



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 87707

(13) C2

(51) МПК (2009)

B22F 3/12

B22F 3/26

B22F 7/00

C22C 1/04

C22C 33/02

C22C 38/00

C22C 38/12

C22C 38/18

C22C 38/32

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО БОРИДНОГО МАТЕРІАЛУ

1

(21) а200704612

(22) 25.04.2007

(24) 10.08.2009

(46) 10.08.2009, Бюл.№ 15, 2009 р.

(72) ЧЕРНІЄНКО ВАСИЛЬ ВАСИЛЬОВИЧ, ГРА-
МЕНИЦЬКИЙ ВОЛОДИМИР АНАТОЛІЙОВИЧ,
АНЦІФЕРОВ ВЛАДІМІР НІКІТОВІЧ, RU, БАРСУ-
КОВ СЕРГІЙ ІВАНОВИЧ(73) ЧЕРНІЄНКО ВАСИЛЬ ВАСИЛЬОВИЧ, ГРА-
МЕНИЦЬКИЙ ВОЛОДИМИР АНАТОЛІЙОВИЧ,
АНЦІФЕРОВ ВЛАДІМІР НІКІТОВІЧ, RU, БАРСУ-
КОВ СЕРГІЙ ІВАНОВИЧ

(56) SU, 467 137, A, 15.04.1975

UA, 30 432, A, 29.12.1999

UA, 85 110, C2, 25.12.2008

UA, 86 249, C2, 10.04.2009

WO, 03/049889, A2, 19.06.2003

US, 4 849 164, A, 18.07.1989

US, 4 886 637, A, 12.12.1989

JP, 11-050103, A, 23.02.1999

Андреев С.Р., Смирнова М.Ф. Строение электрон-
ных оболочек атомов. Теория химической связи. -
Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1974. - С.21-49Ратнер Марк, Ратнер Даниель. Нанотехнология:
простое объяснение очередной гениальной
идеи//Пер. с англ. - М.: Издат. дом "Вильямс", 2004.-
С.69-81(57) Спосіб одержання композиційного боридного
матеріалу, який включає формування прямим пре-
суванням пористого каркасу з порошку заліза, до-
давання до каркасу шихти просочувального спла-
ву евтектичного складу з суміші порошоків заліза,
бору або боридних сполук типу Me_xB_y , де Me - ме-
тали, $x=1-2$, $y=1-5$ та легуючих компонентів, суміс-
не їх пресування, нагрівання спресованого матері-

2

алу для спікання пористого каркасу та рідинно-
фазне спікання при температурі 1413-1573 К упро-
довж 90 хвилин з просоченням пористого каркасу
просочувальним сплавом, перерозподілом компо-
нентів між каркасом і рідинною фазою, самозби-
ранням боридних сполук та покриттям ними від-
критих поверхонь каркасу композиційного
боридного матеріалу, який **відрізняється** тим, що
перерозподіл компонентів композиційного борид-
ного матеріалу здійснюють шляхом часткового
заміщення заліза або бору в боридних сполуках
евтектичного сплаву легуючими компонентами з
 ds^5-ds^{10} – конфігураціями групи металів Mn, Co, Ni,
Cr, Mo, W, V, Nb, Ta або sp^3 – конфігураціями гру-
пи металів Al, La, при цьому узгоджують валент-
ний зв'язок самозбирання між складовими борид-
них сполук типу Fe_2B і FeB та вказаними
легуючими металами з утворенням складних бо-
ридних сполук типу $(Fe,Me)_2B$ і $(Fe,Me)B$, де Me -
вказані легуючі метали, з урахуванням, що кожний
з легуючих металів має свою відмінну від інших
температуру розчинення у складних боридних
сполуках, яку визначають по екстремумах екзоте-
рмічних реакцій утворення складних боридних
сполук і, в залежності від величини цієї темпера-
тури, яку мають V (1413 K), Cr (1443 K), Mn (1453
K), Co (1463 K), Ni (1473 K), Nb (1493 K), Ta (1523
K), W (1553 K), Mo (1573 K) та Al (1423 K) і La
(1503 K), встановлюють початок рідинно-фазного
спікання, яке завершують після покриття відкритих
поверхонь залізного каркасу вказаного компози-
ційного матеріалу складними боридними сполука-
ми в межах температур 1523 - 1573 K з витримкою
90 хвилин.

(13) C2

(11) 87707

(19) UA

Винахід належить до області порошкової металургії та композиційних матеріалів, зокрема до способів одержання композиційних матеріалів з операцією самозбирання боридних сполук при їх спіканні у середовищі евтектичного сплаву та розробки механізмів хімічного зв'язку між компонентами боридних сполук при легуванні евтектики.

Відомий спосіб самозбирання хімічних сполук, прийнятий у якості прототипу, згідно з яким збирають нанотрубки із прошарків вуглецю, наностержні із кремнію і т.ін. (Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнологія: Пер. с англ. - М: Издат. дом „Вільямс“, 2004. - С.69-80). Головним недоліком цього способу, як відзначають самі автори, це дуже велика ціна побудови заводів для виготовлення наноматеріалів. По закону Мура (див. с.30) ціна заводів практично дорівнює промисловим затратам на ці матеріали.

Більш близьким по суті являється спосіб багатощарового об'ємного борирування (Патент України 30432 А. В.В.Чернієнко, В.А.Граменицький, О.Г.Павлишко. - Бюл. 6 - II від 15.11.2000), який прийнятий у якості аналогу. В цьому способі процес борирування пористих залізних матриць проводять за допомогою проникнення в них сплаву евтектичного складу на основі заліза та бору, або його сполук з додатками легуючих компонентів і, завдяки цьому, рідинно-фазне спікання, утворення у рідинній фазі двох складних сполук $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ та $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$, та їх виборне легування проводять при температурі 1523-1573 К протягом 60-90 хвилин у вакуумній печі під тиском 10^{-4} мм рт.ст., а кристалізацію рідинної фази у композиції здійснюють шляхом охолодження разом з піччю протягом 90 хвилин.

Однак, у цьому способі не розглянуті механізми хімічного самозв'язку, завдяки яким можна змінити фізико-хімічні властивості евтектики і, таким чином, досягти підвищення механічних та теплофізичних властивостей безпосередньо при спіканні евтектиковмісних матеріалів.

Задачею винаходу являється розкриття дії механізмів заміщення атомів заліза та бору від ступеневого характеру зміни фізико-хімічних властивостей у таблиці Д.І.Менделєєва та від числа валентних електронів взаємодіючих компонентів при їх виборі з визначенням достовірної суті процесів, які впливають на формування властивостей евтектиковмісних композиційних матеріалів.

Поставлена задача досягається тим, що у способі одержання композиційного боридного матеріалу, який включає формування прямим пресуванням пористого каркасу із порошку заліза, додавання до каркасу шихти просочувального сплаву евтектичного складу з суміші порошків заліза, бору або боридних сполук типу Me_xB_y , де Me - метали, $x=1-2$, $y=1-5$ та легуючих компонентів, сумісне їх пресування, нагрівання сформованого матеріалу для спікання пористого каркасу та рідинно-фазне спікання при температурі 1413-1573 К упродовж 90 хвилин з просоченням пористого каркасу просочувальним сплавом, перерозподілом компонентів між каркасом і рідинною фазою, самозбиранням боридних сполук та покриттям ними відкритих поверхонь каркасу композиційного матеріалу, який відповідно з винаходом, відрізняється тим, що пе-

рерозподіл компонентів композиційного боридного матеріалу здійснюють шляхом часткового заміщення заліза або бору в боридних сполуках евтектичного сплаву легуючими компонентами з ds^5 - ds^{10} - конфігураціями групи металів Mn, Co, Ni, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta або sp^3 - конфігураціями групи металів Al та La, при цьому узгоджують валентний зв'язок самозбиранням між складовими боридних сполук типу Fe_2B і FeB та вказаними легуючими металами з утворенням складних боридних сполук типу $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ і $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$, де Me - вказані легуючі метали, з урахуванням, що кожний з легуючих компонентів має свою відмінну від інших температуру розчинення у складних боридних сполуках, яку визначають по екстремумам екзотермічних реакцій утворення боридних сполук і, в залежності від величини температури, яку мають V (1413 К), Cr (1443 К), Mn (1453 К), Co (1463 К), Ni (1473 К), Nb (1493 К), Ta (1523 К), W (1553 К), Mo (1573 К) та Al (1423 К) і La (1503 К), встановлюють початок рідинно-фазного спікання, яке завершують після покриття відкритих поверхонь залізного каркасу боридними сполуками в межах температур 1523 - 1573 К з витримкою 90 хвилин.

Короткий опис теорії

У системі Fe-(Fe-B), яка вибрана у якості базової, утворюються два типи боридних сполук Fe_2B та FeB . Фізико-хімічний зв'язок їх компонентів відповідає правилу Юм-Розері. Він досягається за рахунок створення енергостійких d^5 та sp^3 конфігурацій валентних електронів атомів заліза та бору: $e/a = 3$. Цей механізм діє у відповідності з основним законом утворення хімічних сполук із атомів заліза та бору, які прагнуть утворити конфігурацію інертного газу аргону (s^2p^6), що знаходиться у кінці 4-го періоду таблиці Д.І. Менделєєва.

Нами експериментально встановлена можливість самозбирання боридних сполук двох типів $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ та $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$, компоненти яких згортуються у коаліцію до кристалізації, коли евтектика знаходиться у процесі рідинно-фазного спікання. Евтектика у цьому стані знаходиться одночасно у всіх капілярах залізної матриці, а це значить, що самозбирання боридних сполук шляхом заміщення проходить при відповідних умовах спікання у кожному капілярі. Такими умовами являються:

1. Застосування відповідного устаткування, наприклад дериватографа, для досліджування самозбирання боридних сполук, щоб забезпечити комплексний аналіз оцінки фізико-хімічних процесів, які діють при їх формуванні.

2. Сплав, у композиційному складі якого утворюються боридні сполуки, повинен зберігатися при плавленні у евтектичному стані.

3. Атоми легуючих компонентів, які вводяться до складу сплаву для підвищення механічних властивостей, повинні мати конгруентну конфігурацію валентних електронів атомам заліза або бору, як основним компонентам евтектики.

4. Процес кристалізації повинен проводитися у повільному режимі охолодження сплаву (разом з піччю), щоб виявити всі можливі структурні зміни фаз евтектиковмісних матеріалів.

Експериментально встановлена висока активність обмінного, донор-акцепторного та ліквідного

механізмів самозбирання боридних сполук при спіканні евтектиковмісних матеріалів на основі системи Fe -(Fe - B) і досягнута можливість керування їх механічними та теплофізичними властивостями. При цьому вперше показано, що головним фактором керованого самозбирання боридних сполук $(\text{Fe,Me})_2\text{B}$ та $(\text{Fe, Me})\text{B}$ являється число валентних електронів атомів компонентів з енергостабільними $d^5(ds^5-ds^{10})$ і sp^3 - конфігураціями. Якщо число валентних електронів атомів у боридних сполуках типу $(\text{Fe, Me})_x\text{B}_y$ не відповідає цим умовам, то діє ліквідний механізм недопущення до цієї коаліції, або відлучення від неї компонентів з ds^4 та sp^4 - конфігураціями. Це дійсно спостерігається при легуванні евтектики на основі заліза і бору титаном (d^2s^2) та вуглецем (s^2p^2).

Суть винаходу пояснюється прикладними малюнками дериватограм, графіками розподілу елементів у боридних сполуках, схемами електронних конфігурацій валентного зв'язку компонентів при утворенні складних боридних сполук типу $(\text{Fe, Me})_x\text{B}_y$, мікроструктурою евтектиковмісних матеріалів на основі системи Fe-(Fe - B) та таблицями їх механічних властивостей. Фотографії мікроструктур матеріалів збільшені на 200 %. Табл. 1. Оцінка впливу електронних конфігурацій елементів на структурне самозбирання боридних сполук з атомів евтектиковмісних матеріалів на основі системи Fe -(Fe - B).

Фіг.1. Зміна енергії атомних орбіталей зі зростанням атомного номеру нейтральних атомів.

Фіг.2. Дериватограми (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Co - 30% Ni - 4% B).

Фіг.3. Графік розподілу елементів у евтектиковмісному матеріалі системи Fe -(Co - 30% Ni - 4% B).

Фіг.4. Валентний зв'язок компонентів при утворенні складного бориду (Fe, Co) B: а - у вигляді квантових вічків; б - у вигляді електронної конфігурації.

Фіг.5. Валентний зв'язок компонентів при утворенні складного бориду (Fe, Ni) B: а - у вигляді квантових вічків; б - у вигляді електронної конфігурації.

Фіг.6. Валентний зв'язок компонентів при утворенні складного бориду (Fe, Co, Ni) B: а - у вигляді квантових вічків; б - у вигляді електронної конфігурації.

Фіг.7. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Co -30% Ni -4% B) у світлових променях (х 500).

