



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 85110

(13) C2

(51) МПК (2006)

B22F 3/26

B22F 7/00

B22F 7/02

C22C 33/02

C23C 22/70

C23C 24/00

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

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

1

(21) а200702386

(22) 05.03.2007

(24) 25.12.2008

(46) 25.12.2008, Бюл.№ 24, 2008 р.

(72) ЧЕРНІЄНКО ВАСИЛЬ ВАСИЛЬОВИЧ, UA,
ГРАМЕНИЦЬКИЙ ВОЛОДИМИР АНАТОЛІЙОВИЧ,
UA, ШЕВЦОВ СТАНИСЛАВ МАТВІЙОВИЧ, UA,
ТІГАРЕВ ВОЛОДИМИР МИХАЙЛОВИЧ, UA(73) ЧЕРНІЄНКО ВАСИЛЬ ВАСИЛЬОВИЧ, UA,
ГРАМЕНИЦЬКИЙ ВОЛОДИМИР АНАТОЛІЙОВИЧ,
UA, ШЕВЦОВ СТАНИСЛАВ МАТВІЙОВИЧ, UA,
ТІГАРЕВ ВОЛОДИМИР МИХАЙЛОВИЧ, UA

(56) SU, 325 271, A, 07.01.1972

SU, 341 855, A, 14.04.1972

UA, 30 432, A, 15.11.2000

DD, 301 859, A9, 26.05.1994

JP, 55-119150, A, 12.09.1980

JP, 11-050103, A, 23.02.1999

EP, 0 861 698, A2, 02.09.1998

US, 6 296 682, B1, 02.10.2001

Черниенко В.В., Машков А.К. Способ получения
объемноборированных материалов/Порошковая
металлургия, 1977, № 11.- С. 25-29Черниенко В.В., Козлов В.Д., Александров И.П.,
Затынайко Я.Л.Способ укрупнения и сфероидиза-
ции порошков/Порошковая металлургия, 1989, №
5.- С. 12-15

2

Глухов В.П. Боридные покрытия на железе и ста-
лях.- К.: Наукова думка, 1970. - С. 7-49, 89-105,
113-127, 155-192(57) Спосіб одержання композиційного матеріалу
на основі заліза, який включає формування його
пористої матриці з порошку заліза та просочува-
льного сплаву, що містить суміш порошків заліза
та сполук бору, нагрівання формованого компози-
ційного матеріалу та подальше його рідинно-
фазне спікання, який **відрізняється** тим, що як
просочувальний сплав використовують порошкову
суміш міді і нітриду бору типу Cu-BN, вміст BN в
якому складає 0,8-1,2 мас. % та є нейтральним по
відношенню до міді, при рідинно-фазному спіканні
пористої матриці та вказаної суміші порошків і
утворенні твердого розчину міді з залізом розпла-
вляють BN у вказаному твердому розчині з част-
ковим заміщенням азоту в нітриді бору на залізо і
мідь та одержують при цьому сполуки, які при про-
соченні пористої матриці покривають внутрішню
поверхню її пор у вигляді боридної оболонки та
витісняють мідь назовні цих пор і при цьому фор-
мують евтектичну фазу міді з бором у вигляді
окремих виділень з наступним їх розмежуванням з
вказаною боридною оболонкою.

Винахід належить до області порошкової ме-
талургії та композиційних матеріалів, зокрема до
способів виготовлення евтектикодержачих залізо-
боридних композиційних матеріалів, і признача-
ється для підвищення механічних властивостей
композиційних матеріалів на основі заліза.

Відомий спосіб [В.В.Черниенко, В.Д.Козлов,
И.П.Александров и Я.Л. Затынайко. Способ укруп-
нения и сфероидизации порошков // Порошковая
металлургия, 1989, №5. - С. 12-15] являється ана-

логом заявляемому винаходу. Даний спосіб вклю-
чає три операції: змішування порошків, наприклад
міді та нітриду бору, пресування суміші у брикети,
нагрівання їх до температури плавлення міді, яке
проводили при T=1373-1423 K у трубчатій печі у
середовищі аргону.

