

УДК 621.762

О.В.Заболотний¹, В.В.Чернієнко²¹ Луцький національний технічний університет² Одеський національний політехнічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ МІЖ КОМПОНЕНТАМИ ЗАЛІЗОБОРИДНИХ СПОЛУК (I-IV групи легуючих компонентів)

Дослідним шляхом вивчені основні фактори заміщення атомів заліза і бору у складних боридих легуючими компонентами I-IV груп, а також ступінь впливу кожного з них на енергетичну стабільність комплексоутворення з урахуванням періодичності зміни властивостей елементів у таблиці Д.І.Менделєєва. Встановлена закономірність взаємодії легуючих компонентів із залізом і бором, залежно від числа їх валентних електронів, ефективного заряду атомів та інших факторів

Ключові слова: *евтектика, борид, легуючий компонент, залізоборидна сполука.*

Нами показана можливість створення евтектикомістких матеріалів на основі заліза та бору [1-2] замість залізомідних матеріалів типу Fe - (90%Cu - 5%Mn - 5%Fe) [3]. У системі Fe - Cu (Me) марганець і залізо застосовувалися як технологічні (антиерозійні) компоненти, що нераціонально, оскільки через це зменшується ефективність просочення до 88 %.

На основі системи Fe- (Fe, Me - B) встановлена можливість впорядкованого формування в її евтектичній фазі відразу двох боридних сполук: (Fe, Me)₂B і (Fe, Me) B. Однак способи такого впорядкування залишаються поки нез'ясованими, оскільки не розкриті механізми валентного зв'язку між компонентами цих з'єднань. Тому мета нашого дослідження – вивчити основні фактори заміщення атомів заліза і бору у складних боридих легуючими компонентами, а також ступінь впливу кожного з них на енергетичну стабільність комплексоутворення з урахуванням періодичності зміни властивостей елементів у таблиці Д.І.Менделєєва і, на цій основі, встановити закономірність взаємодії легуючих компонентів із залізом і бором, залежно від числа їх валентних електронів, ефективного заряду атомів та інших факторів.

Нами вивчені три механізми хімічного зв'язку між компонентами залізоборидних з'єднань: обмінний, донорно-акцепторний та ліквідний. В результаті легуючі компоненти за сукупним характером взаємодії із залізом та бором розділені на вісім груп.

Першу групу складають легуючі компоненти Mn (d^5s^2) і Co (d^7s^2), які взаємодіють із залізом та бором по обмінному механізму (рис. 1). Конфігурація валентних електронів при утворенні боридної сполуки (Fe, Co)B подана на рис. 1. Вони мають невелику кількість валентних електронів із статистичною вагою d^5 (табл. 1) і, отже, можуть заміщати залізо в боридних з'єднаннях евтектичного сплаву системи Fe - (Fe, Me - B). Але їх висока розчинність в залізі (Mn-70%, Co-100%) і дещо менший атомний потенціал (рис. 2 та 3) не сприяють цьому.

Механічні властивості матеріалів з легуючими добавками, наприклад, кобальту практично не підвищуються, порівняно із базовою системою Fe - (Fe - B) (табл. 2, п. 3-4), а при використанні кобальтоборидної евтектики – зменшуються (табл. 2, п. 5).

До другої групи легуючих компонентів відноситься Ni (d^8s^2). Атоми нікелю згідно даними Ван Флека мають широкий діапазон конфігурацій: 0,2%- d^6 ; 1,7%- d^7 ; 9,9%- d^8 ; 34,4%- d^9 ; 53,8%- d^{10} . Однак, у зв'язку з тим, що атоми нікелю не утворюють d^5 -конфігурацію, то при взаємодії з бором навіть при d^{10} -конфігурації вони можуть передати на вільні орбіталі бору лише 4 електрони.

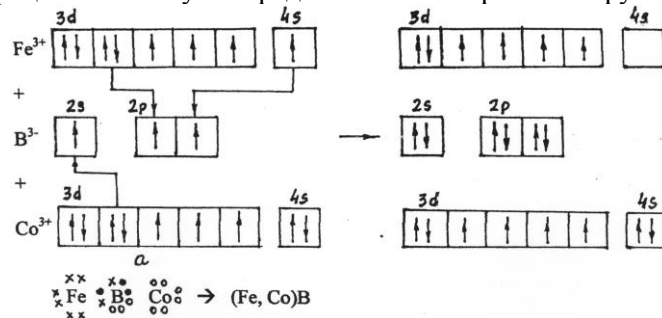


Рис. 1. Валентний зв'язок компонентів у боридному з'єднанні (Fe, Co)B:

а) у вигляді квантових комірок; б) у вигляді електронної конфігурації

Таблиця 1

Деякі властивості боридних з'єднань,
що входять у склад евтектикомістких матеріалів на основі системи Fe-(Fe-B)

№ групи	Елемент	Статистична вага електронних конфігурацій:		Розчинність в γ -Fe, мас. част. %	Температура плавлення боридних з'єднань, К	Температура створення боридних з'єднань в евтектиці (Fe, Me)B, К
		d^5	d^{10}			
Базова система	B			0,77		
	Fe	46	54	-	Fe ₂ B-1447	1413
1	Mn			75	Mn ₂ B	
	Co	18	82	100	Co ₂ B- 1400	1373
2	Ni	-	53,8	100	Ni ₂ B-1100	1373
3	Cr	73	0	13	CrB-2050	1503
	Mo	84	0	4	MoB-2350	1583
	W	96	0	4	WB-2400	1533
4	N			11	BN-2730	
	V	63	0	1,8	VB-2250	1413
	Nb	76	0	1,2	NbB-2280	1433
	Ta	81	0	0,95	TaB-2430	-
5	Ti	43	0	2,3	TiB ₂ -2980	не входять у склади боридів
	Zr	52	0	0,6	ZrB ₂ -3400	
	Hf	55	0	0,5	HfB ₂ -3250	
6	Al			0,9	AlB ₂ -920	заміщують бор
	La	23	0	0,2	LaB ₆ -2210	