Фіг.8. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Co -30% Ni -4% B) у поглинутих електронах (х 1000).

Фіг.9. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Co -30% Ni -4% B) із зображенням кобальту у рентгеновому висвітленні (х 1000).

Фіг.10. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Co -30% Ni -4% B) із зображенням нікелю у рентгеновому висвітленні (х 1000).

Фіг.11. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Co -30% Ni -4% B) у електроннім висвітленні (х 13300).

Табл.2. Механічні властивості евтектиковмісних матеріалів з легуючими додатками Mn та Co.

Табл.3. Механічні властивості евтектиковмісних матеріалів з легуючими додатками Ni, Co та інших компонентів.

Фіг.12. Дериватограми (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) евтектиковмісного матеріалу системи (Fe -15% PX18H9T) - (Fe - 3% Mo -1,5% Nb -4% B).

Фіг.13. Дериватограми (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -6% Mo2 -4% Nb1 -4% B), де Mo2 і Nb1 порошки феросплавів молібдену і ніобію відповідно.

Фіг.14. Дериватограми (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) евтектиковмісного матеріалу системи Сталь (Fe- 6% Mo) - (Fe -4% Mo -2% Nb -4% B).

Фіг.15. Графік розподілу елементів у евтектиковмісному матеріалі системи (Fe-15% PX18H9T) - (Fe -3% Mo -1,5% Nb -4% B).

Фіг.16. Графік розподілу елементів у евтектиковмісному матеріалі системи Fe-(Fe-3,5% Mo-4% B).

Фіг.17. Валентний зв'язок компонентів при утворенні складного бориду (Fe,Mo) B: а - у вигляді квантових вічків; б-у вигляді електронної конфігурації.

Фіг.18. Графік рівня енергії при дії слабкого та міцного полів орбіталей 4-го періоду елементів доповнений елементами 5 та 6 періодів таблиці Д.І. Менделєєва.

Фіг.19. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -6% CrB₂) у світлових променях (х 500).

Фіг.20. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -6% CrB₂) у електроннім висвітленні (х 13300).

Фіг.21. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -5% CrB₂) у електроннім висвітленні із зображенням проникнення евтектичного сплаву поміж залізними блоками матриці (х 13300).

Фіг.22. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -3,5% Mo -4% B) у світлових променях (х 500).

Фіг.23. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -3,5% Mo -4% B) у поглинутих електронах (х 1000).

Фіг.24. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -3,5% Mo -4% B) у електроннім висвітленні (х 13300).

Фіг.25. Графік розподілу елементів у евтектиковмісному матеріалі системи Fe -(Fe -8% W -4% B).

Фіг.26. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -8% W -4% B) у світлових променях (х 500).

Фіг.27. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -8% W -4% B) у поглинутих електронах (х 1000).

Фіг.28. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -8% W -4% B) у електроннім висвітленні (х 13300).

Табл.4. Механічні властивості евтектиковмісних матеріалів з легуючими додатками Cr, Mo та W.

Фіг.29. Дериватограми (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -2% ВД2 -2% Nb1 - 3% ХрВ2 -3% Mo2 - 4% B), де ВД2, Nb1, ХрВ2 та Mo2 порошки феросплавів ванадію, ніо-

бію, хрому безвуглецевого та молібдену відповідно.

Фіг.30. Графік розподілу елементів у евтектиковмісній матеріалі системи Fe -(Fe -2% ВД2 -2% Нб1 -3% ХрБ2 - 3% Мо2 -4% В), де ВД2, Нб1, ХрБ2 та Мо2 порошки феросплавів, у складі яких після розчинення в евтектиці, ванадій, хром, ніобій і молібден використовували як легуючі компоненти.

Фіг.31. Графік розподілу елементів у евтектиковмісній матеріалі системи Fe-(Fe -4,5 % Мо - 1,5% Nb -4% В).

Фіг.32. Валентний зв'язок компонентів при утворенні складного бориду (Fe, Nb) В: а - у вигляді квантових вічків; б - у вигляді електронної конфігурації.

Фіг.33. Валентний зв'язок компонентів при утворенні складного бориду (Fe, Мо, Nb) В: а - у вигляді квантових вічків; б-у вигляді електронної конфігурації.

Фіг.34. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe - (Fe -6% VB₂) у світлових променях (х 500).

Фіг.35. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -1,5 % V - 4% В) у світлових променях (х 500).

Фіг.36. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -10% NbB₂) у світлових променях (х 500).

Фіг.37. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -10% NbB₂) у електронній висвітленні (х 13300).

Фіг.38. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe - 4,5 % Мо -1,5% Nb -4% В) в поглинутих електронах (х 1000).

Фіг.39. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -9% ТаВ₂) у світлових променях із зображенням межі між боридними сполуками (Fe, Та)₂ В та (Fe, Та) В (х 500).

Фіг.40. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -9% ТаВ₂) у світлових променях після утворення складного бориду (Fe, Та) В (х 500).

Фіг.41. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -2% ВД2 -2% Нб1 -3% ХрБ2 - 3% Мо2 - 4% В) у поглинутих електронах (х 1000), де ВД2, Нб1, ХрБ2 та Мо2 порошки феросплавів.

Фіг.42. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe - (Fe -2% ВД2 - 2% Нб1 -3% ХрБ2 -3% Мо2 -4% В) із зображенням елемента V у рентгеновому висвітленні (х 1000).

Фіг.43. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -2% ВД2 -2% Нб1 -3% ХрБ2 -3% Мо2 - 4% В) із зображенням елемента Cr у рентгеновому висвітленні (х 1000).

Фіг.44. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -2% ВД2 -2% Нб1 -3% ХрБ2 - 3% Мо2 - 4% В) у електронній висвітленні (х 13300).

Табл.5. Механічні властивості евтектиковмісних матеріалів з додатками легуючих компонентів V, Nb та Та.

Фіг.45. Графік розподілу елементів у евтектиковмісній матеріалі системи Fe-(Fe -30% Ба1), де Ба1 порошок феросплаву, до складу якого входить бор.

Фіг.46. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe - (Fe -30% Ба1) у світлових променях (х 100).

Фіг.47. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -30% Ба1) у світлових променях (х 800).

Фіг.48. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -30% Ба1) у світлових променях із зображенням твердого включення шпінеллю, у складі якого міститься алюміній (х 320).

Фіг.49. Мікроструктура евтектиковмісного матеріалу системи Fe -(Fe -30% Ба1) у світлових променях після гартування із рідинно-фазного стану у воду (х 500).

Табл.6. Механічні властивості евтектиковмісних матеріалів, у яких, замість бору, використовували феросплави Ба1 (фероборал), ФБ0 (феробор) та НБ2 (нікельбор).

Фіг.50. Діаграма властивостей термомеханічної міцності евтектиковмісних матеріалів у порівнянні зі сталлю та сірим чавуном: 1- Fe- 2% Nb- 4% Мо-4% В; 2- Fe- (Fe- 6% Мо- 4% В); 3- Fe- (Fe-2% Nb-4% В); 4- Fe- (Fe- 5% ВД2-5% ХрБ2- 5% Нб1 - 5% Мо2 - 4% В); 5- Сталь 3 (прокат); 6- Fe-(Fe-30% Ба1); 7- Fe- (Fe- 4% В); 8- Сірий чавун.

Табл. 7. Знаходження раціонального відношення між бором та Борисом лантану LaB₆ при одержанні евтектиковмісних матеріалів, до складу яких входить легуючий компонент La.

Табл. 8. Елементний склад евтектиковмісних матеріалів на основі системи Fe-(Fe-B).

Визначення механізмів самозбирання боридних сполук проводили при спіканні евтектиковмісних матеріалів на основі системи Fe-(Fe-B). Для цього використовували елементи усіх шести періодів таблиці Д.І.Менделєєва з розподілом на вісім груп за сукупним характером їх взаємодії з залізом та бором. Проведені дослідження показали, що при утворенні композиційних матеріалів даного класу найбільш ефективний вплив на їх властивості визивають легуючі компоненти третьої та четвертої груп (табл. 1).

До першої групи легуючих компонентів відносяться Mn (d⁵s²) та Co (d⁷s²) (табл. 1, гр. 1). Вони взаємодіють з залізом за обмінним механізмом. Атоми цих компонентів мають невелику кількість (до 10 %) валентних електронів із статистичною вагою d⁵, що дозволяє їм заміщувати залізо у боридних сполуках залізоборидної евтектики. Але, у зв'язку з великою дольовою частиною розчинення у залізі (Mn - 70%, Co - 100%) та меншим атомним потенціалом, чим у заліза (Фіг.1), їх участь у самозбиранні не дуже велика. При утворенні складного бориду (Fe, Co)В атоми заліза, кобальту та бору набувають конфігурації інертного газу (Фіг.4).

Механічні властивості матеріалів з легуючими додатками, наприклад кобальту, практично не підвищуються (табл. 2, п. 4-5), по зрівнянню з базовою системою Fe - (Fe-B) (табл. 6, п. 1), а при застосуванні кобальтборидної евтектики ще й зменшуються (табл. 2, п. 6).

До другої групи легуючих компонентів відноситься Ni (d⁸s²), атоми якого містять до 98,6 % електронних конфігурацій з статистичною вагою d¹⁰ (табл. 1, гр. 2). Обмін його атомів з атомами

заліза у боридних сполуках $(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{B}$ та $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{B}$ досягається лише за рахунок дії донор-акцепторного механізму. Атоми нікелю та бору набувають конфігурації інертного газу, а заліза d^5 - конфігурацію (Фіг.5). Але, у зв'язку з тим, що d^5 конфігурація атомів заліза має більшу енергостабільність, чим d^{10} атомів нікелю (Андреев С.М., Смирнова М.Ф. Строение электронных оболочек атомов. Теория химической связи: Пособие для студентов. - Л.: Узд-во Ленингр. ун-та, 1974. - 70 с), менший атомний потенціал (Фіг.1), велику дольову частину розчинення у залізі (100%) та значно меншу частку у композиції (25-27 %), то значного заміщення нікелем заліза у боридних сполуках $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ та $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ не спостерігається. Навпаки, при взаємодії кобальтонікелевої евтектики з залізною матрицею (Фіг.3) залізо відтискує кобальт та нікель з указаних боридів. При цьому атоми заліза та кобальту набувають конфігурацію інертного газу (Фіг.6).

Аналіз дериватограми (ДТА) евтектиковмісного матеріалу системи $\text{Fe} - (\text{Co} - 30\% \text{Ni} - 4\% \text{B})$ (Фіг.2) показує, що процес самозбирання боридних сполук його евтектики проходить безпосередньо при ендотермічній реакції утворення евтектики з екстремумом при температурі 1373 К, а потім цей процес продовжується з поступовим переходом до екзотермічної реакції з екстремумом при температурі 1383 К. Якраз цей випадок виділення тепла обумовлюється заміщенням кобальту та нікелю залізом завдяки дії ліквідного механізму. Як показує мікрорентгеноспектральний аналіз (Фіг.3 та табл. 8, п. 2) кількість кобальту у бориді $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ складає 11,8 %, у бориді $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ - 14,1 %, а нікелю ще менше - 3,5 % та 7,5 % відповідно.

Мала кількість нікелю у боридах цього типу обумовлюється тим, що він не може забезпечувати таким же чином, як залізо, енергостабільність sp^3

- конфігурацію валентних електронів бору, бо атоми нікелю не утворюють d^5
- конфігурацію. На Фіг.7-11 приведена мікроструктура евтектиковмісних матеріалів з легуючими додатками кобальту та нікелю.

Аналіз механічних властивостей евтектиковмісних матеріалів з легуючими додатками нікелю показує, що при невеликій кількості його атомів у залізоборидному евтектичному сплаві пластичність матеріалів збільшується (табл. 3, п. 1,3), а при застосовуванні нікелевої евтектики для заповнення капілярних каналів залізної матриці - стрімко зменшується (табл. 3, п. 2). При введенні додаткових легуючих компонентів у нікелеву евтектику міцність матеріалів збільшується (табл. 3, п. 4-9).

До третьої групи легуючих компонентів входять Cr , Mo та W (табл. 1, гр. 3). У цій групі найбільш близьким до заліза металом являється хром. Число валентних електронів його атомів (d^5s^1) у повній мірі відповідає конфігурації (d^5) енергостабільних атомів заліза, а його бориди Cr_2B , CrB та CrB_2 подібні за своєю структурою боридам заліза. Хімічний зв'язок останнього із них також узгоджується з правилом Юм-Розері $e/a = 3$.

Не менш близькими за структурою до заліза металами являються Mo (d^5s^1) та W (d^4s^2), які також можуть утворювати енергостабільні $d^5(ds^5)$ -

конфігурації валентних електронів, а один валентний електрон вони можуть віддати бору для підвищення стабільності sp^3 - конфігурації його атомів. Обидва метали, окрім боридів типу Me_2B та MeB , утворюють також бориди типу Me_2B_5 , хімічний зв'язок яких відповідає правилу постійності $e/a = 3$ та, крім того, при їх розчиненні у евтектичному сплаві борид Me_2B_5 стає донором атомів бору при самозбиранні боридних сполук $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ та $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$. Атоми заліза та молібдену утворюють енергостабільну d^5 - конфігурації (Фіг.17), а атоми бору - конфігурацію інертного газу.

