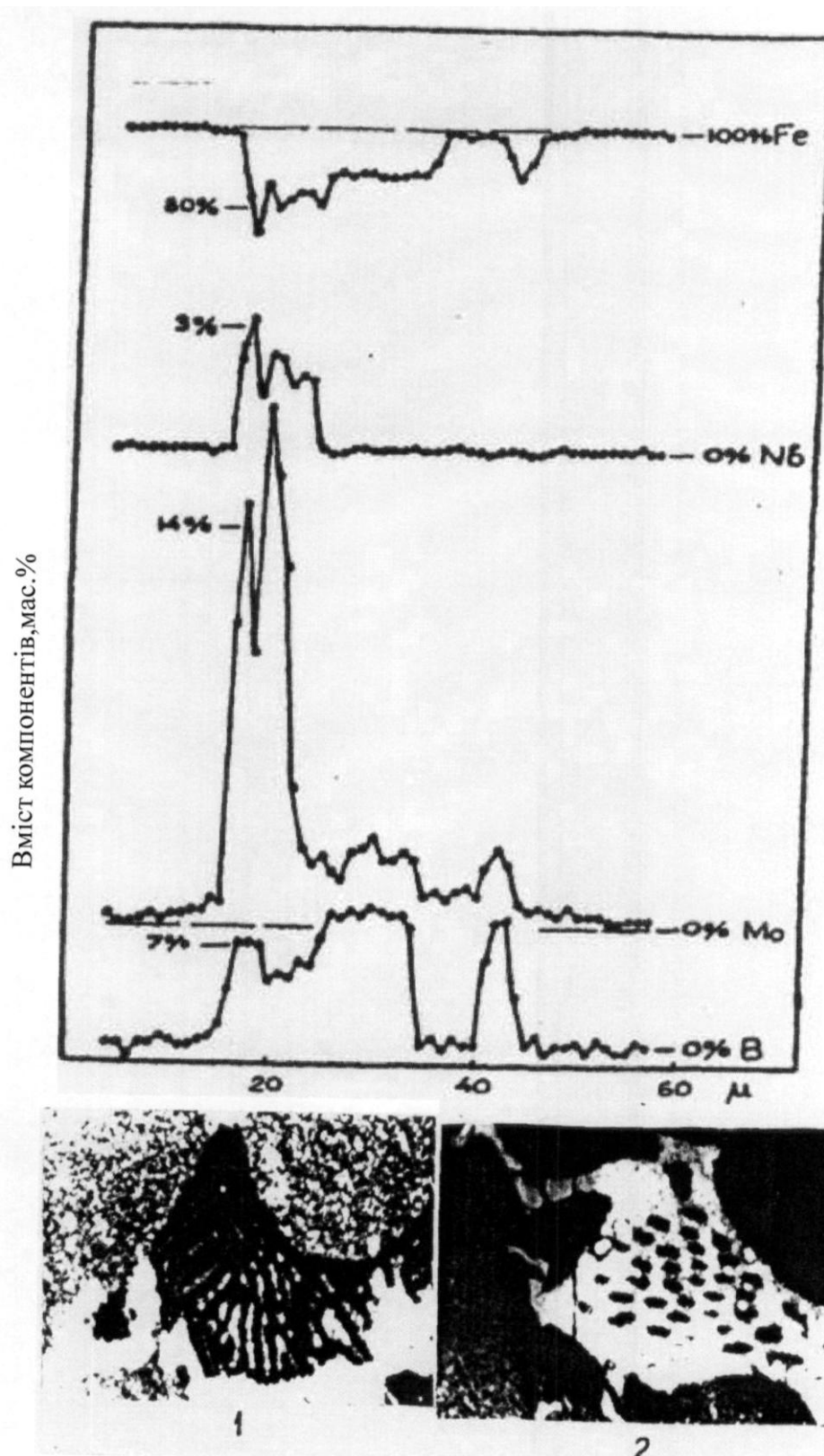
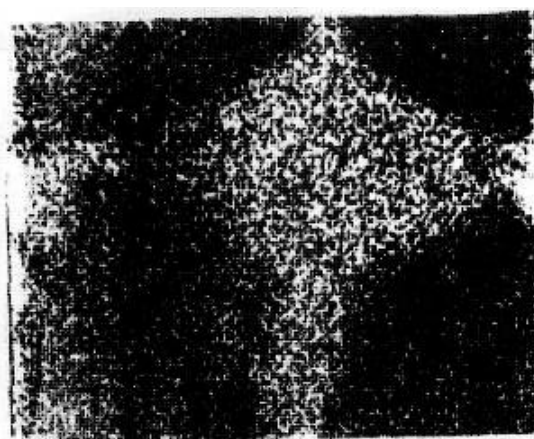