Головним недоліком цього способу являється
те, що після спікання міді у матриці із нітриду бору
компоненти не сплавляються у композиційний ма-
теріал у зв'язку з тим, що нітрид бору слабо змо-

(13) C2

(11) 85110

(19) UA

чується міддю і лише прилипає до капель розчину, а при охолодженні повністю відстає від них.

Найблищий по суті спосіб багатшарового об'ємного борирування [Пат. України 30432 А \ В.В.Чернієнко, В.А.Граменицький, О.Г.Павлишко. - Бюл. 6-II від 15.11.2000], прийнятий у якості прототипу, у якому 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 $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ і $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ та їх виборне легування проводять при температурі $T=1523-1573\text{K}$ протягом 60-90 хвилин у вакуумній печі під тиском $P=10^{-4}$ мм рт. ст., а кристалізацію рідинної фази у композиції здійснюють шляхом охолодження разом з піччю протягом 90 хвилин.

Однак, у данному способі утворюються складні сполуки $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ та $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ з додатками легуючих компонентів, наприклад, V, Cr, Mn, Co, Ni, Nb, Mo, які схильні до утворення $d^5(ds^5)$ - конфігурацій валентних електронів, але це не дає змоги залучити до них мідь ($d^{10}s^1$), одержати найбільш раціональне для підвищення пластичних властивостей матеріалу розміщення міді у капілярах та утворити евтектику міді з бором для поліпшення спікання композиційного матеріалу (КМ).

Задачею винаходу являється використання у якості просочувального сплаву не евтектичного складу, наприклад міді з нітридом бору BN, які не взаємодіють між собою до розчинення у рідинній

фазі заліза, але після просочування сплаву у залізну або сталеву матрицю утворюють дві нові фази: боридну, до складу якої входять мідь та бор, які підвищують міцність і пластичність КМ.

Поставлена задача досягається тим, що у способі, який включає формування пористої матриці цього матеріалу з порошків заліза та просочувального сплаву з порошкової суміші заліза та сполук бору, нагрівання та подальше рідинно-фазне спікання композиційного матеріалу, який згідно з винаходом, відрізняється тим, що, як просочувальний сплав використовують порошкову суміш міді з нітридом бору типу Cu - BN, вміст BN в якій складає 0,8-1,2 мас.% та є нейтральним по відношенню до міді, при спіканні композиційного матеріалу і утворенні твердого розчину міді з залізом розплавляють BN у вказаному твердому розчині з частковим заміщенням азоту в нітриді бору на залізо і мідь та одержують при цьому сполук, які при просоченні матриці композиційного матеріалу покривають у вигляді боридної оболонки внутрішню поверхню її його пор та витісняють мідь у об'єм просочувальних шляхів, при цьому формують евтектичну фазу міді з бором у вигляді окремих виділень з наступним їх розмежуванням з вказаною боридною оболонкою.

Експериментально встановлено, що при застосуванні даного способу для створення композиційного матеріалу системи Fe - (Cu - BN), досягаються високі механічні та технологічні властивості (табл.1 та 2).

Таблиця 1

Механічні системи та технологічні властивості композиційних Fe-(Cu-B) матеріалів

№	клад матеріалів	Ефективність проникнення	МПа	5, %	ψ , %
1	Fe-(Cu-2,2% B)	50	220-250	2-3	
2	Fe-(Cu-2,5% B ₄ C)	90	250-260	2-3	
3	Fe-(Cu-1%BN)	99,9	280-350	3-6	2-4
4	Ст.08Г2С (голки)-Cu-1%BN)	99,9	330-400	22-26	30-50

Таблиця 2

Залежність механічних властивостей від кількісного складу BN у системі Fe-(Cu - 1%BN)

№	Нітрид бору	Мідь	σ_B , МПа	δ , %	Ефективність проникнення
1	0,6	решта	290-312~	2,7-3,8	99,9
2	0,8	решта	308-322	3,3-5,0	99,7
3	1,0	решта	315-355	3,5-5,8	99,5
4	1,2	решта	286-297	2,7-3,8	99,0

Суть винаходу пояснюється прикладними графіками розподілу елементів та мікроструктурою композиційних матеріалів:

Фіг.1. Графік розподілу елементів у композиційному матеріалі системи Fe-(Cu-1%BN).