Як видно із дериватограм (Фіг.12-14), групування атомів Cr , Mo та W має місце у рідинно-фазному стані евтектики, яке легко визначити завдяки дій екзотермічних реакцій, що змінюють напрямки кривої ентальпії (ДТА) з утворенням екстремумів при самозбиранні іонів цих угруповань. Наприклад, часткове заміщення атомів заліза легуючими елементами Nb та Mo проходить при різних температурах. Спочатку до складу бориду входить Nb ($T = 1453 - 1483 \text{ K}$), а потім до цього складу приєднується Mo ($T = 1533 - 1573 \text{ K}$). Легуюча добавка Cr входить до складу бориду при 1503 К. При цьому більша частина хрому входить до складу бориду $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$, а молібдену - до складу $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ (Фіг.15 та 16).

Ми розглянули також вплив орбіталей атомів легуючих компонентів у порівнянні з атомами заліза з точки зору теорії Х.Бете (Новиков П.И. Основы общей химии: учебное пособие. - М.: Высш. шк., 1988. - С.273-284).

Відповідно з цією теорією збудження орбіталей залежить від геометрії їх розташування. У орбіталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , які знаходяться ближче до центру дії головного атома (заліза), збудження слабке, у зрівнянні з орбіталями d_z та d_{x-y} , які знаходяться далше від нього.

Х.Бете показав, що внесок перших трьох орбіталей на величину ефекту розщеплення Δ складає $2/5 \Delta$, а 4-ї та 5-ї орбіталей - $3/5 \Delta$. При цьому виникає два рівня енергії: зі слабким і міцним полями.

При слабкому полі енергія відштовхування електронів більше, чим енергія розщеплення Δ .

При міцному полі енергія розщеплення перевищує енергію відштовхування електронів. У цьому полі екстремум стабілізації досягається атомами заліза (Фіг.18). Легуючі компоненти (Nb , Ta , Mo , W) не відносяться до 4-го періоду елементів на базі яких утворений графік. Вони введені у його схему як додаткові на ті місця, що відповідають їх енергії.

Цей графік показує, що самим ефективним елементом при взаємодії з залізом у міцному полі являється знову-таки молібден. Він переміщується на ступень ближче до екстремуму заліза, а ніобій переходить на лінію $\text{Cr} - \text{W}$.

Мікроструктура евтектиковмісних матеріалів, до складу яких входять Cr , Mo та W приведена на Фіг.19-24 та 26-28.

Хром у системі $\text{Fe} - (\text{Fe} - 5\% \text{CrB}_2)$ значно підвищує міцність та твердість евтектики без зменшення пластичних властивостей матеріалу (табл. 4, п. 1), в той час як молібден і вольфрам підвищують лише міцність та твердість евтектиковміс-

них матеріалів, а їх пластичність стрімко зменшується (табл. 4, п. 2-6). Значно високі механічні властивості досягаються при використанні для формування матриць і евтектики сталей безвуглецевих порошків типу Fe-Cr, Fe-Mo та Fe-W (табл. 4, п. 7-12).

Слід також зазначити, що атомний потенціал Мо більший, чим у W (див. Фіг.1) на величину $\Delta\phi$. Завдяки цьому атоми молібдену при самозбиранні боридних сполук являються більш активними, чим вольфраму. Для досягнення одної і тої ж міцності евтектиковмісних матеріалів достатньо мати у 1,5 рази менше молібдену, чим вольфраму.

До четвертої групи легуючих компонентів відносяться V(d^3s^2), Nb(d^4s^1) і Ta(d^3s^2) (табл. 1, гр. 4). На Фіг.29 приведена дериватограма евтектиковмісного матеріалу, до складу якого входять, окрім Cr та Mo, легуючі компоненти V та Nb. Як видно із графіка розподілу цих компонентів (Фіг.30) ванадій входить до боридного сполучення $(Fe, Me)_2B$, а ніобій - до $(Fe, Me)B$, який разом з залізом та молібденом утворюють потрійний борид $(Fe, Mo, Nb)B$, аналогічний за складом (Фіг.31) у розглянутих вище композиціях (Фіг.15-16). Атоми бору набувають конфігурації інертного газу а атоми ніобію (Фіг.32) і також ніобію з молібденом (Фіг.33) - найбільш енергостабільні d^5 - конфігурації.

У цих металів число валентних електронів відповідає енергостабільній $d^5(ds^5)$ конфігурації атомів заліза. Але у них нема зайвих електронів для підвищення стабільності атомів бора. По цій причині, при утворенні боридів типу $(Fe, Me)_2B$ та $(Fe, Me)B$ вони частково заміщують залізо, але у залежності від того, скільки при самозбиранні дозволяє донор-акцепторний механізм, який діє у залежності від величини ядерних зарядів їх атомів, концентрації у сплаві, дольової величини розчинення у залізі, температури та тривалості рідинно-фазного спікання матеріалу. У цьому випадку важливу роль відіграє залізо, яке віддає три свої електрони і забезпечує високу енергостабільність усіх атомів боридних сполук.

При цьому значно зменшується загальна кількість валентних електронів у боридних сполуках

при самозаміщенні заліза компонентами-акцепторами, що приводить до підвищення твердості боридів та взагалі евтектики. Наприклад, твердість евтектичного сплаву, який містить тантал з ds^5 - конфігурацією валентних електронів, досягає величини 70 HRC (табл. 5, п. 9), у той час, коли евтектика, у якій міститься вольфрам з ds^6 конфігурацією валентних електронів, складає лише 50 HRC (табл. 4, п. 5). З фізико-хімічної точки зору це явище пов'язано з розривлюючою здібністю валентних електронів при збільшенні їх загальної кількості у хімічних сполуках.

Характерні ділянки евтектиковмісних матеріалів, які містять V, Nb і Ta приведені на Фіг.34-44, а механічні властивості - у табл. 5.

До п'ятої групи легуючих компонентів відносяться Al(s^2p^1) та La(d^1s^2) (табл. 1, гр. 5). Ці метали мають таку саму конфігурацію валентних електронів, як бор, але завдяки більшому ефективному заряду атомів, чим у бору, вони частково заміщують його у боридних сполуках $(Fe, Me)_2B$ та $(Fe, Me)B$. Експериментально встановлено, що, у зв'язку з погіршенням ступеню просочення евтектики усередину пористого тіла залізної матриці, легуючі добавки Al та La не повинні перевищувати 0,5% Al (табл. 6) та 5% LaB₆ (табл. 7). Але ці незначні добавки легуючих компонентів, наприклад алюмінію, який використовували у складі фероборалу Ba1 (замість бору) у системі Fe - (Fe - 30% Ba1), значно підвищують механічні (табл. 6) та теплофізичні (Фіг.50) властивості евтектиковмісних матеріалів. Крім того, легуюча добавка алюмінію істотно впливає на кристалізацію евтектики. У її фазі утворюються включення шпінелів (Фіг.48), а при загартуванні зразків матеріалів від температури рідинно-фазного стану у воду спостерігається перетворення евтектики у металоподібну форму (Фіг.49).

У процесі самозбирання боридних сполук можна використовувати одночасно всі три механізми зв'язку (обмінний, донор-акцепторний та ліквідний), що дає змогу значно підвищити, як механічні так і теплофізичні властивості, наприклад термо-механічну міцність матеріалів (Фіг.50).

Таблиця 2. Механічні властивості евтектиковмісних матеріалів з легуючими додатками Mn та Co

№ п.п.	Склад матеріалів	σ_B , МПа	δ , %	HRC евтектики
1	(Сталь 2Х13Н4Г9)- (Fe-6% Мо- 4% В)	530-550	0,6-0,8	7-13
2	Сталь (голки) 08Х20Н10Г6 – (Fe-6% Мо-4% В)	700-710	1,5-2,0	-
3	Сталь (Fe- 11% Mn- 0,9% С)- (Fe-6% Мо-4% В)	390-400	0,9-1,0	18-25
4	Fe-(Fe-6% Со-4% В)	260-270	7-11	-
5	Fe-(Fe- 9%Со-4% В)	250-260	7-9	-
6	Fe-(Со-4% В)	170-180	0,7-1,3	-
7	Fe- (Со- 30% Ni- 4% В)	430-500	0,4-0,8	18-20

Примітка: У складі сталей 2Х13Н4Г9 та 08Х20Н10Г6 вміст марганцю (Г) складає 9 % і 6 % відповідно.

Таблиця 3. Механічні властивості евтектиковмісних матеріалів з легуючими додатками Ni, Со та інших матеріалів

№ пп.	Склад матеріалів	σ_B , МПа	δ , %	HRC евтектики
1	Fe - (Fe-3% Ni-4% В)	260-270	9-11	21-23
2	Fe - (Ni-4% В)	400-410	1-2	-
3	Fe – [Fe-10% НВ2 (нікельбору)]	300-330	10-16	-
4	Fe - (Ni-15% Со-4% В)	500-580	1,3-1,7	12-15
5	Fe - (Ni-30% Со-4% В)	430-500	0,4-0,8	18-20
6	Fe - (Ni-7% Nb-4% В)	420-480	0,7-1,0	20-25
7	Fe - (Ni-1% ZrB ₂ - 4% В)	480-490	0,9-1,3	8-11
8	Fe - (Ni-12% TiCrB ₂)	510-560	0,9-1,0	19-23
9	Fe - (Ni-50% ПХ18Н9Т-7% Nb-4% В)	500-560	0,8-1,3	26-31

Таблиця 4. Механічні властивості евтектиковмісних матеріалів з легуючим додатками Cr, Mo та W

№ пп.	Склад матеріалів	σ_B , МПа	δ , %	HRC евтектики
1	Fe - (Fe-5% CrB ₂)	300-320	10-14	28
2	Fe - (Fe- 3,5 % Mo- 4% B)	350-360	2-3	-
3	Fe - (Fe-9% Mo ₂ B ₅)	530-560	0,3-0,6	35
4	Fe - (Fe-4% W-4% B)	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	55
7	Сталь (Fe- 3,6% Cr)-(Fe- 1,5% Nb- 4,5% Mo- 4% B)	500-520	2-2,2	20
8	Сталь (Fe-5% W) – (Fe-4% B)	560-580	1-2	-
9	Сталь (Fe-2% W)- [Сталь (6% Mo)- 4% B]	610-630	1-1,2	24
10	Сталь (Fe-4% W)- [Сталь (5% Mo)- 4% B]	640-650	1-2	25
11	Сталь (Fe-6% W)- [Сталь (5% Mo)- 4% B]	740-750	0,5	31
12	Сталь (Fe- 5% W)- [Fe- 30% Ba1 (фероборалу)]	410-420	0,5-0,7	-

Таблиця 5. Механічні властивості евтектиковмісних матеріалів з додатками легуючих компонентів V, Nb та Ta

№ пп.	Склад матеріалів	σ_B , МПа	δ , %	HRC евтектики
1	Fe - (Fe-4% ВД2-4% B)	260-300	8-10	
2	Fe - (Fe-1,5% V-4% B)	230-270	8-11	
3	Fe - (Fe-6% VB ₂)	230-240	8-9	
4	Fe - (Fe-2% Nb-4% B)	460-470	1-2	
5	Fe - (Fe-10% NbB ₂)	490-500	1-2	30
6	Fe - (Fe-3% CrB ₂ -5% NbB ₂)	470-510	2-3	40
7	Fe - (Fe-5% ВД2-5% ХрБ2-5% Н61- 5% Мо2-4% B)	450-500	1-2	
8	Сталь (Fe-6% Mo)- (Fe-2% Nb- 4% B)	520-530	0,8	
9	Fe- (Fe- 9% TaB ₂)	420-470	3-4	70

Таблиця 6. Механічні властивості евтектиковмісних матеріалів, у складі яких замість бору використовували феросплави Ba1, ФБ0 та НБ2

№ п.п.	Склад матеріалів	σ_B , МПа	δ , %
1	Fe – (Fe – 4% В)	250-300	9-11
2	Fe – (Fe – 30% Ba1)	280-320	10-16
3	Fe – (Fe – 20% ФБ0)	280-320	10-16
4	Fe – (Fe – 10% НБ2)	300-330	10-16

Примітка: В п.п.2-4 вказані феросплави Ba1 – фероборал, який містить бор, та невелику кількість алюмінію (0,05 мас.%), міді (0,05 мас.%) та кремнію (0,14 мас.%), ФБ0 – феробор (О – вказує, що він без суміші), НБ2 – нікель – бор (у його складі відсутня мідь і дуже мало алюмінію та кремнію).