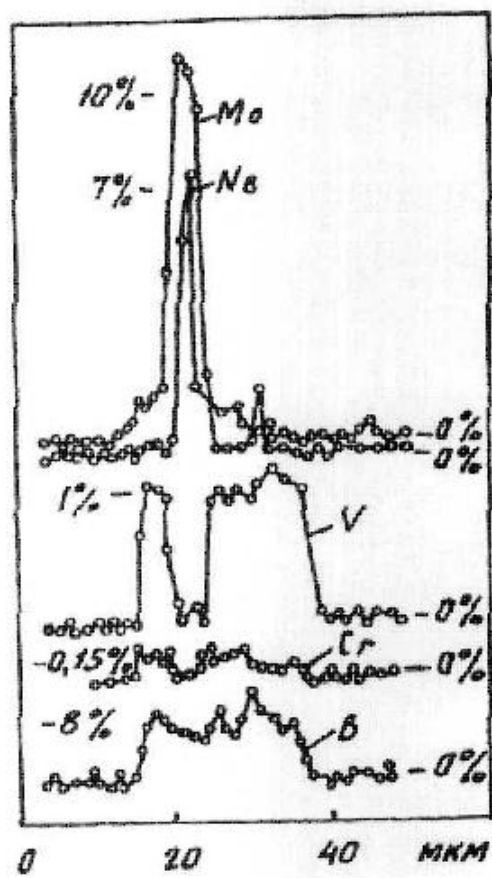
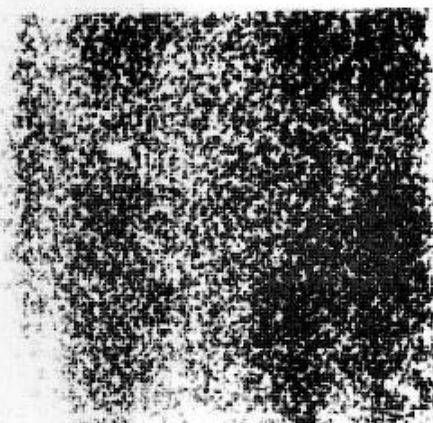