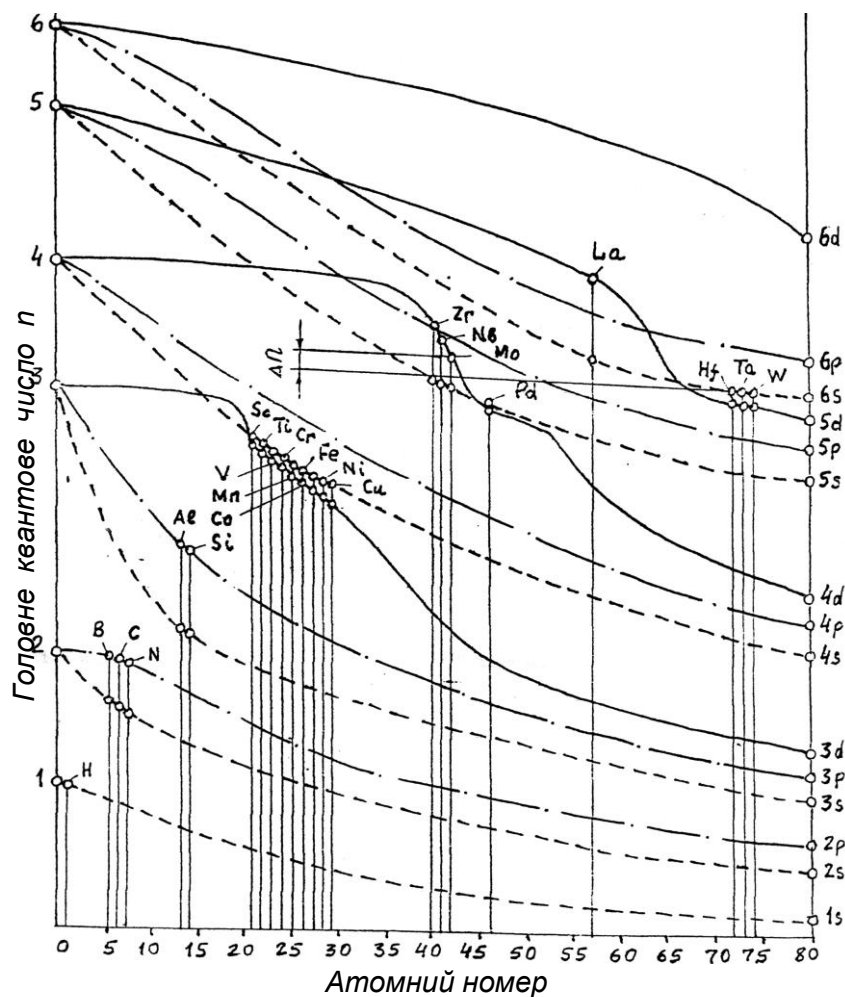


Рис. 2. Зміна енергії атомних орбіталей із збільшенням атомного номера нейтральних атомів
©О.В.Заболотний, В.В.Чернієнко

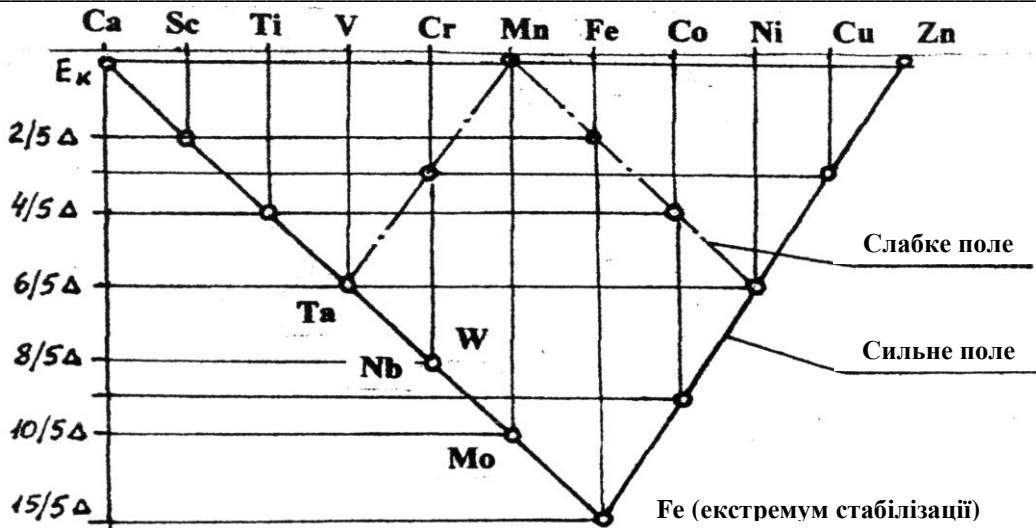


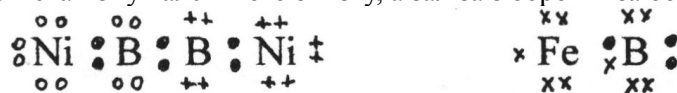
Рис. 3. Графік рівня енергії при дії слабких та сильних полів орбіталей 4 періоду елементів із, введеними у його схему, елементами 5 і 6 періодів

Таблиця 2
Механічні властивості евтектикомістких матеріалів з легуючими добавками 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	Fe-(Fe-6% Со-4% В)	260-270	7-11	-
4	Fe-(Fe-9% Со-4% В)	250-260	7-9	-
5	Fe-(Со-4% В)	170-180	0,7-1,3	-
6	Fe-(Со-30% Ni-4% В)	430-500	0,4-0,8	18-20

Атоми заліза, кобальту та бору набувають конфігурацію інертного газу. Залізо і кобальт з'єднуються із бором шляхом обмінного механізму валентного зв'язку. В той час як залізо, маючи таку ж d^{10} -конфігурацію, може передати на вільні орбіталі бору 5 валентних електронів, щоб доповнити орбіталі бору до конфігурації інертного газу.

Об'єднання атомів нікелю відбувається навколо здвоєних атомів бору за допомогою донорно-акцепторного механізму валентного зв'язку, а заліза з бором – за обмінним механізмом.



Конфігурація валентних електронів при утворенні боридної сполуки (Fe, Ni)B подана на рис. 4.

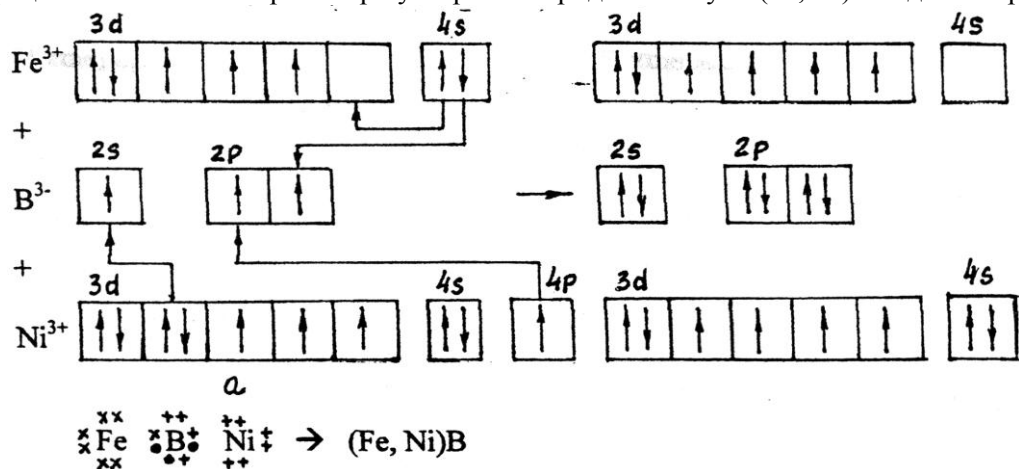


Рис. 4. Валентний зв'язок компонентів у боридному з'єднанні (Fe, Ni)B:
а) у вигляді квантових комірок; б) у вигляді електронної конфігурації

У евтектичних сплавах, що одночасно містять атоми заліза, нікелю та бору (рис. 4), діє ліквідний механізм, при якому атоми нікелю заміщаються атомами заліза і вивільняється до 50% бору за рахунок перетворення боридів NiB у $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{B}$ без зміни загального вмісту бору у композиціях.

У зв'язку з тим, що d^5 -конфігурація заліза має більшу енергетичну стабільність, ніж d^{10} -конфігурація нікелю [4], більшу величину атомного потенціалу (рис. 2), а нікель високу розчинність в залізі (100%) та менший вміст у композиції (25-27%), то атоми нікелю не можуть у великій кількості заміщати залізо в боридних з'єднаннях типу $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ і $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$.

Навпаки, при рідкофазному спіканні в залізній матриці з нікельборидною евтектикою в системі $\text{Fe} - (\text{Ni}-12\% \text{TiCrB}_2)$ залізо витісняє нікель із вказаних вище боридів, тобто діє ліквідний механізм. У твердому розчині евтектики вміст нікелю зменшується до 19,2%, хрому - до 0,8%, титан виділяється в окрему фазу, а вміст заліза збільшується від 0 до 80%. У бориді $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ залишається 5,9% Ni , в бориді $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ - 12,4% [5].

Те ж відбувається в системі $\text{Fe}-(\text{Co}-30\% \text{Ni}-4\% \text{B})$, дериватограми якої наведені на рис. 5. Процес заміщення нікелю і кобальту залізом (див. криву ДТА) відбувається безпосередньо при формуванні евтектики при температурі 1383 К.