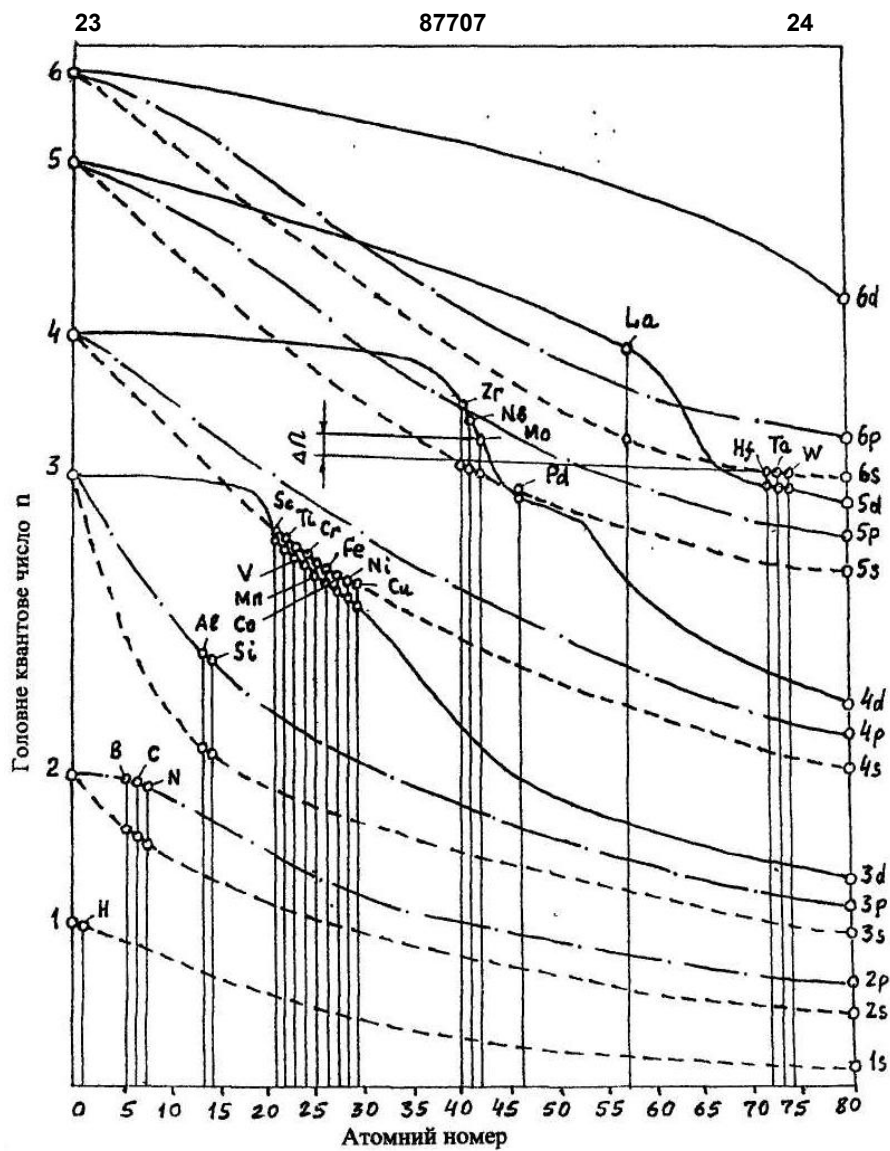
Таблиця 7. Знаходження раціонального відношення між бором та боридом лантану LaB_6 при одержанні евтектиковмісних матеріалів, до складу яких входить легуючий компонент La

№ пп.	Склад матеріалів	Кількість бору, м.д. %	Ефективність проникнення евтектики у матрицю, %	Примітка
1	Fe - (Fe-5% LaB_6)	1,585	30-40	Неповне проникнення
2	Fe - (Fe-1% В-4% LaB_6)	2,265	80-82	Повне проникнення
3	Fe - (Fe-1% В-3,7% LaB_6)	2,173	88-90	Також
4	Fe - (Fe-1% В-3,7% LaB_6 -2% Nb-4% Mo)	2,173	90-92	Також
5	Fe- (Cu-2% В-5% LaB_6)		95	Також

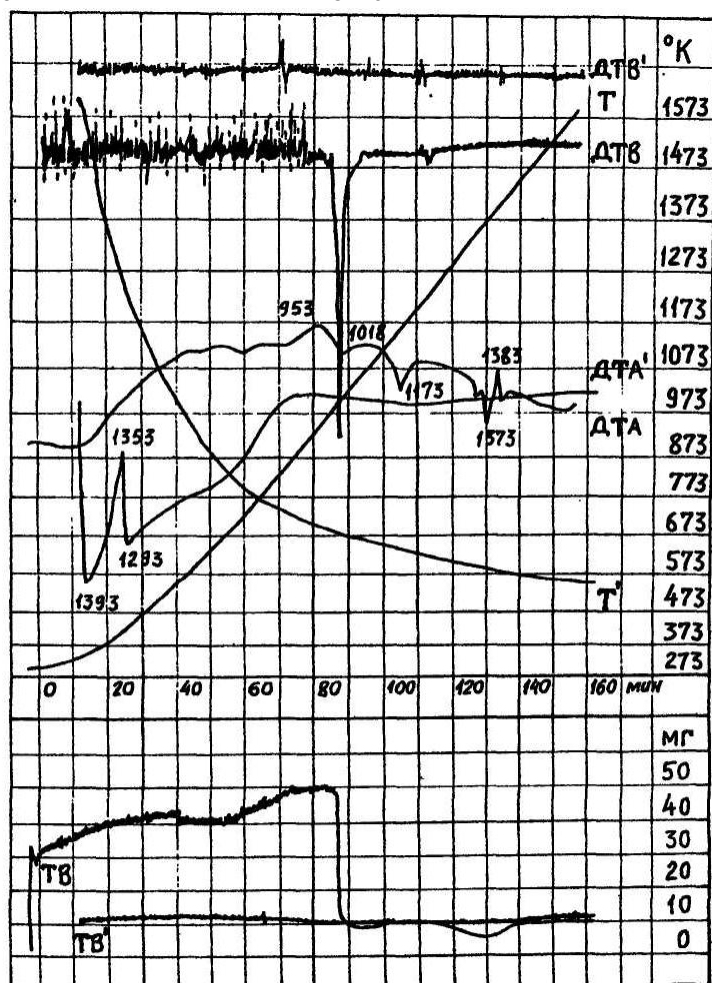
Механічні властивості евтектиковмісного матеріалу, наприклад, системи Fe-(Си-2% В-5% LaB_6): $\sigma_B = 300-330$ МПа ; $\delta = 6-7$ %.

Таблиця 8. Елементний склад евтектиковмісних матеріалів на основі системи Fe – (Fe – B)

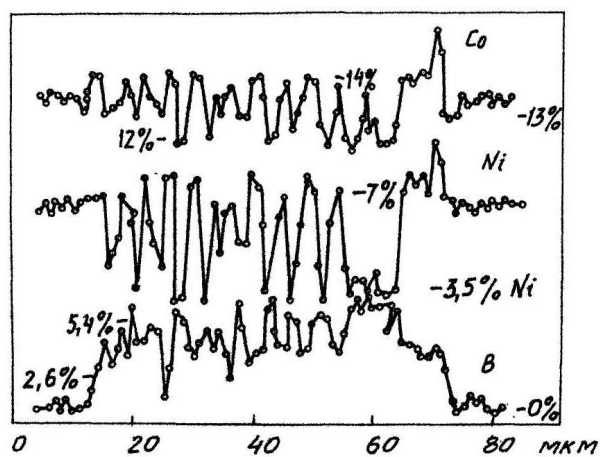
№ пп.	Склад матеріалів	Розподіл легуючих компонентів, мас. %								
		Fe	B	Co	Ni	V	Nb	Cr	Mo	W
1.	Fe - (Fe - 4% B)									
	а- зерно	100								
	б- світла фаза	96,2	3,8							
	в- темна фаза	99,6	0,4							
2.	Fe - (Co - 30% Ni - 4% B)									
	а- зерно	80,3	-	13,3	6,4					
	б- світла фаза	79,2	5,4	11,8	3,5					
	в- темна фаза	78,1	2,6	14,1	7,5					
3.	Fe - (Fe - 3,5% Mo - 4% B)									
	а- зерно	99,1	-						0,9	
	б- світла фаза	89,5	8,2						2,3	
	в- темна фаза	90,5	7,5						2,0	
4.	Fe - (Fe- 1,5% Nb- 4,5% Mo- 4% B)									
	а- зерно	99,5	-						0,5	
	б- світла фаза	88,4	8,8						2,8	
	в- темна фаза	76,6	7,2				3,4		12,8	
5.	Fe - (Fe-2% ВД2-2% НБ1-3% ХрБ2-3% Мо2-4% В)									
	а- зерно	99,4	-			0,16	-	0,04	0,36	
	б- світла фаза	90,4	8,1			1,0	1,0	0,15	1,80	
	в- темна фаза	74,4	7,8			0,4	7,1	0,04	10,7	
6.	Fe - (Fe-8% W - 4% B)									
	а- зерно	100	-						-	
	б- світла фаза	91,1	4,0						4,9	
	в- темна фаза	88,1	5,0						6,9	
7.	(Fe-15% ПХ18Н9Т)-(Fe-1,5% Nb-3% Мо-4% В)									
	а- зерно	94,5			2,0			3,0	0,5	
	б- світла фаза	86,0	7,1		0,4			5,1	1,4	
	в- темна фаза	52,9	14,4		1,4		15,8	1,4	14,5	



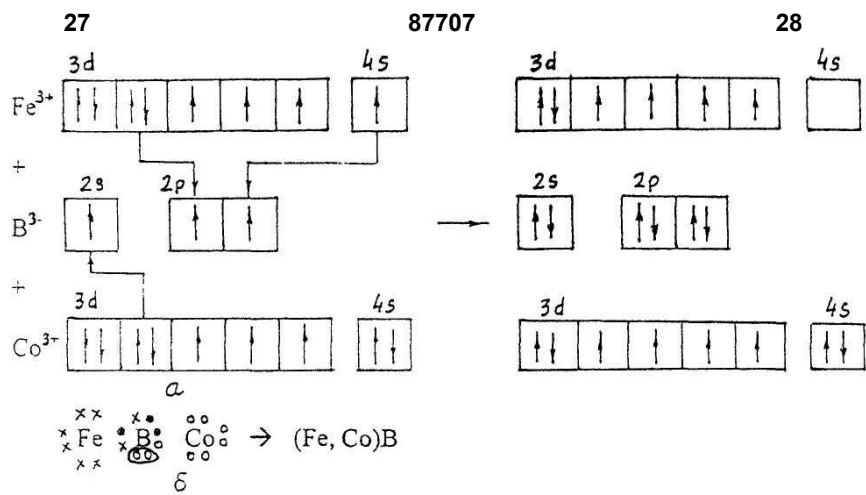
Фіг. 1.



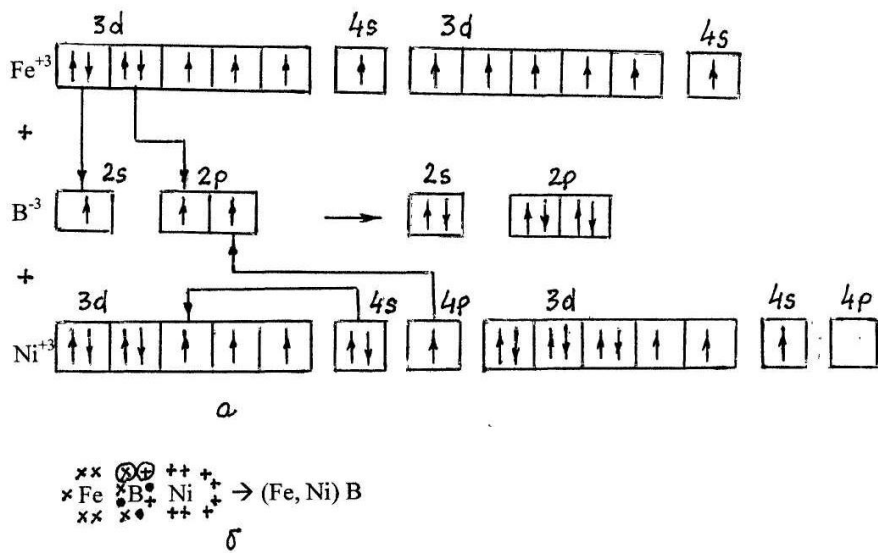
Фиг. 2.