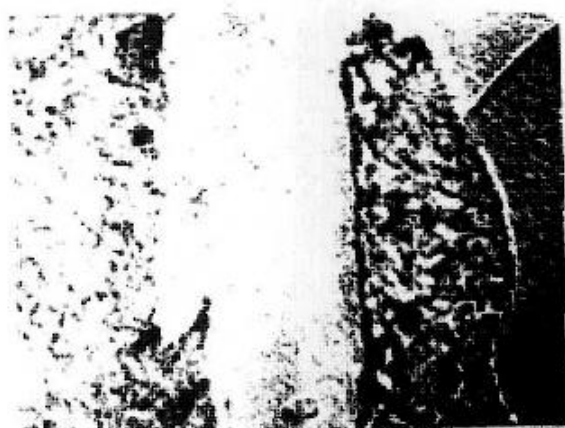
Fig. 10



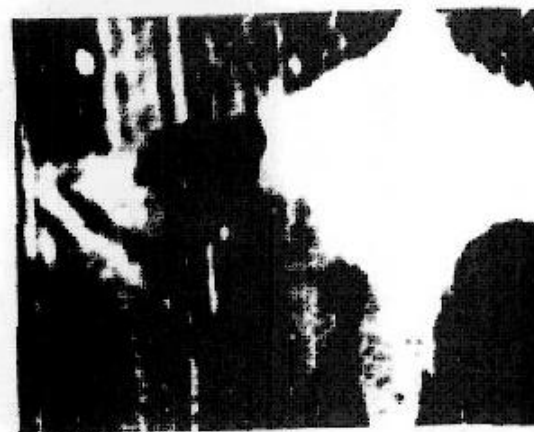
2



3

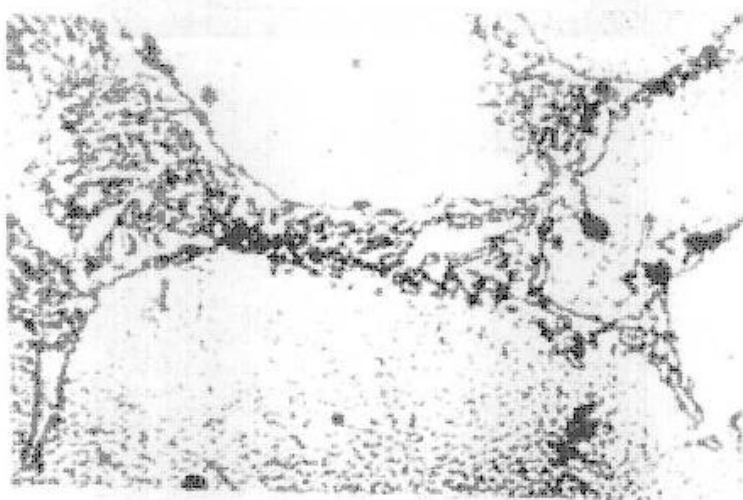


1

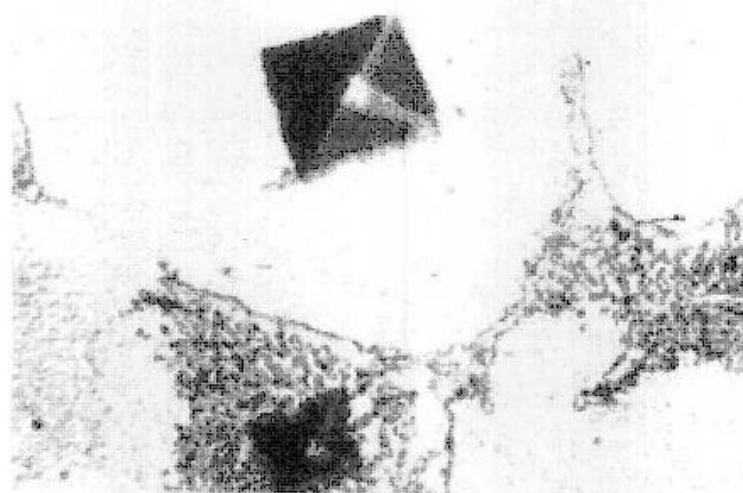