Фіг.2. Рентгенограма композиційного матеріалу системи Fe - (Cu -1% BN).

Фіг.3. Мікроструктура композиційного матеріалу системи Fe - (Cu-1% BN) з зображенням загального виду композиції.

Фіг.4. Мікроструктура композиційного матеріалу системи Fe - (Cu-1 % BN) з зображенням межі між просочувальним сплавом та зерном матриці.

Фіг.5. Мікроструктура композиційного матеріалу системи Fe - (Cu-1% BN) з зображенням оболонки боридної фази у порах залізної матриці.

Фіг.6. Мікроструктура композиційного матеріалу системи Fe - (Cu-1% BN) з зображенням розриву просочувальних шляхів між порами залізної матриці.

Фіг.7. Мікроструктура композиційного матеріалу системи Fe - (Cu-1% BN) з зображенням у його складі боридної та евтектичної фаз.

Фіг.8. Мікроструктура композиційного матеріалу системи Fe - (Cu-1% BN) з зображенням ділянки просочувального сплаву з неповністю розчищеною частинкою нітриду бору при $T = 1473 \text{ K}$ з тривалістю 20 хвилин.

Фіг. 9. Мікроструктура композиційного матеріалу системи Fe - (Cu-1% BN) з зображенням обох утворених фаз: боридної та евтектичної, поки що не відділеної від боридної фази у зв'язку з малою тривалістю спікання (20 хвилин).

Фіг.10. Мікроструктура композиційного матеріалу системи Fe - (Cu-2,5% B₄C) з зображенням частинок карбіду бору у вигляді твердих включень у мідній фазі, яка виконана для зрівняння з заявленим способом утворення нового композиційного матеріалу системи Fe - (Cu-1% BN).

Як видно з зображення на Фіг.1, по мірі приближення сканера до межі між зерном заліза та просочувальним сплавом Cu-1% BN), вміст міді в залізі складає до 3% на відстані від межі 50мкм, до 6% - на відстані 30мкм та до 9% - на самій межі. Кількість заліза на цих ділянках адекватно зменшується до 99, 96 та 90 % відповідно.

У просочувальному сплаві поруч з твердою фазою має місце ступеневе підвищення кількості заліза. Якраз завдяки його взаємодії з нітридом бору проходить розчинення цих тугоплавких частинок у твердому розчині міді з залізом, хоча при відсутності атомів заліза мідь не взаємодіє з нітридом бору.

Розчинення нітриду бору протікає з утворенням нових фаз при температурі $T=1473\text{K}$ та тривалості 20-30 хвилин.

Нова фаза завдяки великому спорідненню з залізом цілком охоплює його частинки з внутрішньої сторони просочувальних шляхів композиції.

Як видно з зображення на Фіг.2, на межі зростання зерен заліза має місце різке підвищення міді, яка входить до складу евтектики Cu-B якраз у

вузьких шляхах між порами залізної матриці. Завдяки цьому підвищується ступінь зростання зерен заліза між собою.

Можливість структуризації атомів елементів, які входять до складу нітриду бору, обґрунтована тим, що число валентних електронів азоту (sp^5) відповідає стабільній d^5 - конфігурації атомів заліза, а атомам бору вигідно приєднати до себе ті валентні електрони, що залишаються у заліза при утворенні енергетично стабільних d^5 та sp^5 - конфігурацій у новій фазі.

Крім того, слід прийняти до уваги також те, що розчинення заліза у міді дуже низьке.

Воно складає лише 0,9% [Захаров М.В., Захаров А.М. Жаропрочные сплавы. - Изд-во „Металлургия“, 1972. - 384 с.], а це якраз дає можливість для більш тісної взаємодії заліза з нітридом бору. Ті атоми бору, які залишаються при утворенні нової боридної фази у розчині міді утворюють на її основі ще одну - евтектичну фазу, у яку, згідно з діаграмою Cu - B, входить 2% бору.