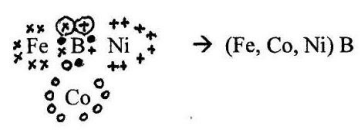
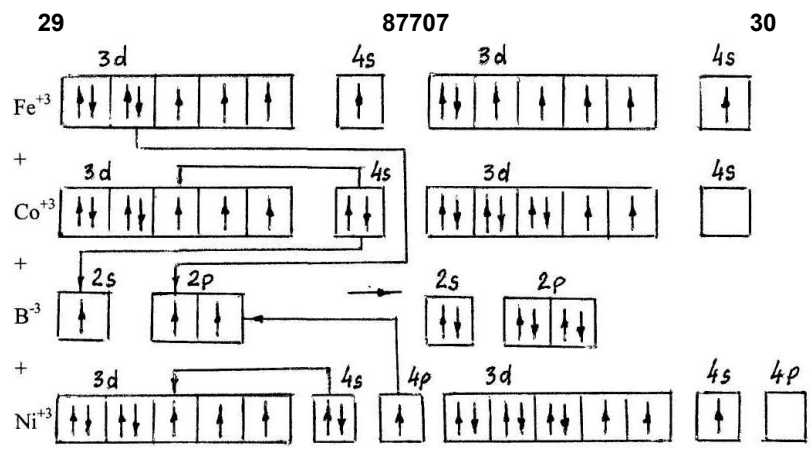
Фиг. 3.



Фиг. 4.



Фиг. 5.



Фиг. 6.



Фиг. 7.



Fig. 8.

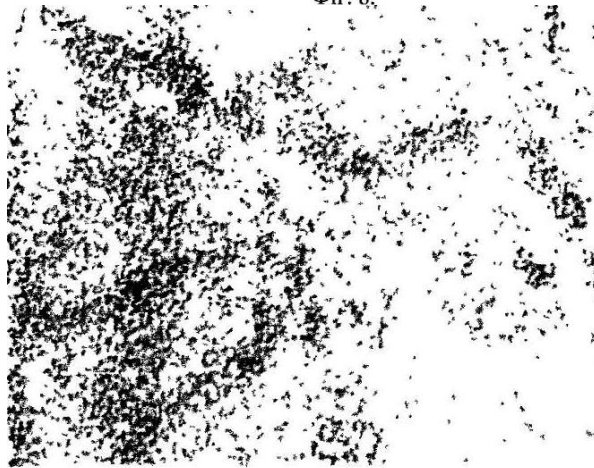


Fig. 9.

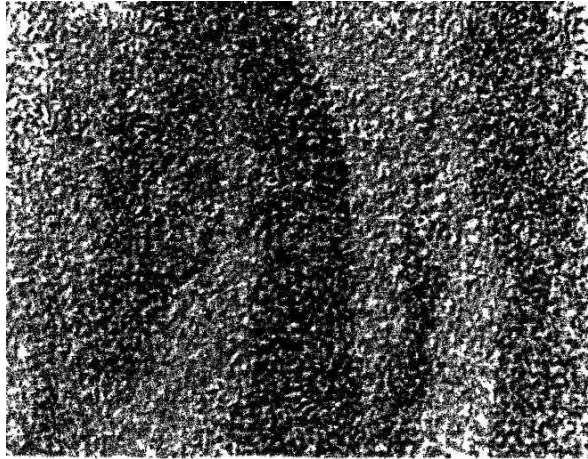


Fig. 10.

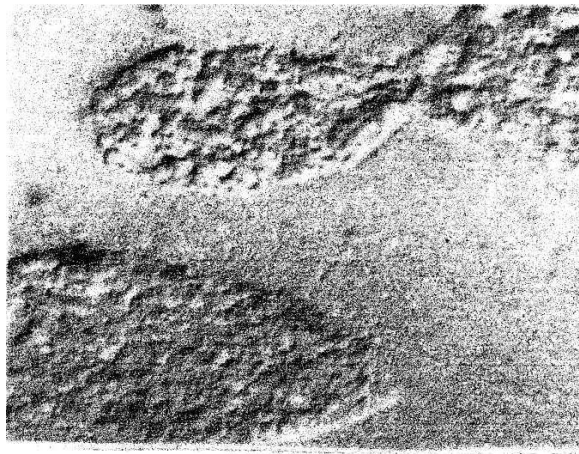


Fig. 11.

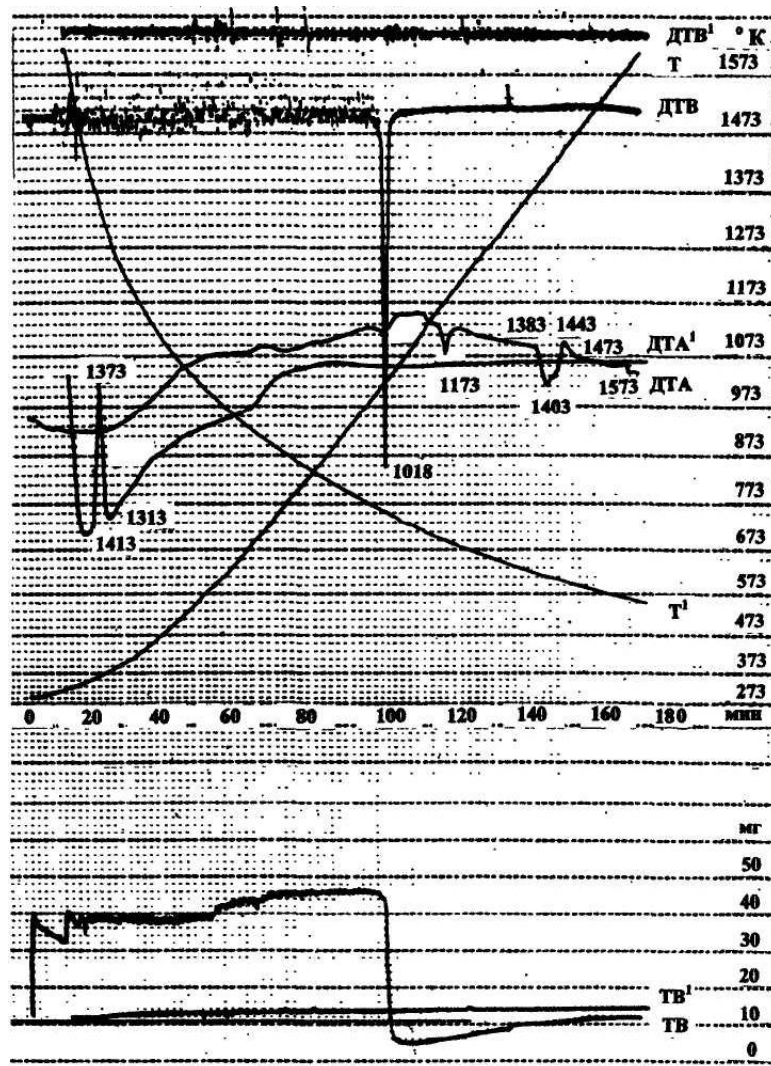
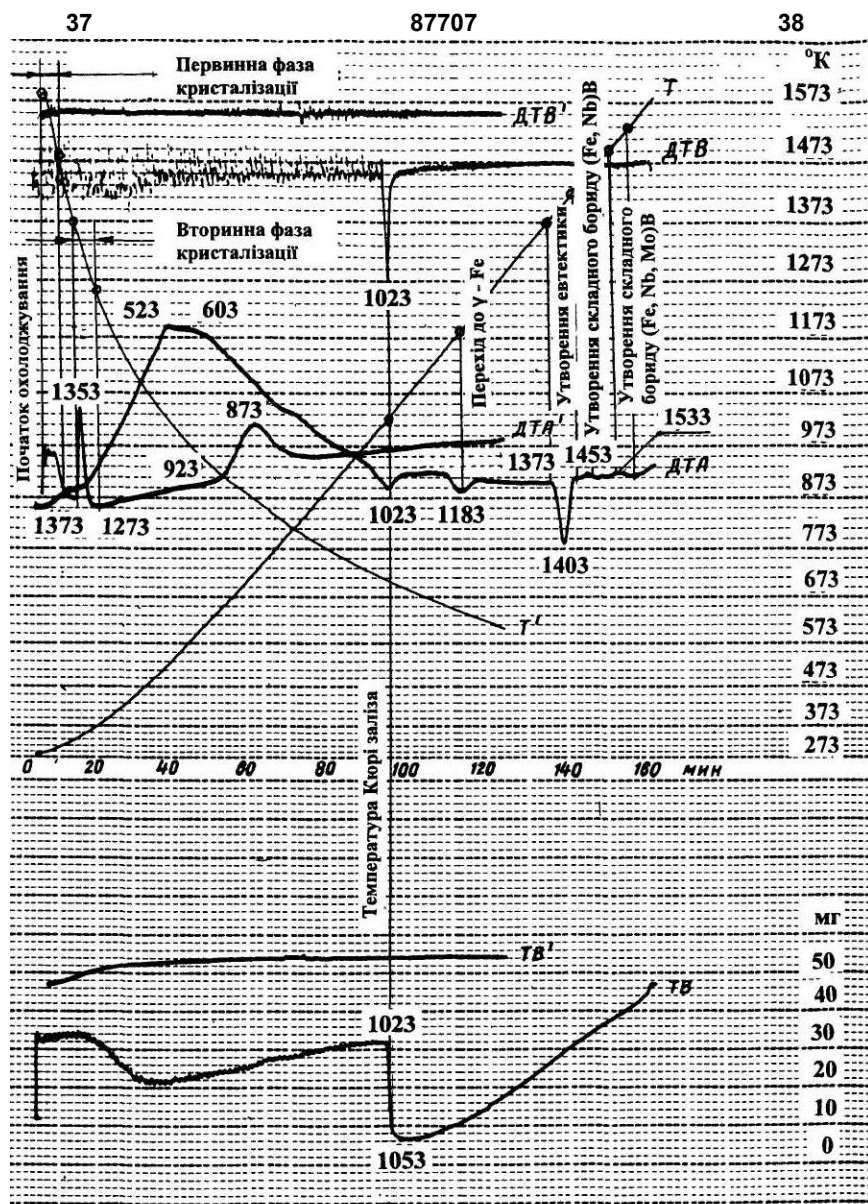
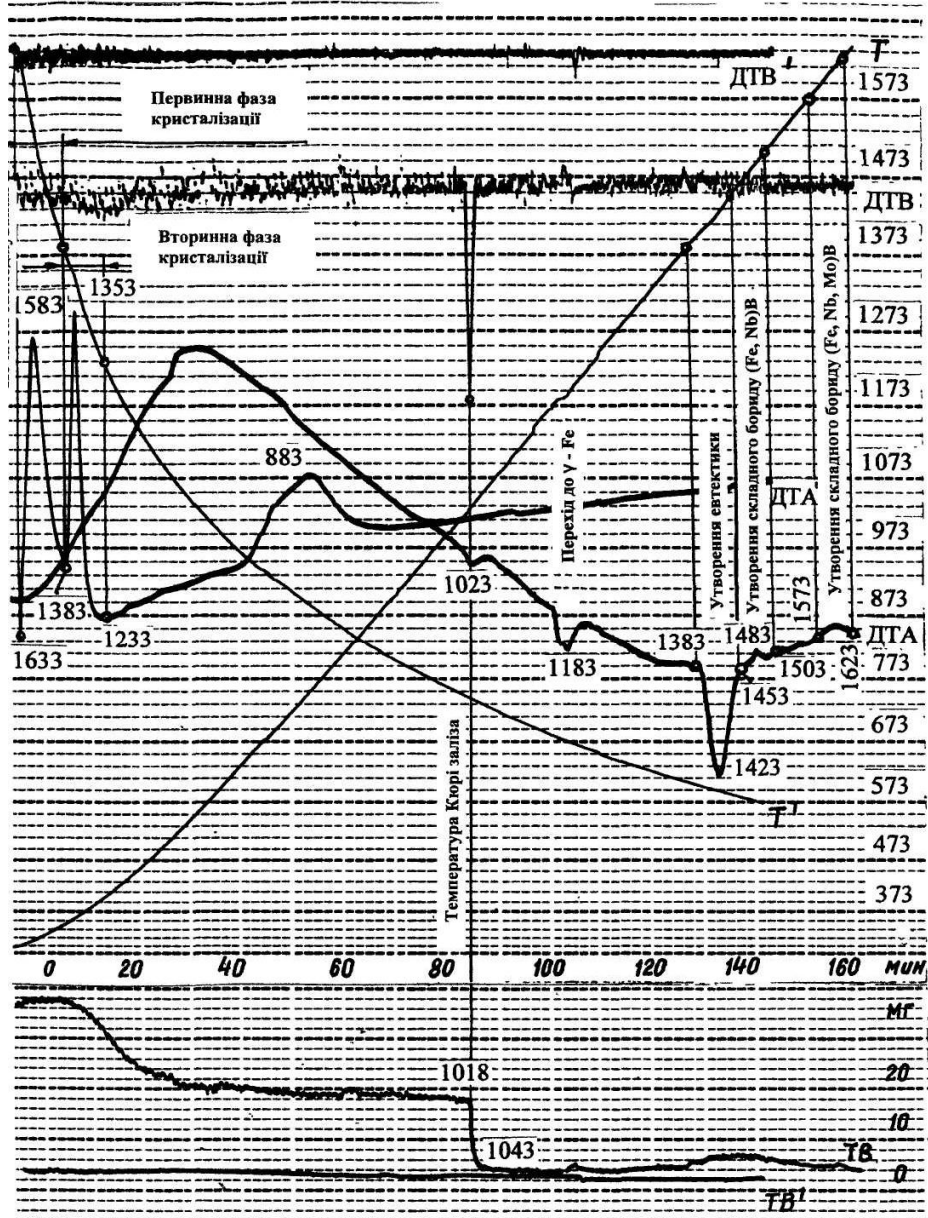


Fig. 12.