4

Fig. 11



1

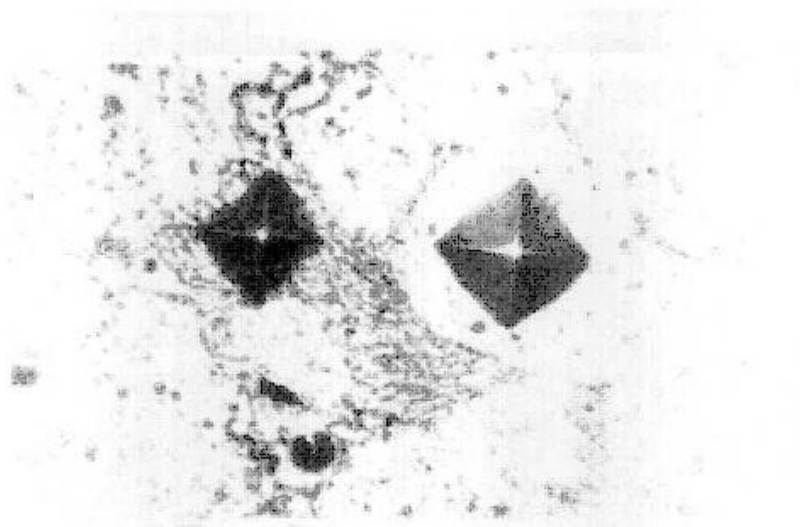


2



3

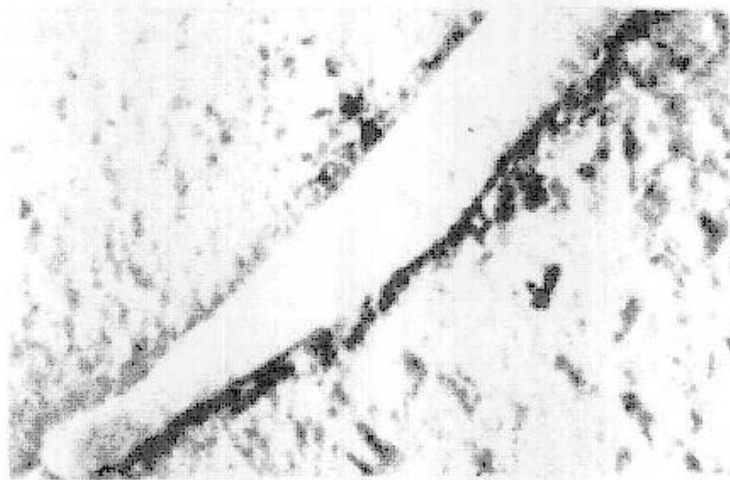
Fig. 12



1

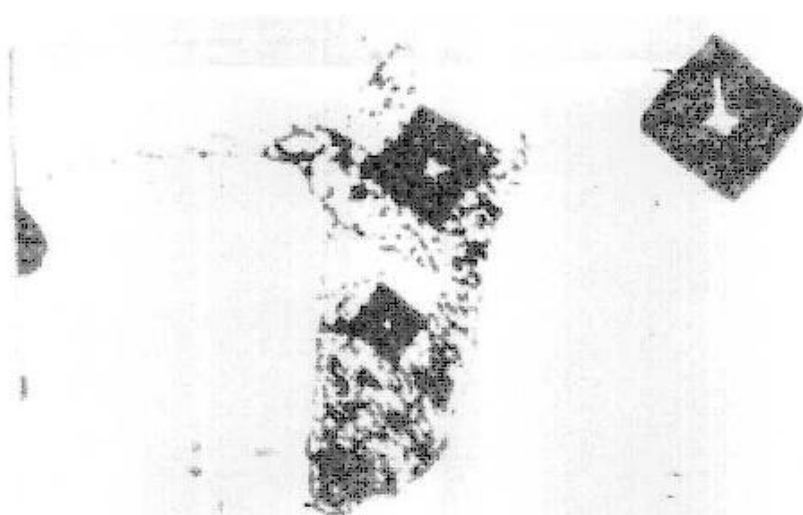


2

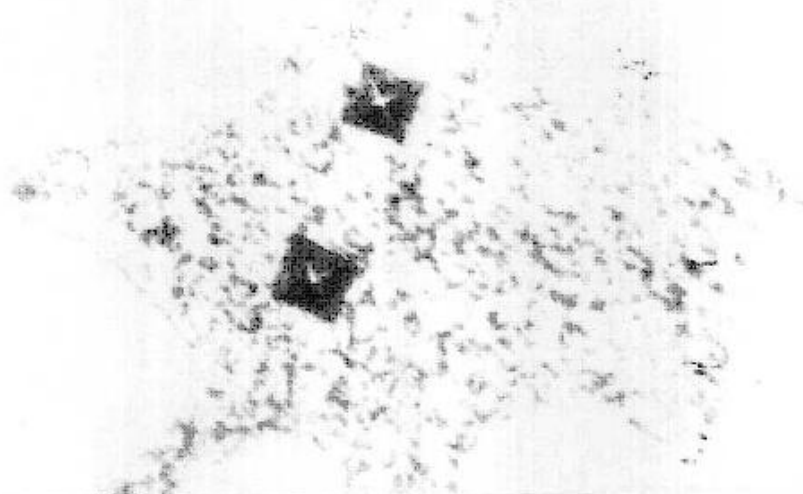