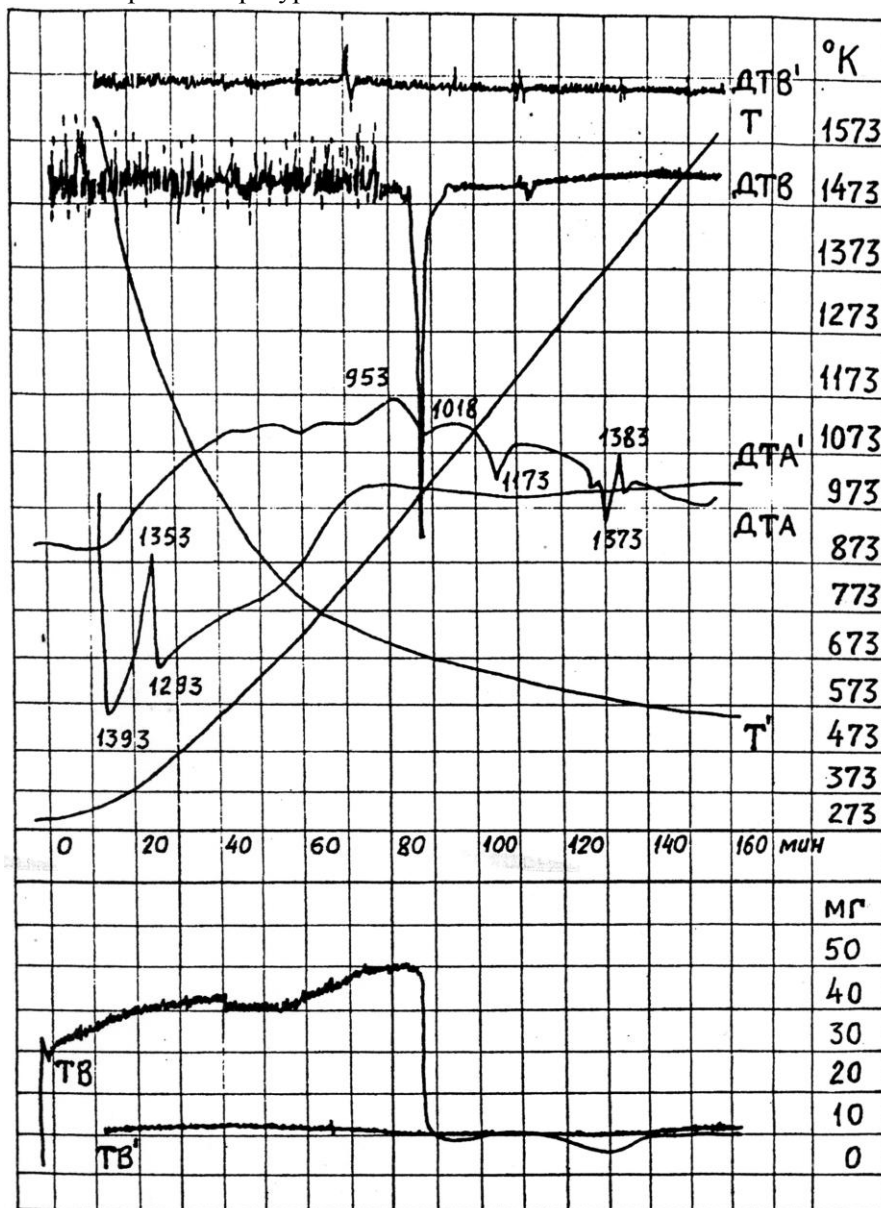


Рис. 5. Дериваторами (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) композиційного матеріалу $\text{Fe}-(\text{Co}-30\% \text{Ni}-4\% \text{B})$

За даними мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 6) вміст кобальту в бориді $(\text{Fe}, \text{Me})_2\text{B}$ складає 11,8%, а в бориді $(\text{Fe}, \text{Me})\text{B}$ - 14,1%, а нікелю ще менше - 3,5% та 7,5% відповідно.

Низький вміст нікелю в залізоборидних з'єднаннях обумовлений також тим, що під час переходу γ -Fe в α -Fe в процесі кристалізації евтектичного сплаву на основі заліза кристалічна ґратка ГЦК-заліза перетвориться в ОЦК-ґратку, а металева ГЦК-ґратка нікелю залишиться без зміни (рис. 7).

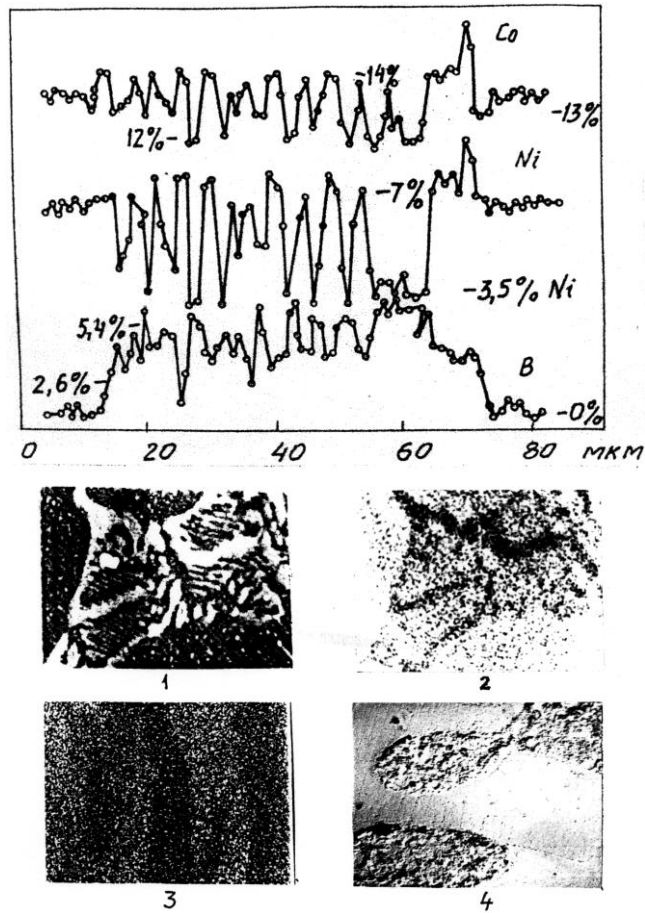


Рис. 6. Графік розподілу елементів в композиційному матеріалі Fe-(Co-30% Ni-4% B) та його мікроструктура: 1) в поглинених електронах; 2) (Co), 3) (Ni) - в рентгенівському випромінюванні; 4) в електронному випромінюванні. Збільшення $\times 1000(1-3)$; $\times 13300(4)$

d – перехідні метали

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Ce	Pr	Nd						
Gd	Tb	Dy	Ho						
Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Щільн. Гекс. (Mg)

Ковалентно-металічні структури

Ковалентні структури (K=6,4,3,2,1)

ОЦК

ГЦК

Щільн. Гекс.

}

K=8

K=6

K=12

Рис. 7. Фрагмент таблиці Д.І.Менделєєва з кристалохімічними константами

Деякий вміст нікелю, який залишається в боридних з'єднаннях, пояснюється тим, що в системі «Залізо-Нікель» при кристалізації формується подвійна фаза $\alpha+\gamma$ при вмісті в ній 5-50% нікелю. Тому та невелика дольова частка нікелю, яка увійшла до з'єднань $(\text{Fe, Me})_2\text{B}$ та $(\text{Fe, Me})\text{B}$ при температурі рідкофазного спікання в γ -фазі заліза, залишається в ній після кристалізації евтектикомісткого матеріалу $\text{Fe}-(\text{Ni- Me, B})$.