При утворенні подібного по типу композиційного матеріалу на основі заліза з просочувальним сплавом Cu-B₄C частинки карбіду бору не розчиняються у мідному сплаві (Фіг.10), у якому міститься залізо, бо валентні електрони вуглецю (sp^4) не відповідають стабільним d^5 (ds^5) - sp^3 - конфігураціям, які визначаються числом Юм-Розері $e/a=3$ для даного класу композиційних матеріалів.

Таким чином, уперше показана можливість утворення композиційного матеріалу з евтектичною фазою на основі заліза та міді з унікальним розміщенням боридних фаз у вигляді оболонки на внутрішніх стінках пористої матриці за схемою: залізо - борид на фаза - мідь - боридна фаза - залізо, яка по суті відрізняється від схеми: Fe - Fe₂B - FeB - Fe₂B - Fe, яку має базова система Fe-(Fe-B), а також від схеми: Fe - (Fe, Me)₂B -(Fe, Me)B - (Fe, Me)₂B - Fe, яка взята у якості аналога тому, що у центральній частині усіх пор залізної матриці замість боридів FeB чи (Fe, Me)B знаходиться мідь, яка у значній мірі підвищує пластичність цього типу матеріалів при практично повному просоченні її в пори залізної матриці [А.с. 1499953. Сплав на основі міді для пропитки изделий из спеченного пористого железа\В.В.Черниенко, С.И.Барсуков, В.Д.Козлов, И.П.Александров и Я.Л.Затынайко // от 8.04.1989].

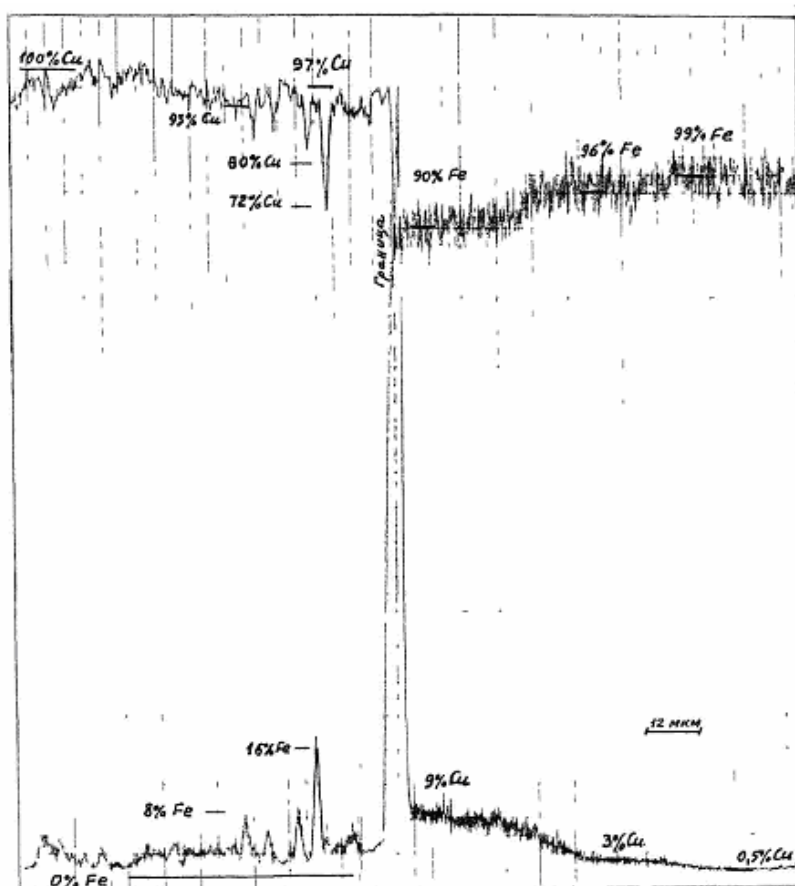


Fig. 1.