3

Fig. 13



1

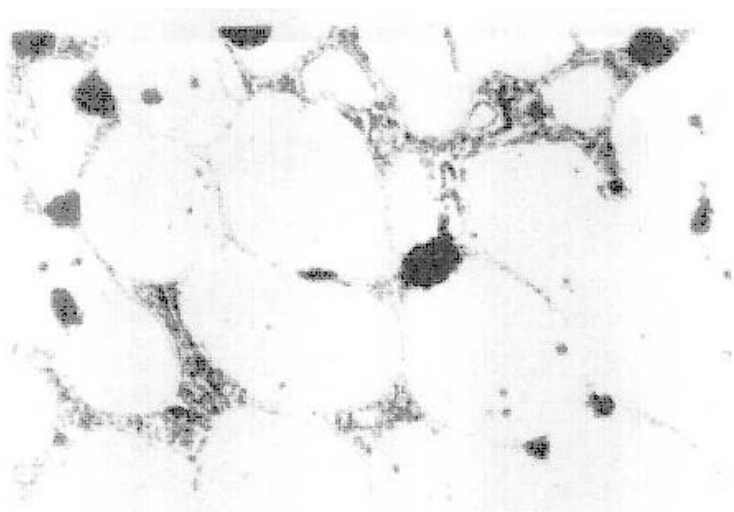


2

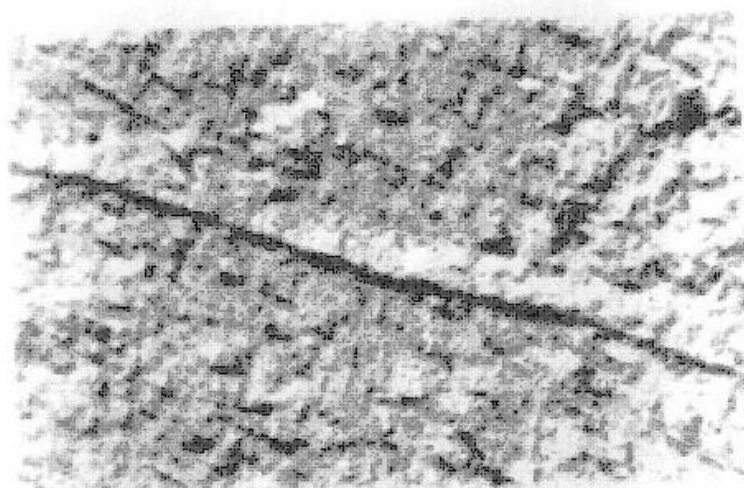


3

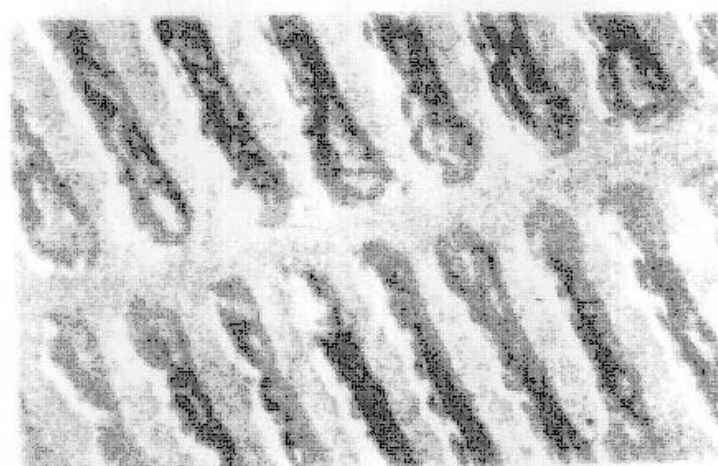
Фир. 14



1