При сумісному легуванні евтектики кобальтом та нікелем (рис. 8) атоми бору та нікелю набувають конфігурацію інертного газу, а атоми заліза та кобальту – енергостабільні d^5 -конфігурації. Конфігурація валентних електронів при утворенні боридного з'єднання $(\text{Fe, Co, Ni})\text{B}$ наведена на рис. 8.

Аналіз механічних властивостей евтектикомістких матеріалів з легуючими добавками нікелю показує, що при невеликому вмісті його атомів в евтектиці пластичність матеріалів підвищується (табл. 3, п. 1 та 3), а при використанні нікелевої евтектики для заповнення капілярів залізної матриці – стрімко зменшується (табл. 3, п. 4-9).

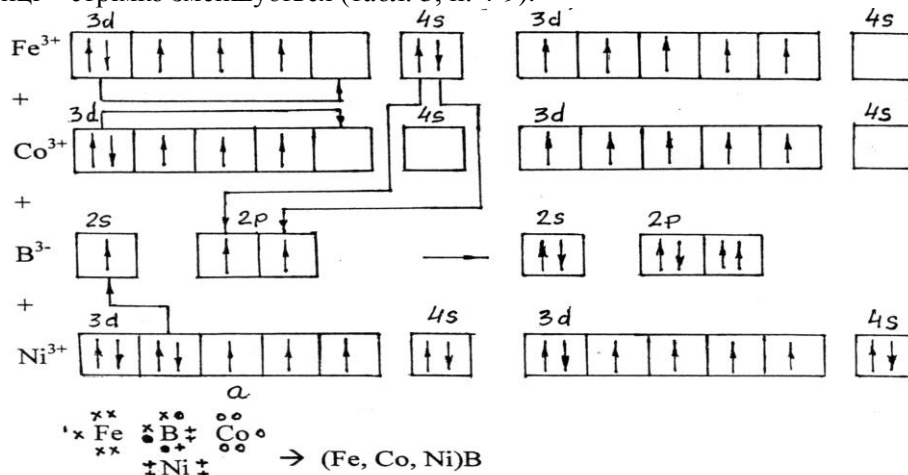


Рис. 8. Валентний зв'язок компонентів у з'єднанні $(\text{Fe, Co, Ni})\text{B}$: а) у вигляді квантових комірок; б) у вигляді електронної конфігурації

Таблиця 3

Механічні властивості евтектикомістких матеріалів з легуючими добавками Ni, Co та інших компонентів

№ п/п	Склад матеріалів	σ_b , МПа	δ , %	HRC евтектики
1	Fe-(Fe-3% Ni-4% B)	260-270	9-11	21-23
2	Fe-(Ni-4% B)	400-410	1-2	-
3	Fe-[Fe-10% НБ2(нікельбора)]	300-330	10-16	-
4	Fe-(Ni-15% Co-4% B)	500-580	1,3-1,7	12-15
5	Fe-(Ni-30% Co-4% B)	430-500	0,4-0,8	18-20
6	Fe-(Ni-7% Nb-4% B)	420-480	0,7-1,0	20-25
7	Fe-(Ni-1% ZrB ₂ -4% B)	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% B)	500-560	0,8-1,3	26-31

Третю групу легуючих компонентів складають Cr (d^5s^1), Mo (d^5s^1) і W (d^4s^2). У цій групі найближчим до заліза металом є хром. Число його валентних електронів відповідає енергостабільній d^5 -конфігурації атомів заліза, а його бориди Cr_2B , CrB та CrB_2 за своєю структурою подібні до боридів заліза. Хімічний зв'язок компонентів в останнього із них також узгоджується з правилом Юм-Розері $e/a = 3$.

Не менш близькими за електронною структурою до заліза металами є молібден та вольфрам [6], які, як і залізо, можуть утворювати енергетично стабільні d^5 (ds^5) - конфігурації валентних електронів, а один валентний електрон, що залишився, вони можуть віддати бору для підвищення стабільності sp^3 -конфігурації його атома.

При взаємодії, наприклад молібдену, із залізом та бором атоми бору набувають конфігурацію інертного газу, а атоми заліза та молібдену – енергостабільні d^5 -конфігурації. Молібден

з'єднується з бором шляхом обмінного механізму валентного зв'язку (рис. 9). Конфігурація валентних електронів при утворенні боридного з'єднання (Fe, Mo)В наведена на рис. 9.

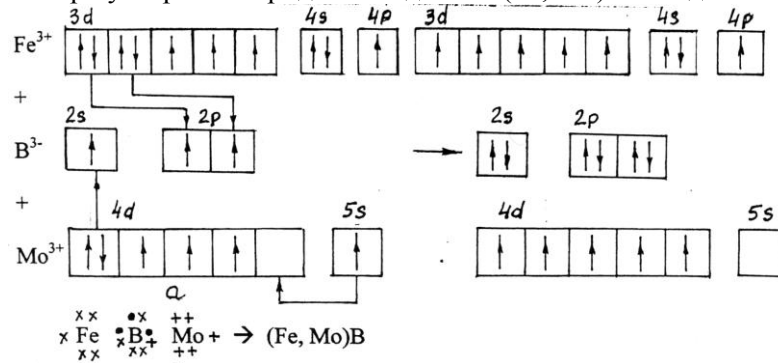


Рис. 9. Валентний зв'язок компонентів в боридному з'єднанні (Fe, Mo)В:
а) у вигляді квантових комірок; б) у вигляді електронної конфігурації

На рис. 10 наведені дериватограми (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) спікання евтектикоміського матеріалу системи Fe-(Fe-4% Nb1-6% Mo2-4% В), в якому як легуючі добавки застосовувалися феросплави Nb1 і Mo2. При спіканні даного матеріалу, порівняно із матеріалом базової системи Fe-(Fe-4% В), на кривій ентальпії (ДТА) з'явилися два нові екзотермічні виступи. Перший з них характеризує протікання режиму утворення (при температурі T=1483-1503 К) складного бориду (Fe, Nb)В, а другий (при T=1573-1623 К) відображає утворення потрійного бориду (Fe, Nb, Mo)В. Аналогічно встановлено режим утворення бориду (Fe, W)В з екстремумом на кривій ентальпії при T=1533 К.