Фиг. 13.



Фіг. 14.

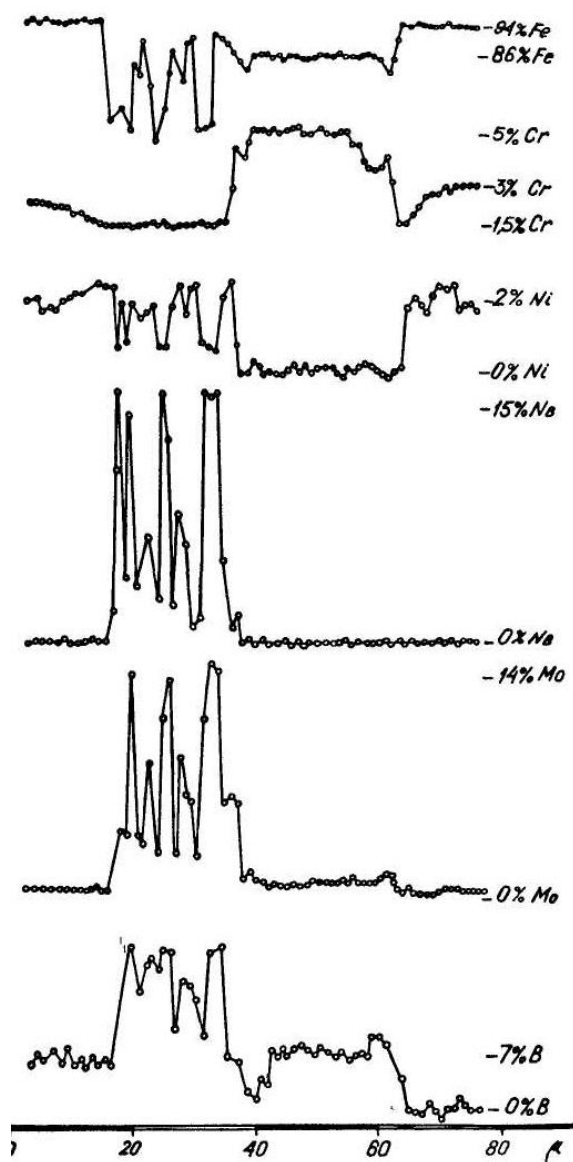


Fig. 15.

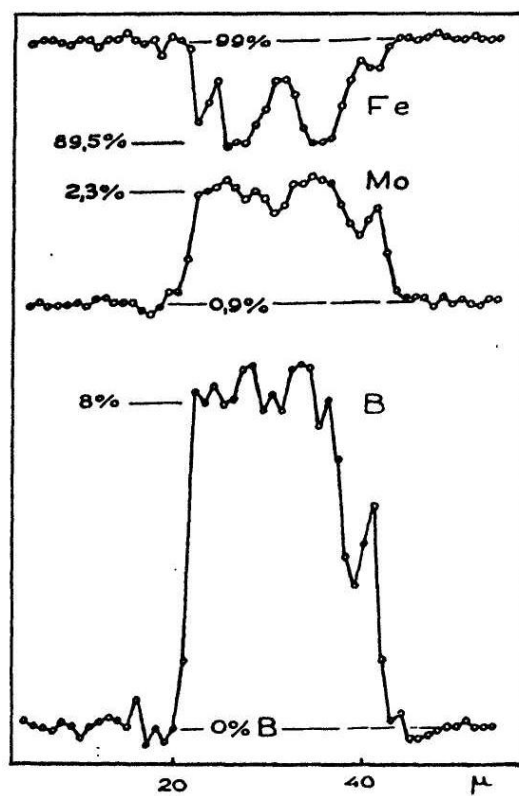
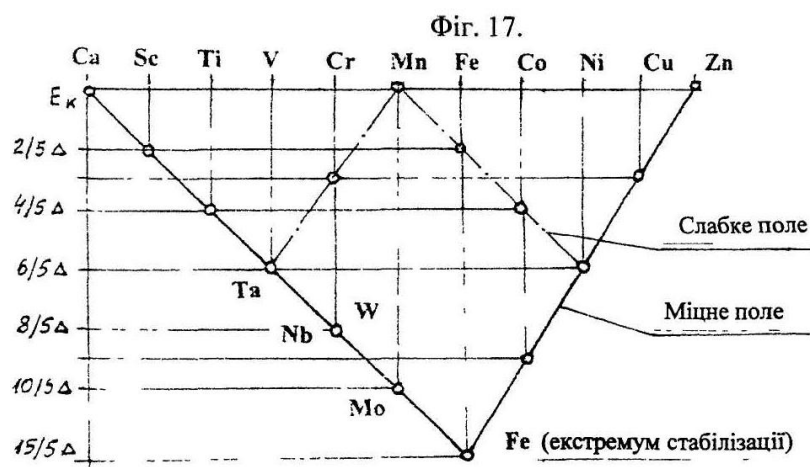
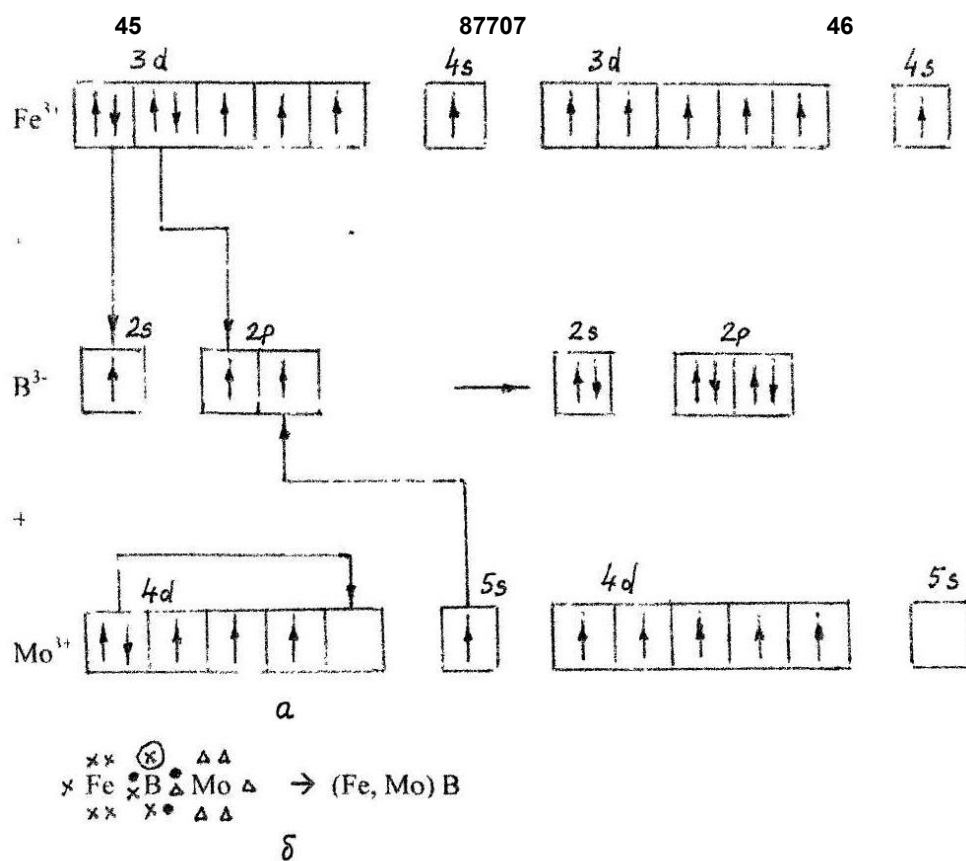


Fig.16.



Фиг. 18.

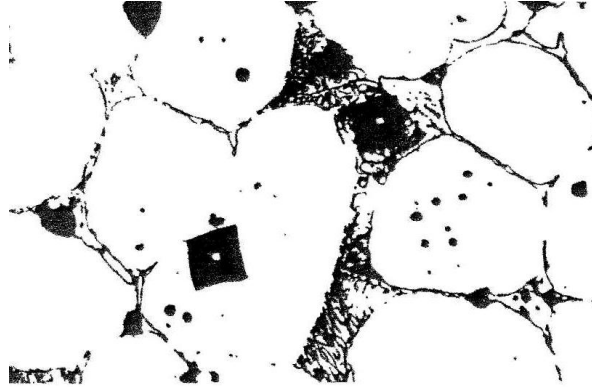


Fig. 19.

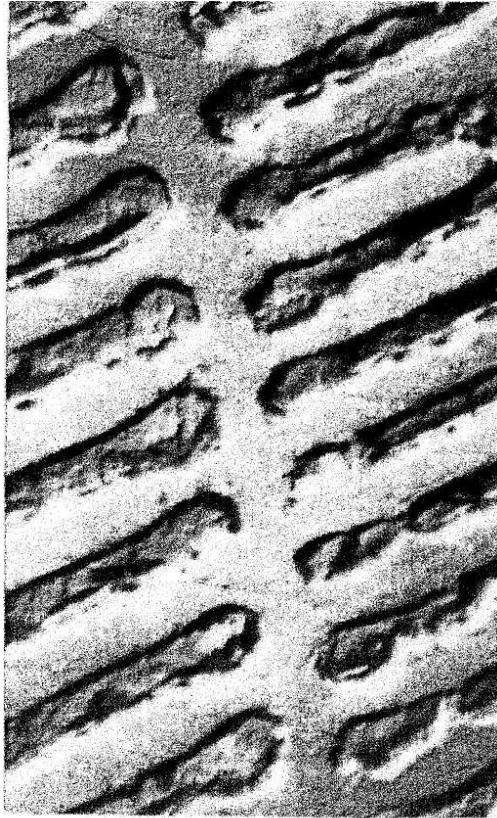


Fig. 20.



Fig. 21.

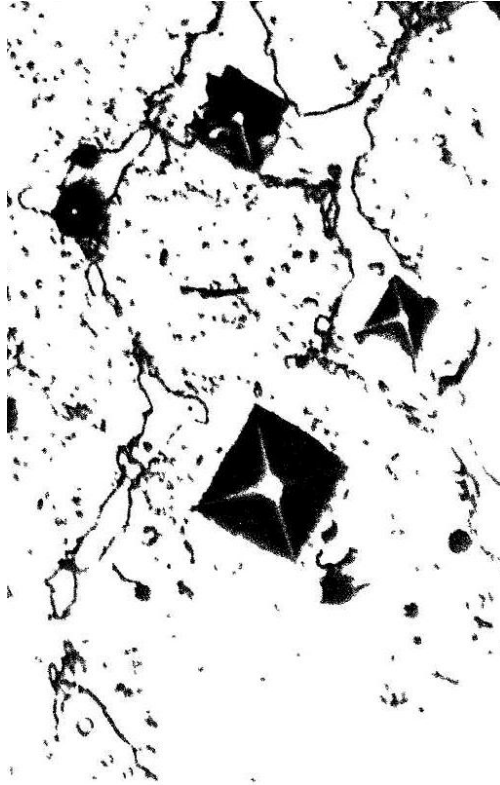
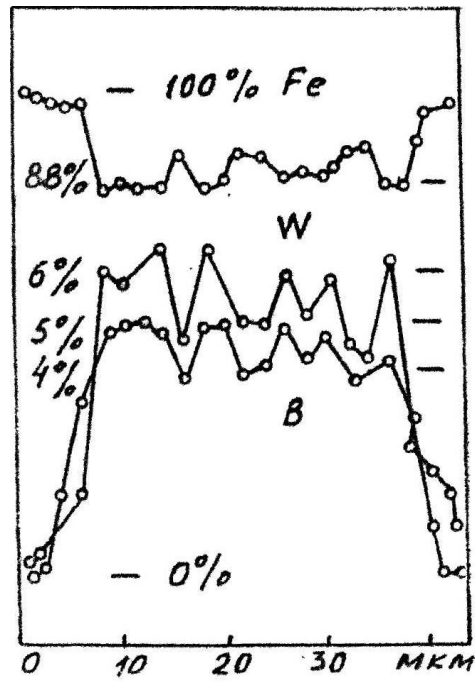


Fig. 22.