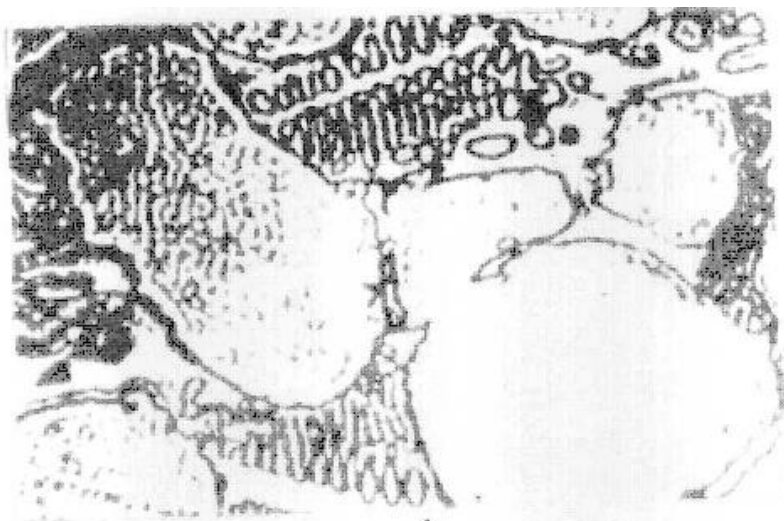


2

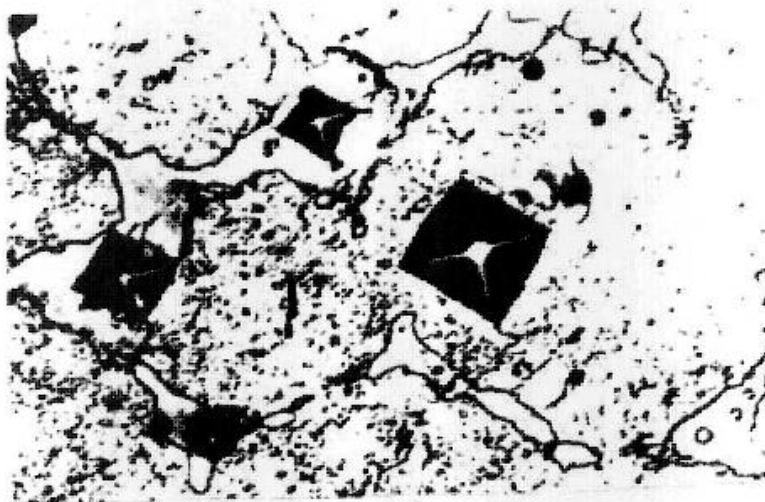


3

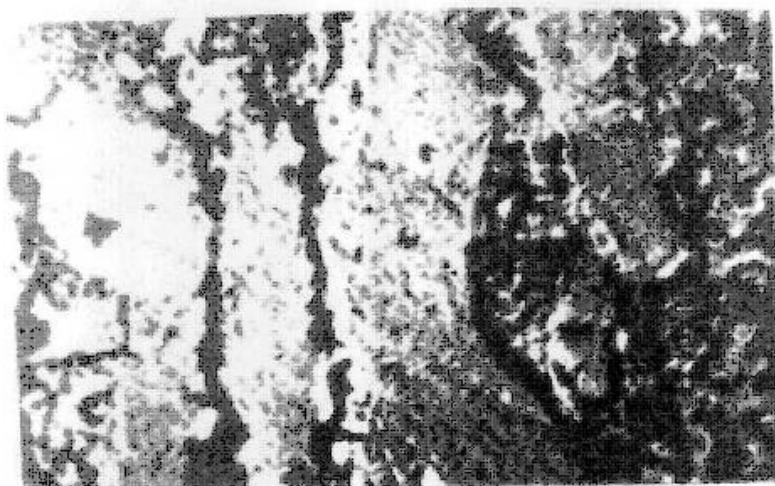
Фир. 15



1

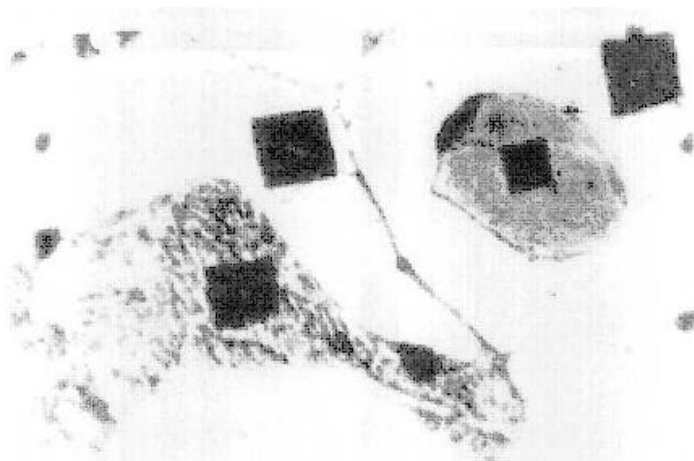


2