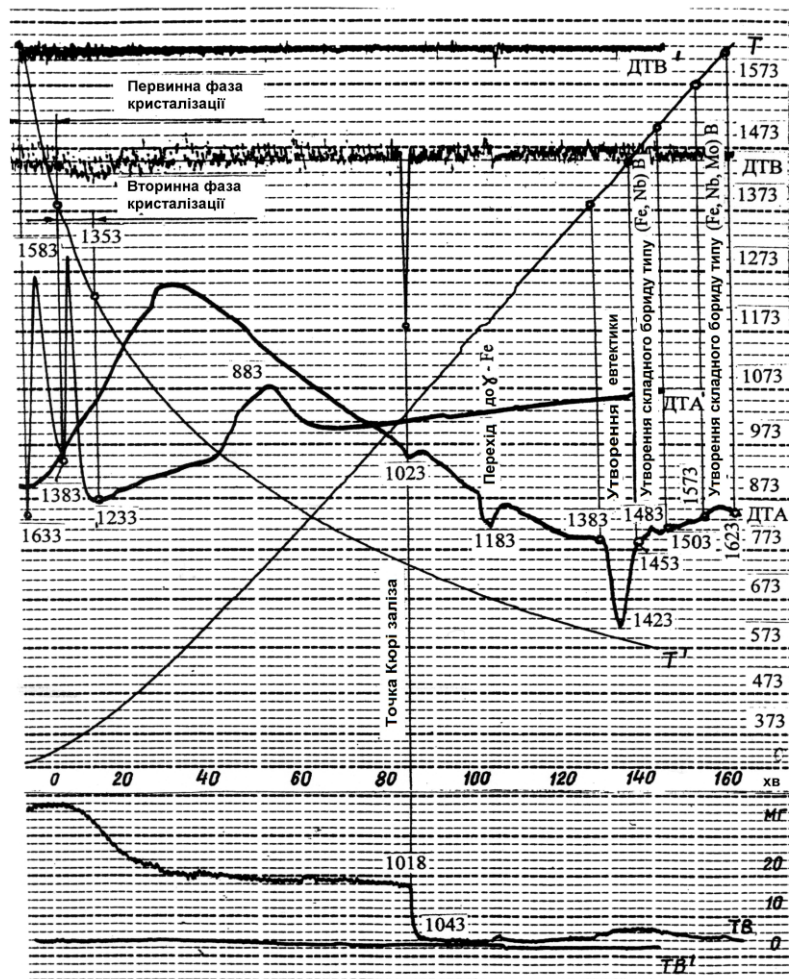


Рис. 10. Дериваторами (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) евтектикоміського композиційного матеріалу системи Fe-(Fe-4% Nb1-6% Mo2-4% В)

Легуючі добавки хрому, наприклад, в системі Fe-(Fe-5% CrB₂) значно підвищують міцність і твердість евтектики без зменшення пластичних властивостей матеріалу (табл. 4, п.1), тоді як молібден та вольфрам підвищують тільки міцність та твердість евтектикомістких матеріалів, а їх пластичність різко знижується (табл. 4, п.2-6).

Значне підвищення механічних властивостей досягається при виготовленні сталевих матриць та брикетів шихти евтектичного сплаву із сталних безвуглецевих порошоків типу Fe-Cr, Fe-Mo і Fe-W (табл. 4, п.7-12). Експериментально встановлено, що найвища міцність композиції досягається, коли матриця виготовлена із порошку Fe-W, а брикет шихти евтектичного сплаву – із порошоків Fe-Mo та B (табл. 4, п.11) [7, 8].

Таблиця 4

Механічні властивості евтектикомістких матеріалів з легуючими добавками Cr, Mo та W

№ п/п	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 (фероборал)]	410-420	0,5-0,7	-

На рис. 11-13 наведені графіки розподілу елементів в евтектикомістких матеріалах з легуючими добавками молібдену, ніобію та вольфраму із показом мікроструктури характерних ділянок даних матеріалів (евтектики з повздовжніми та поперечними перетинами, утворення ділянок боридних зон, пограничних зон між зернами матриці і капілярними об'ємами, заповненими евтектикою і т.п.).

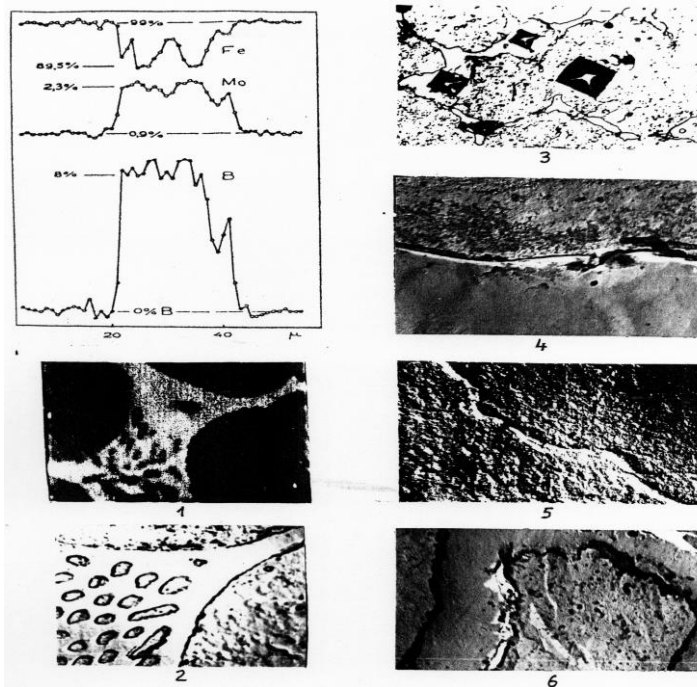


Рис. 11. Графік розподілу елементів в композиційному матеріалі Fe-(Fe-3,5% Mo-4% B) і його мікроструктура: 1) в поглинених електронах ($\times 1000$); 2), 4)-6) в електронному випромінюванні ($\times 13300$); 3) в світлових променях ($\times 500$)

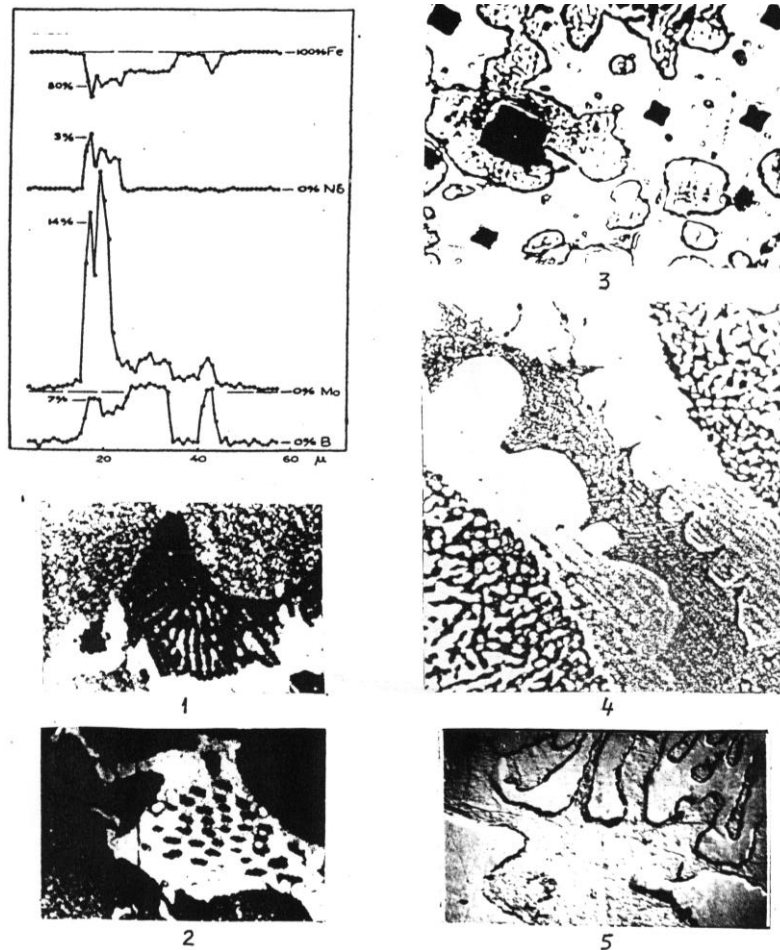


Рис. 12. Графік розподілу елементів в композиційному матеріалі Fe-(Fe-1,5% Nb-4,5% Mo-4% B) і його мікроструктура: 1), 2) в поглинених електронах ($\times 1000$); 3), 4) в світлових променях ($\times 500$); 5) в електронному випромінюванні ($\times 13300$)