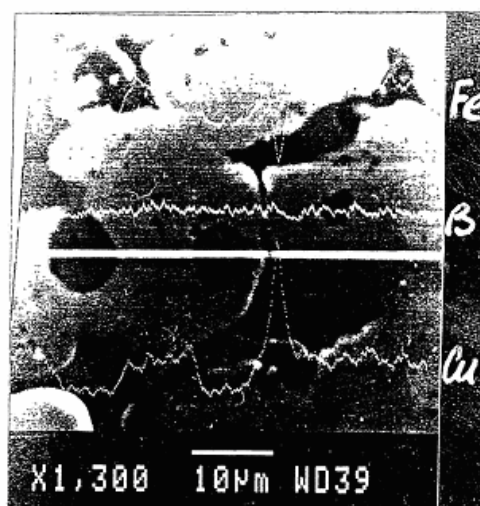
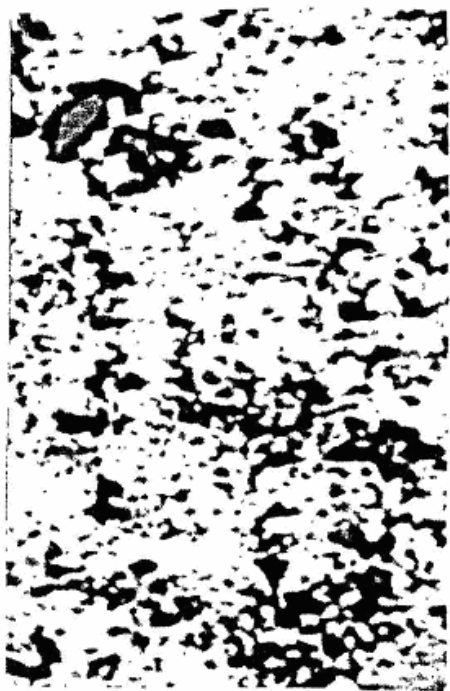
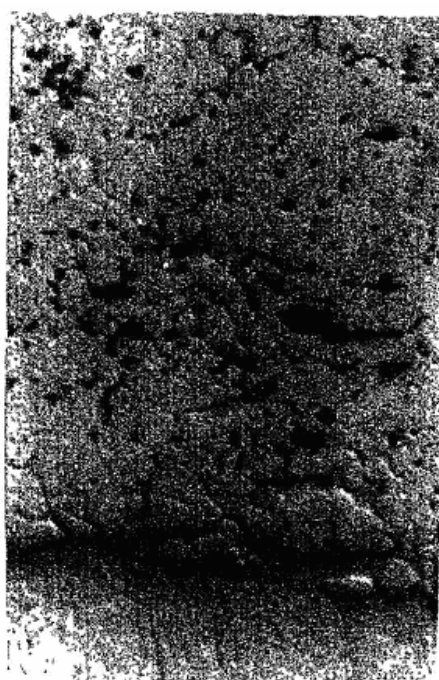


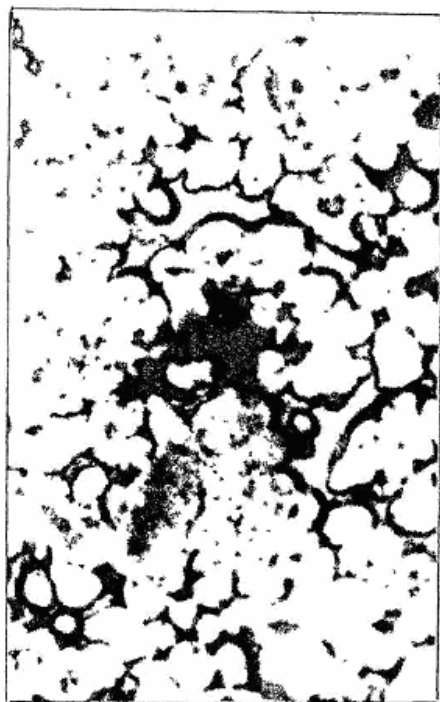
Fig. 2.



Фиг. 3.



Фиг. 4.



Фиг. 5.



Фиг. 6.



Фиг. 7.



Фиг. 8.



Фиг. 9.



Фиг. 10.