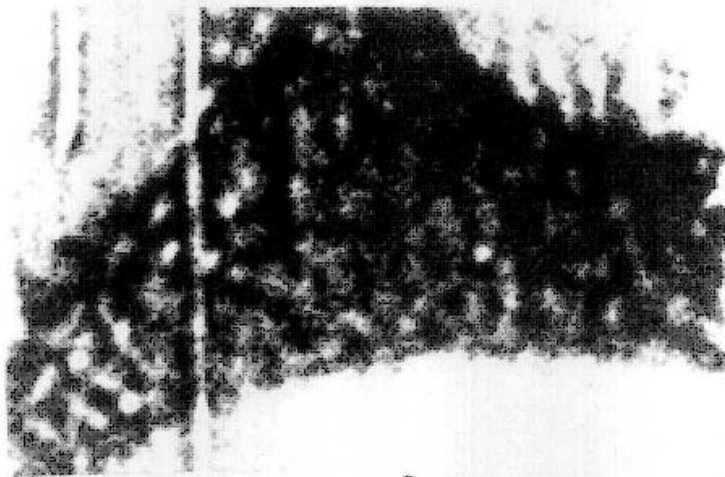


3

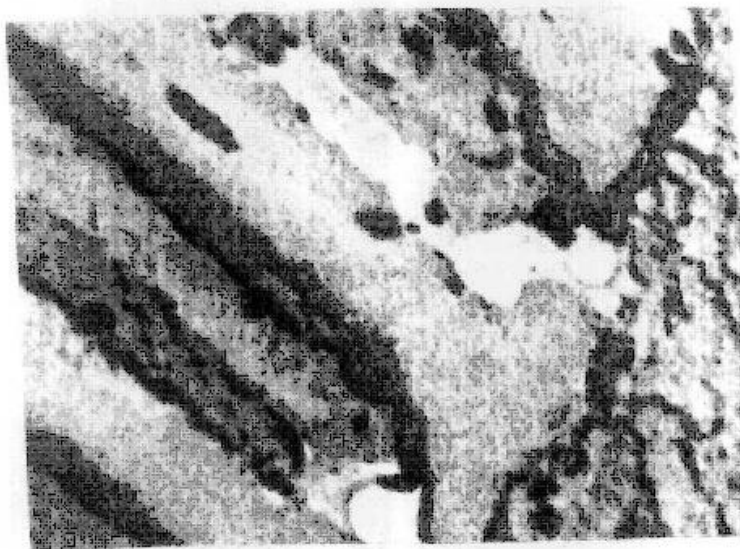
Φir. 16



1

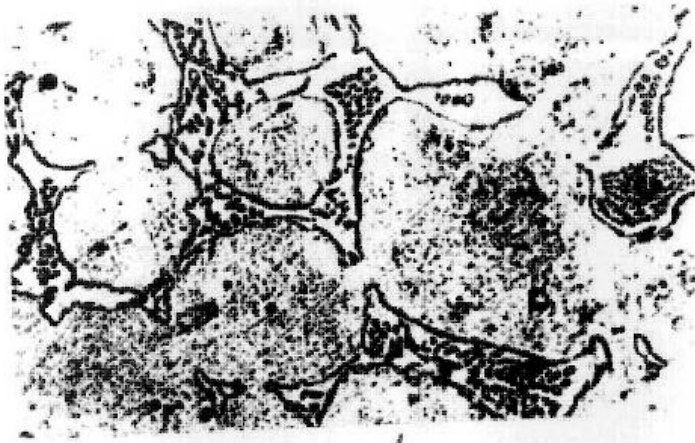


2

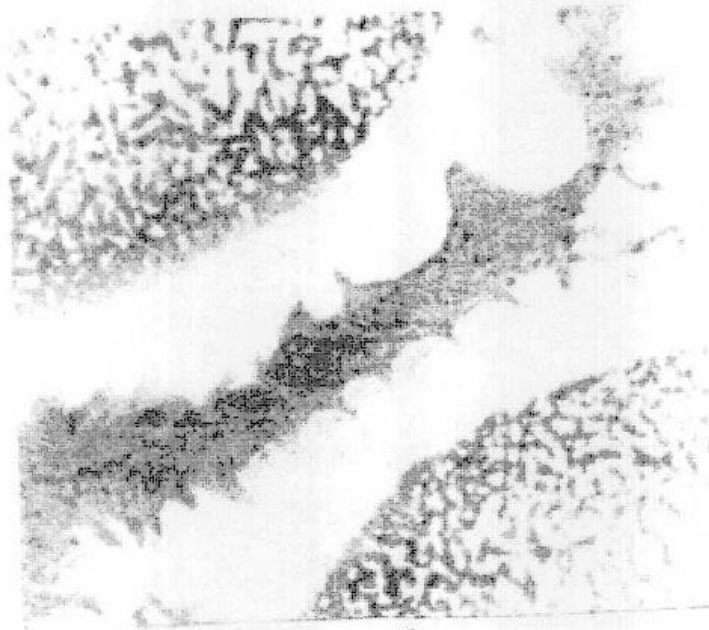


3