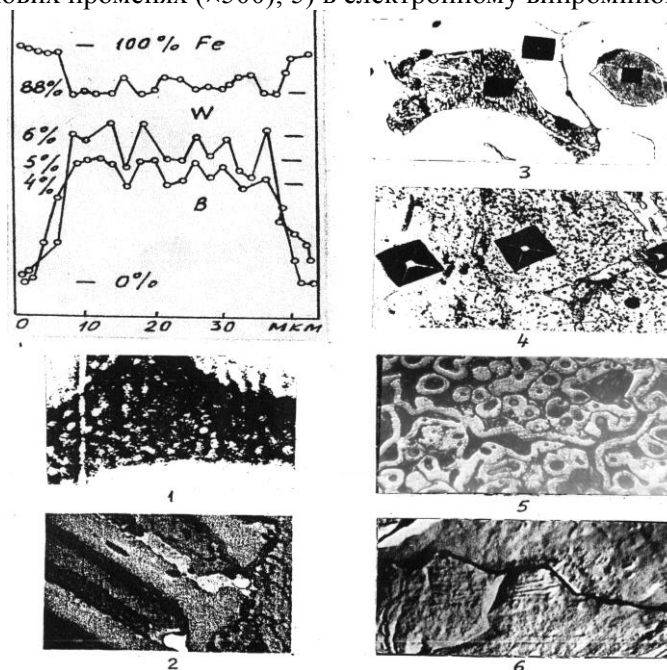


Рис. 13. Графік розподілу елементів в композиційному матеріалі Fe-(Fe-8% W-4% B) і його мікроструктура: 1) в поглинених електронах ($\times 1000$); 2), 6) в електронному випромінюванні ($\times 13300$); 3)-5) в світлових променях: 3($\times 200$), 4($\times 500$), 5($\times 150$)

До четвертої групи легуючих компонентів відносяться V(d^3s^2), Nb(d^4s^1) і Ta (d^3s^2). У цих металів число валентних електронів відповідає енергетично стабільній d^5 (ds^5)- конфігурації. Але у них немає зайвих електронів для підвищення стабільності sp^3 -конфігурації валентних електронів бору. У складних боридих $(Fe, Me)_2B$ і $(Fe, Me)B$ вони можуть частково заміщати залізо за допомогою донорно-акцепторного механізму (рис. 14). При взаємодії, наприклад ніобію, із залізом та бором атоми бору набувають конфігурацію інертного газу, а атоми заліза та ніобію – енергостабільні d^5 - конфігурації. Конфігурація валентних електронів при утворенні боридного з'єднання $(Fe, Nb)B$ (рис.14).

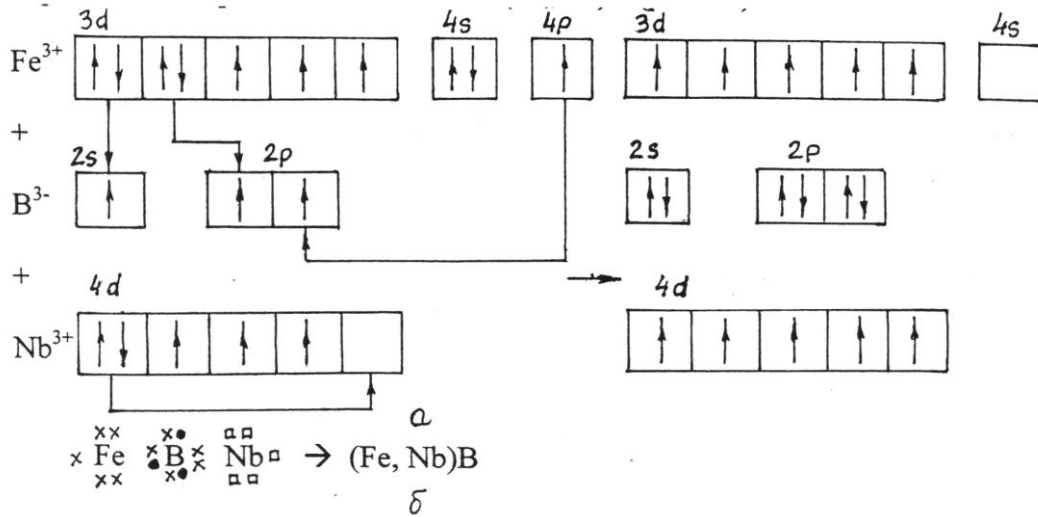


Рис. 14 Валентний зв'язок компонентів у боридному з'єднанні $(Fe, Nb)B$: а) у вигляді квантових комірок; б) у вигляді електронної конфігурації

У разі вибіркового легування залізоборидних сполук одночасно молібденом і ніобієм, атоми заліза і бору набувають конфігурацію інертного газу, а атоми молібдену і ніобію – стабільні d^5 - конфігурації. При цьому ніобій з'єднується із залізом за допомогою донорно-акцепторного механізму валентного зв'язку, в якому залізо є донором, а ніобій акцептором (рис. 15). Конфігурація валентних електронів при утворенні боридної сполуки $(Fe, Mo, Nb)B$ (рис. 15).

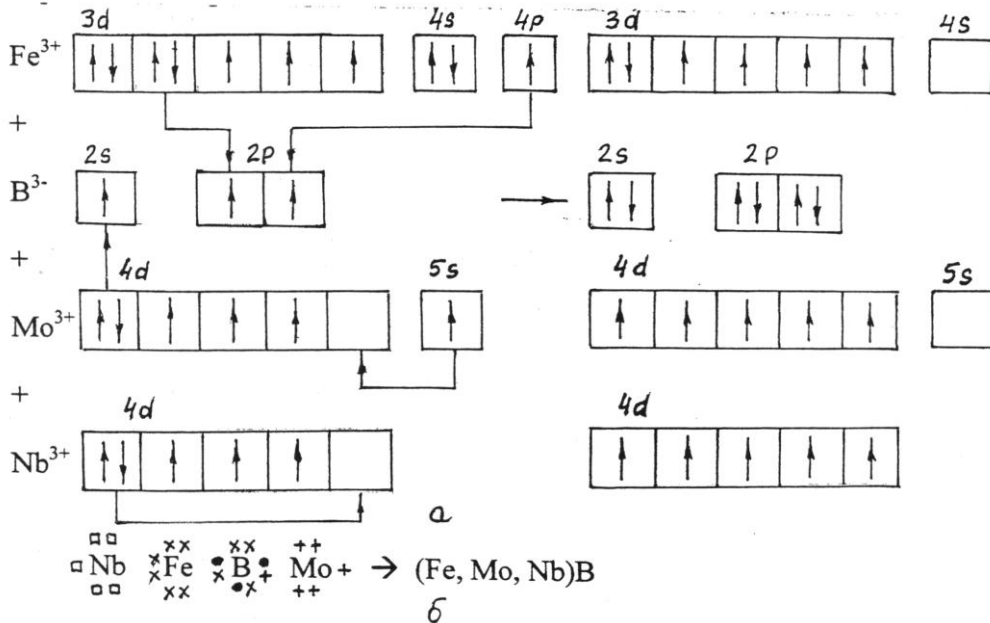


Рис. 15. Валентний зв'язок компонентів у боридному з'єднанні $(Fe, Mo, Nb)B$: а) у вигляді квантових комірок; б) у вигляді електронної конфігурації

Завдяки можливості утворення боридів $(Fe, Me)_2B$ і $(Fe, Me)B$ із добавками більш тугоплавких компонентів, ніж залізо, наприклад ніобію і молібдену, досягається значне підвищення термомеханічної стійкості композиційних матеріалів (рис. 16).