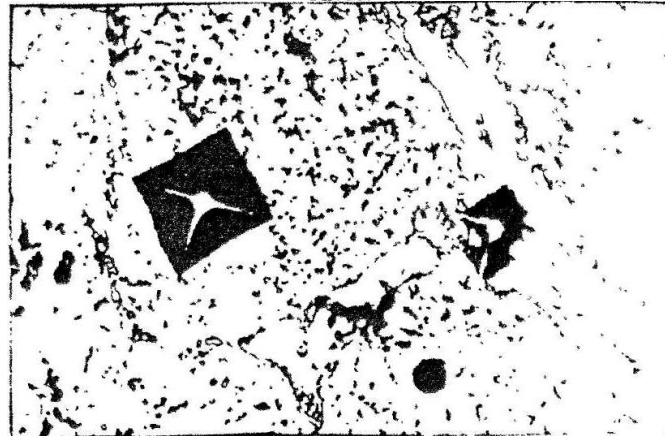


Fig. 23.





Фиг. 25.



Фиг. 26.

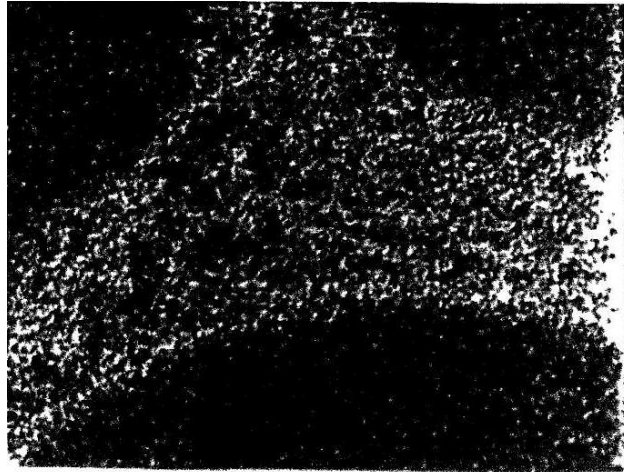


Fig. 27.

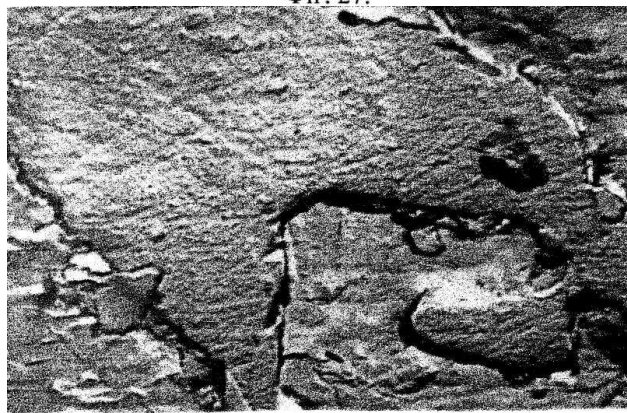
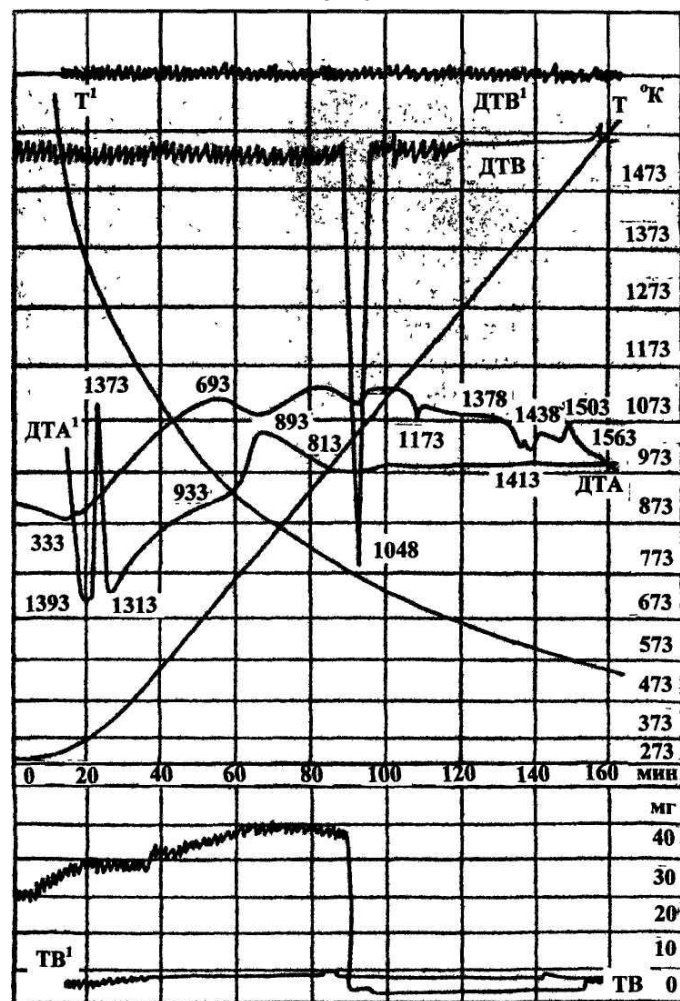
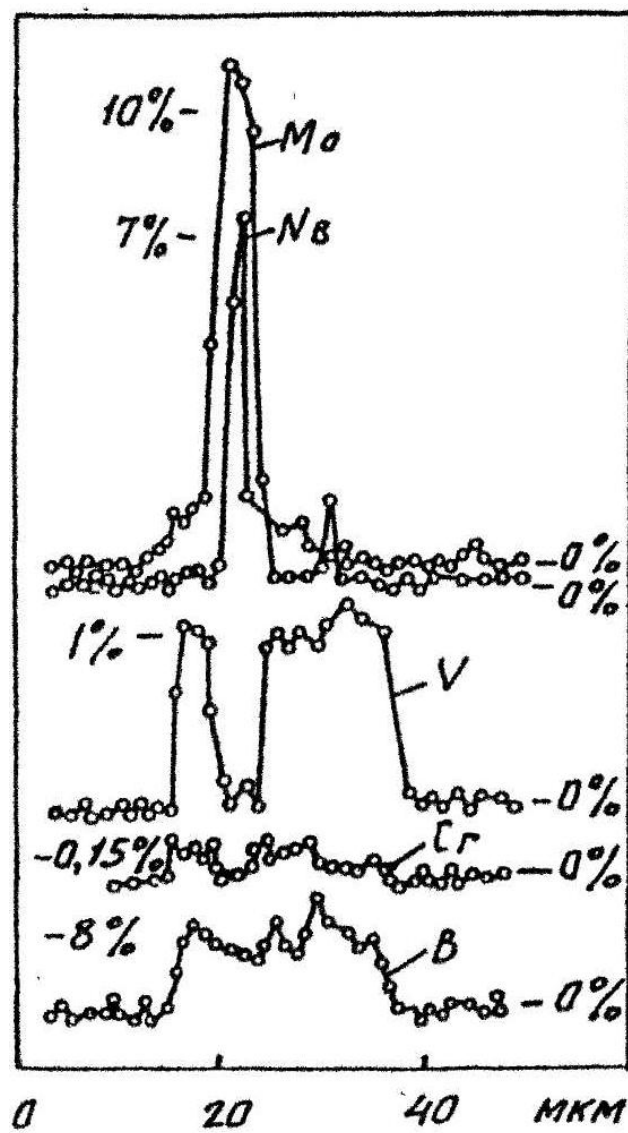


Fig. 28.



Фиг. 29.



Фиг. 30.

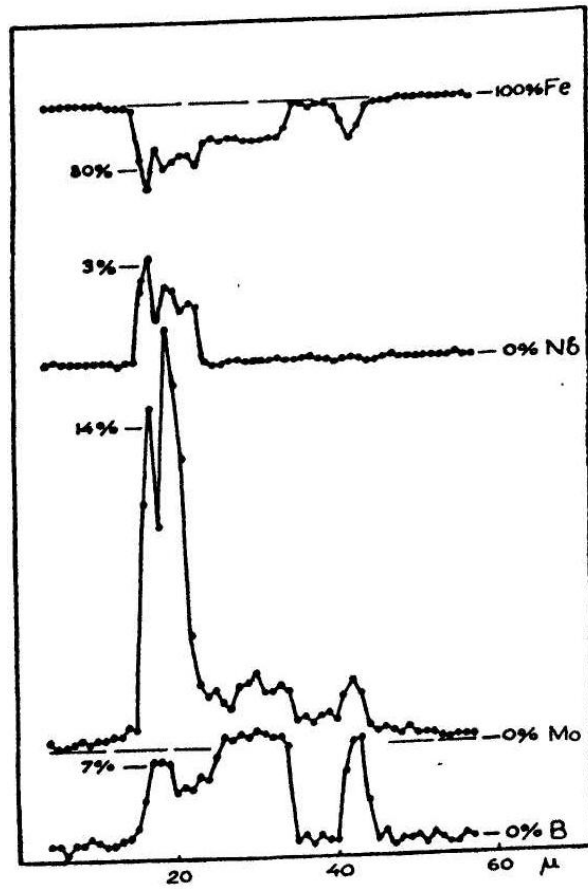


Fig. 31.

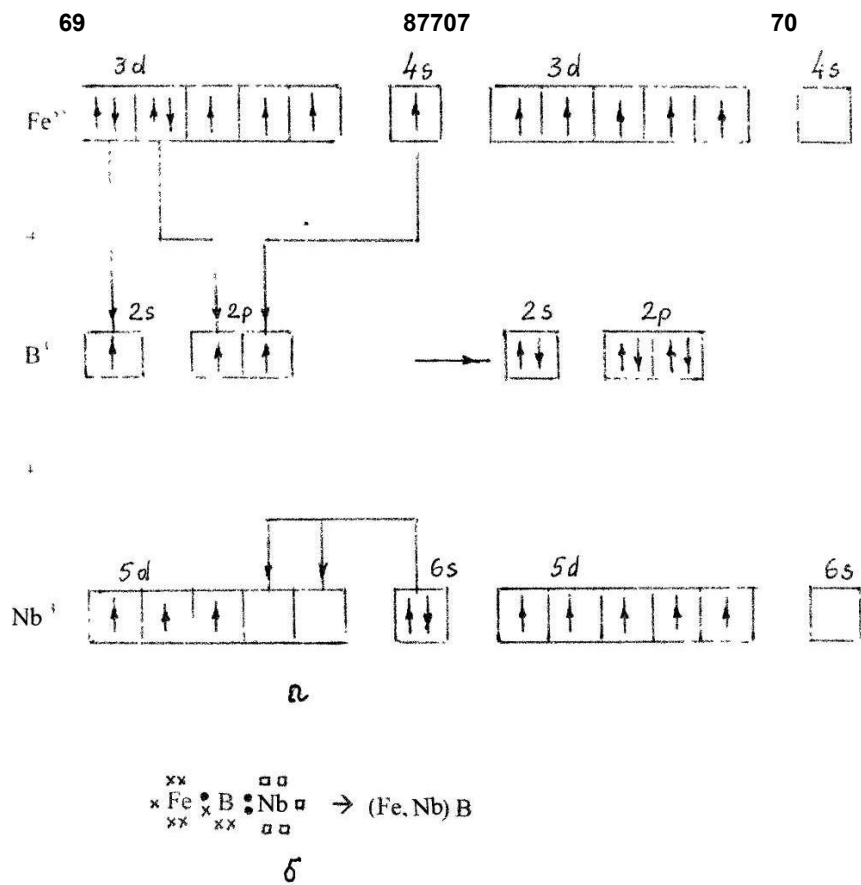
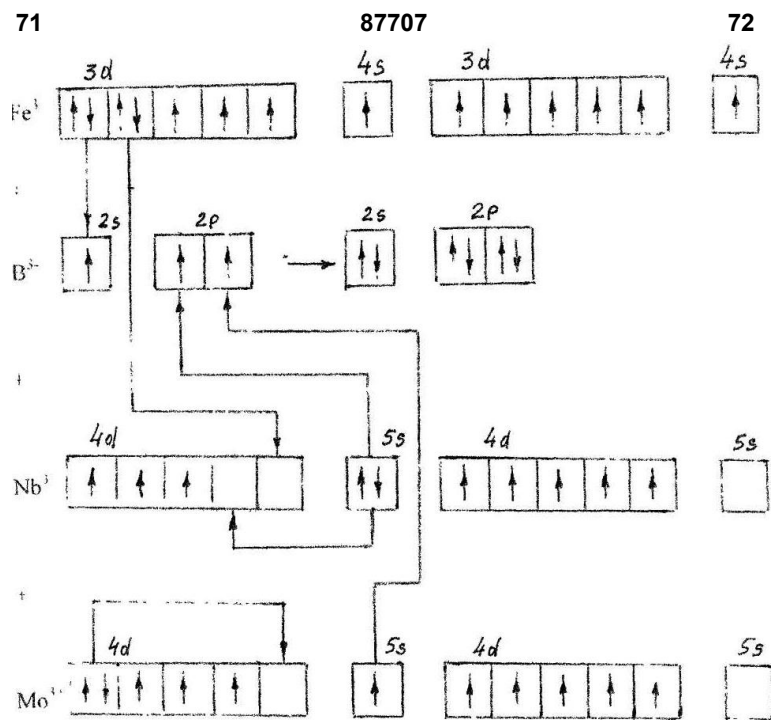
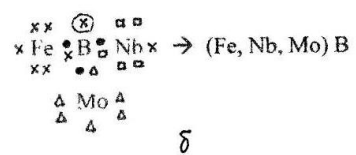


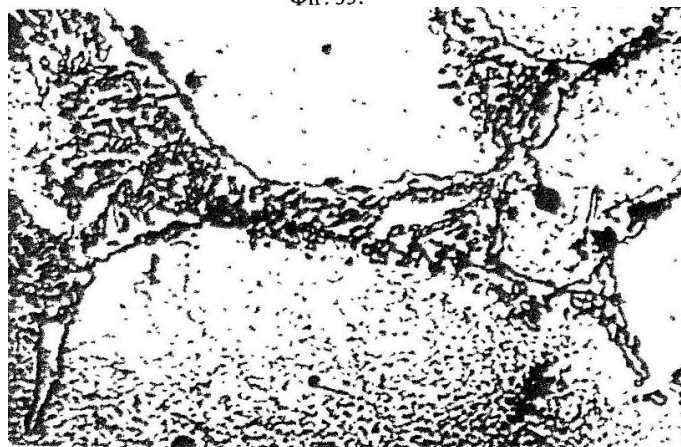
Fig. 32.



a



Фиг. 33.