Fig. 17



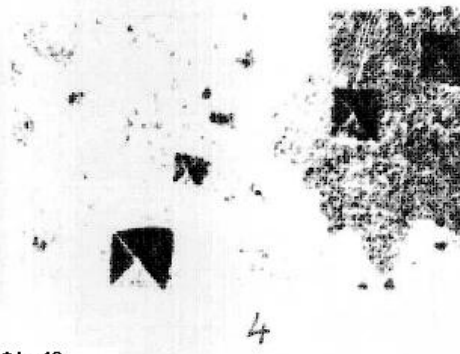
1



2

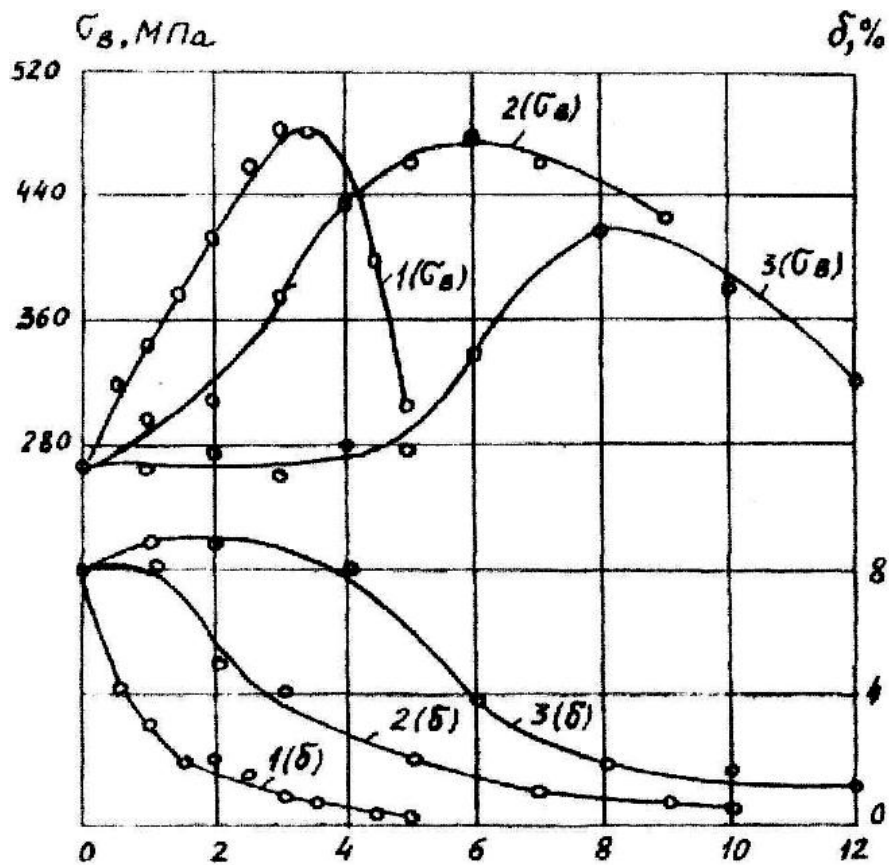


3



4

Fig. 18



Вміст легуючого додатку у складі евтектичного сплаву, мас. %

Фиг. 19