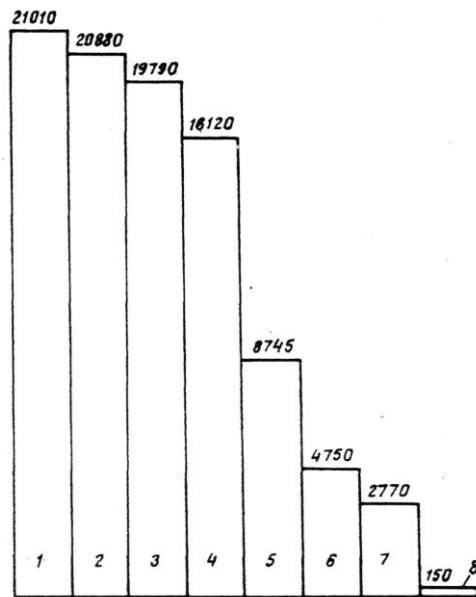


Рис. 16. Діаграма властивостей термомеханічної стійкості евтектикомістких матеріалів порівняно зі сталлю та сірим чавуном (кількість циклів до руйнування при $T=973\text{ K}$): 1) Fe-(Fe-2% Nb-4% Mo-4% B); 2) Fe-(Fe-6% Mo-4% B); 3) Fe-(Fe-2% Nb-4% B); 4) Fe-(Fe-5% ВД2-5% ХрБ2-5% НБ1-5% Мо2-4% В); 5) Сталь 3 (прокат); 6) Fe-(Fe-30% Ba1); 7) Fe-(Fe-4% В); 8) сірий чавун

Примітка: У п.п. 4 і 6 як легиючі добавки застосовувалися феросплави ванадію, хрому, ніобію, молібдену і замість бору порошок ферроборалу Ba1, подрібнений по величині до величини частинок залізного порошку.

На рис. 17 наведені дериватограми (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) спікання евтектикомісткого матеріалу системи Fe-(Fe-2% ВД2-2% НБ1-3% ХрБ2-3% Мо2-4% В), в якому ванадій, ніобій, хром і молібден застосовувалися у складах порошоків феросплавів. В процесі спікання даного матеріалу на кривій ентальпії (ДТА) відбувається три екзотермічні реакції (з виділенням тепла) із екстремумами виступів при температурах 1413 К, 1503 К і 1563 К. Перший екстремум виявляється безпосередньо в процесі утворення складного бориду типу $(\text{Fe, Me})_2\text{B}$, в який за даними мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 18) входять хром (до 0,15%) і ванадій (до 1%).

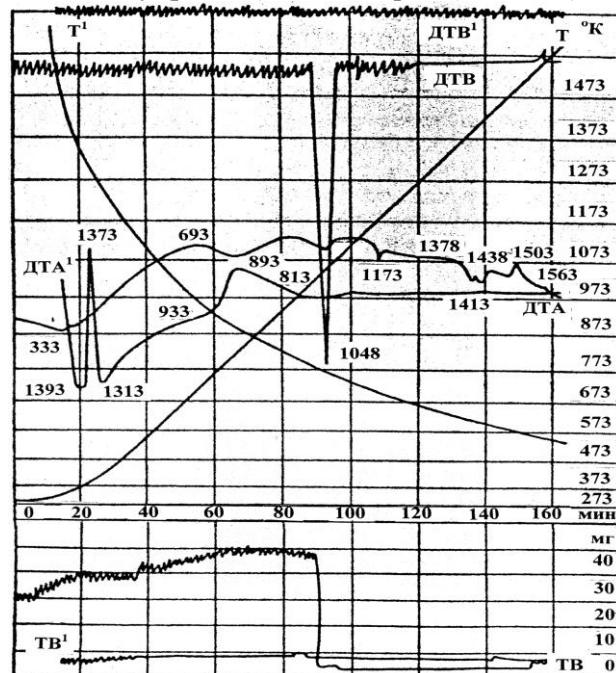


Рис. 17. Дериватограми (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) спікання композиційного матеріалу системи Fe-(Fe-2% ВД2-2% НБ1-3% ХрБ2-3% Мо2-4% В)

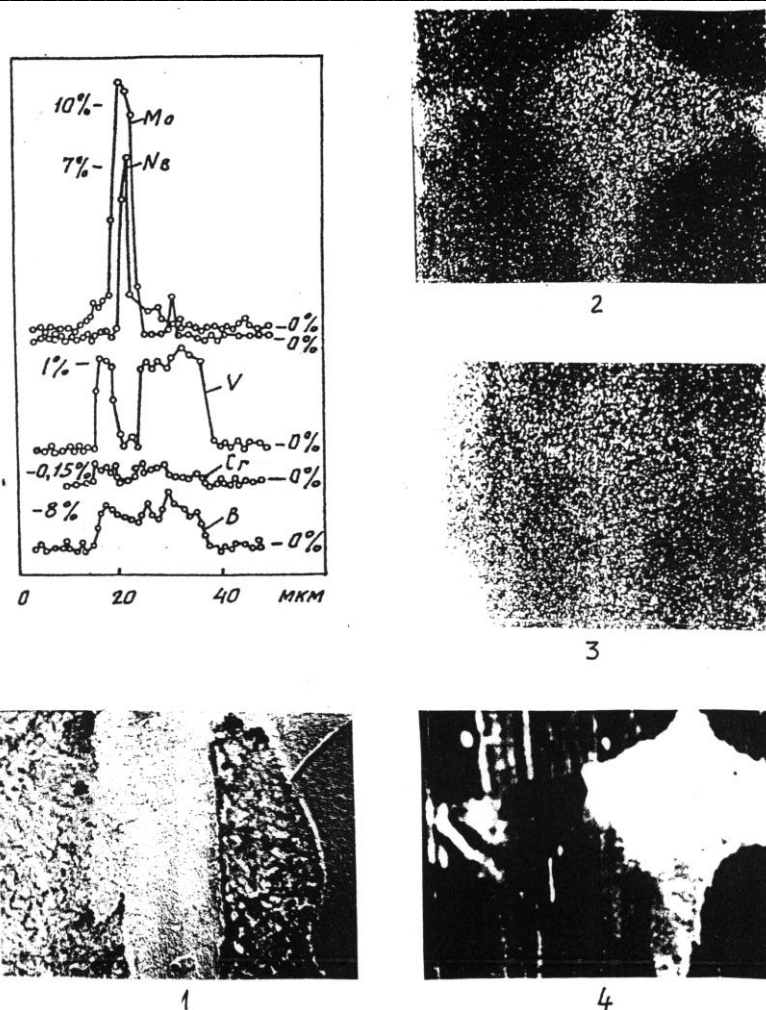


Рис. 18. Графік розподілу елементів у композиційному матеріалі Fe-(Fe-2% V-2% Nb-3% Cr-2% Mo-4% B) і його мікроструктура: 1) в електронному збільшенні ($\times 13300$); 2) V, 3) Cr – в рентгенівському випромінюванні; 4) в поглинених електронах ($\times 1000$)

Другий і третій екстремуми показують, що відбулося часткове перетворення складного бориду $(Fe, Me)_2B$ у $(Fe, Me)V$, до складу якого спочатку при температурі $T=1503$ К входить ніобій (до 7%), а потім при $T=1563$ К – молібден (до 10%). Експериментально встановлено, що температура перетворення боридних сполук залежить від тугоплавкості легуючих компонентів. За даним критерієм в процесі перетворення евтектики вони розташовуються у послідовності, властивій їх природній тугоплавкості: Cr \rightarrow V \rightarrow Nb \rightarrow Mo, але плавляться в рідкій фазі евтектики при більш низькій температурі (табл. 1).

Аналогічні результати одержані при спіканні евтектикомістких матеріалів системи Fe-(Fe -1,5% Nb-4,5% Mo-4% V) (рис. 19) і системи Сталь (Fe-6% Mo)-(Fe-2% Nb-4% Mo-4% V) (рис. 20), в яких застосовувалися легуючі добавки із електролітичних порошоків ніобію і молібдену.