Фиг. 34.

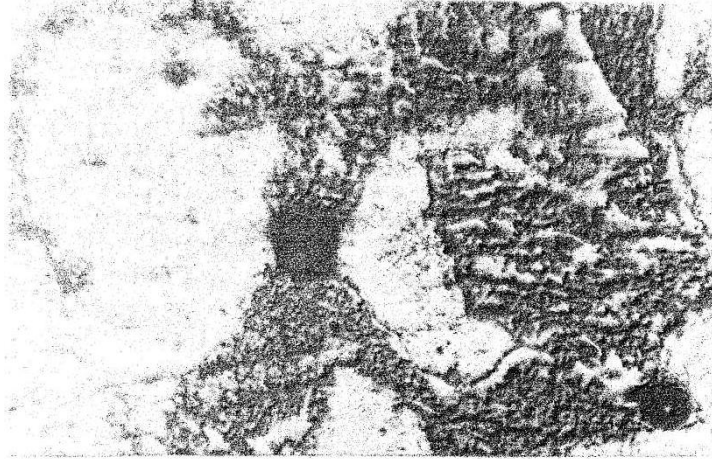


Fig. 35.

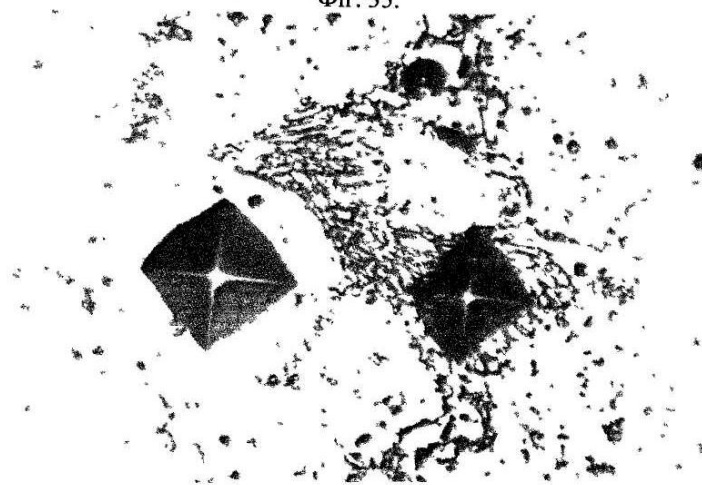


Fig. 36.



Fig. 37.

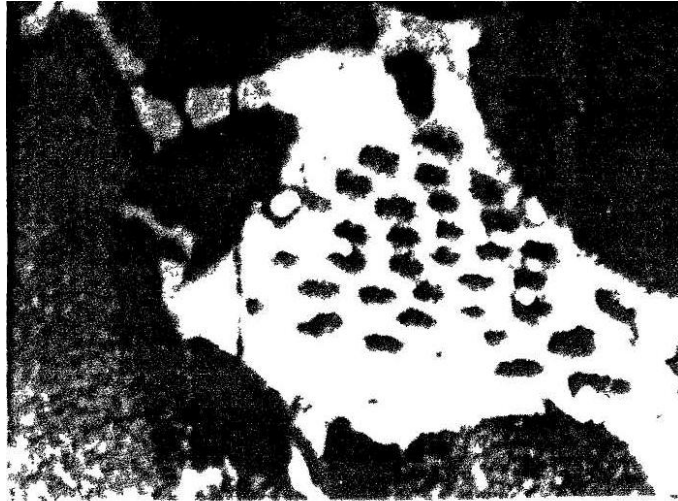


Fig. 38.

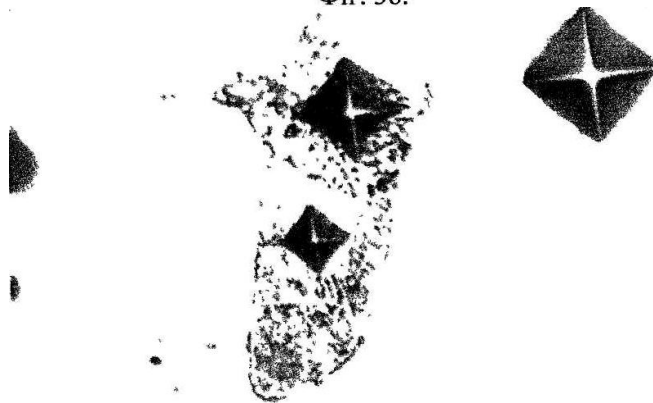


Fig. 39.



Fig. 40.



Fig. 41.

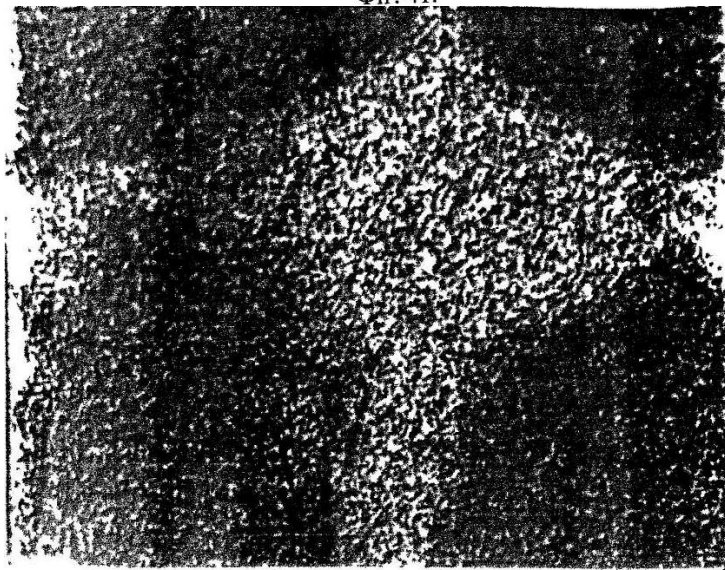


Fig. 42.

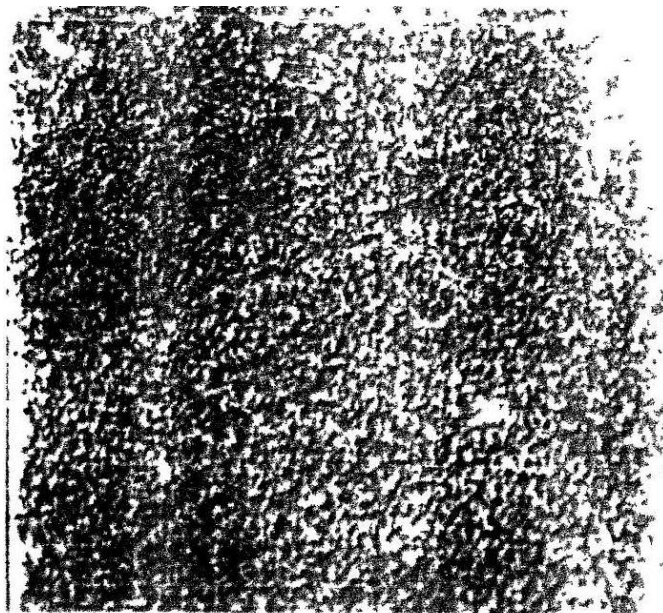
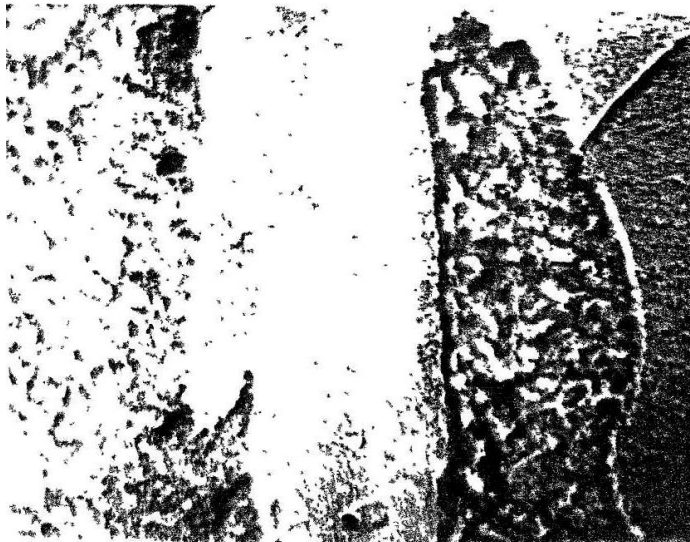
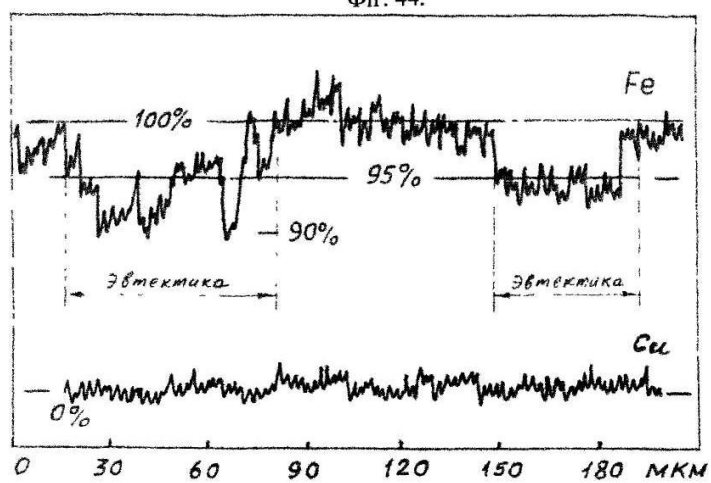


Fig. 43.



Фиг. 44.



Фиг. 45.



Fig. 46.



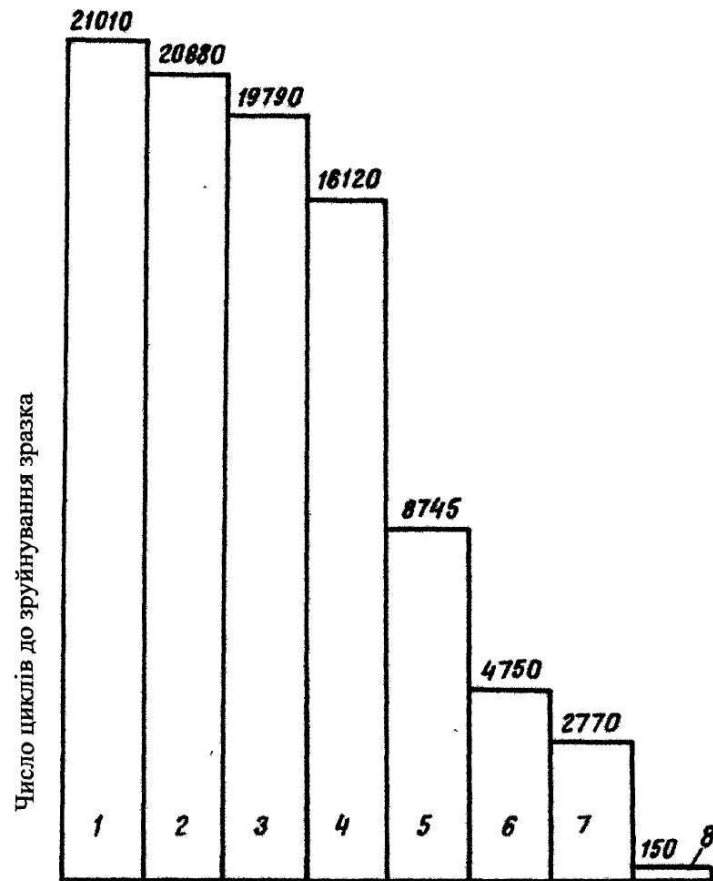
Fig. 47.



Fig. 48.



Fig. 49.



Фіг. 50.