Термодинамічний аналіз композиційного матеріалу, наведеного на рис. 19, проводили шляхом повторного нагріву раніше спеченого зразка до температури рідкофазного стану. Як видно із дериватограми ентальпії (ДТА) плавлення боридної фази $(Fe, Me)_2B$ відбувається при 1613 К, а боридної фази $(Fe, Me)V$ – при 1713 К, тобто всього на 100 К менше температури плавлення залізного каркасу даної композиції (1812 К).

Атоми бору набувають конфігурацію інертного газу, а атоми заліза і ніобію – енергостабільні d^5 - конфігурації. Ніобій з'єднується з бором за допомогою донорно-акцепторного механізму валентного зв'язку, в якому донором є залізо.

Мікроструктура деяких евтектикомістких матеріалів з характерними ділянками евтектичних сплавів наведена на рис. 21. На одній із них (п.8) виявлена границя переходу боридної сполуки $(Fe, Ta)_2B$ у $(Fe, Ta)V$, яка показує фронтально-зонний характер перетворення і, тим

самим, відрізняється від композицій з легуючими добавками хрому, молібдену, вольфраму, ванадію і ніобію (п.3-7) по формуванню структурної схеми складного бориду $(Fe, Me)_2B$ і $(Fe, Me)B$.

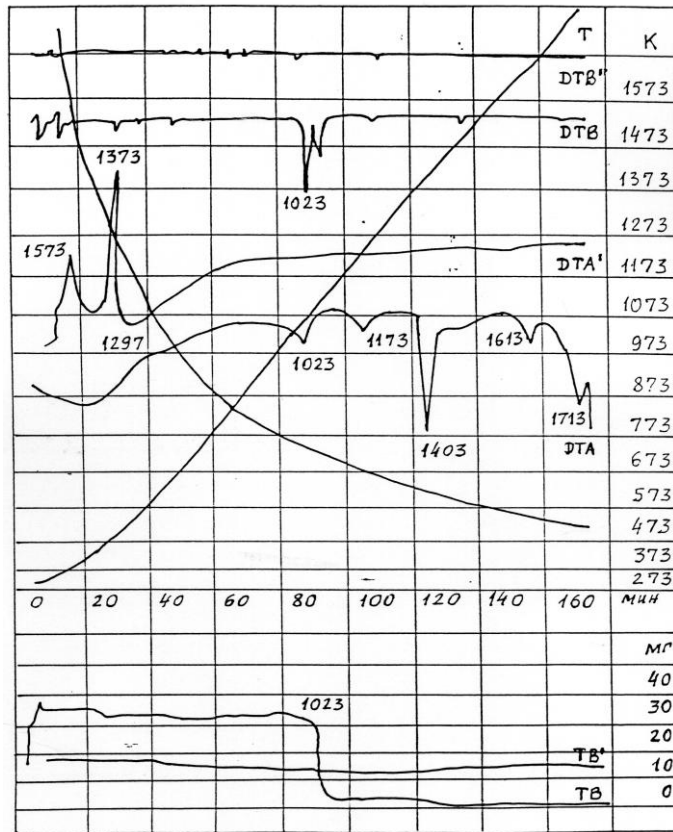


Рис. 19. Дериваторами (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) евтектикомісткого матеріалу системи Fe-(Fe-1,5% Nb-4,5% Mo-4% V) повторно нагрітого після спікання до температури рідкофазного стану, при якому борид $(Fe, Me)_2B$ плавиться при $T=1613$ К, а борид $(Fe, Me)B$ – при $T=1713$ К

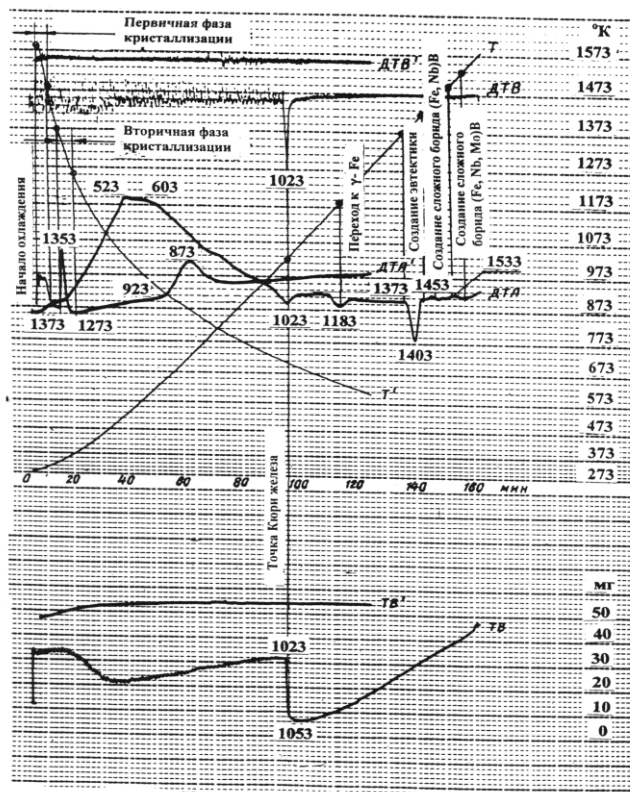


Рис. 20. Дериваторами (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) евтектикомісткого матеріалу системи Сталь (Fe-6% Mo)-(Fe-2% Nb-4% Mo-4% V)

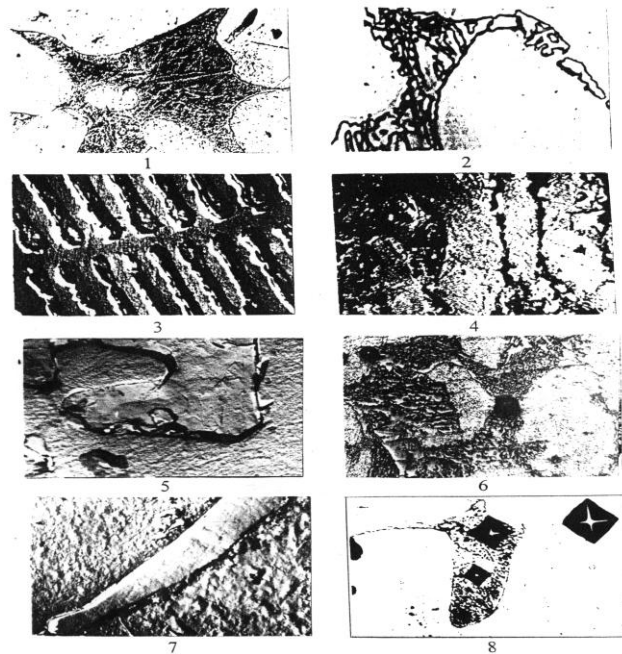


Рис. 21. Мікроструктура евтектикомістких матеріалів на основі системи Fe-(Fe-B):
 1) Fe-(Co-30% Ni-4% B); 2) Fe-(Ni-12% TiCrB₂); 3) Fe-(Fe-6% CrB₂); 4) Fe-(Fe-9% Mo₂B₅);
 5) Fe-(Fe-14% W₂B₅); 6) Fe-(Fe-6% VB₂); 7) Fe-(Fe-10% NbB₂); 8) Fe-(Fe-9% TaB₂).
 Збільшення: ×500(1-2,6,8); ×13300(3-5,7)

Механічні властивості деяких евтектикомістких матеріалів з легуючими добавками ванадію, ніобію і танталу наведені у табл. 5. Для зручності порівняння розподілу елементів в боридних сполуках різних композицій додатково, до представлених графіків, наведена таблиця 6.

Таким чином, експериментально підтверджена ефективність застосування легуючих компонентів V, Nb і Ta для підвищення механічних і теплофізичних властивостей евтектикомістких матеріалів на основі заліза, а також доцільність застосування донорно-акцепторного механізму для перетворення боридних сполук.

Таблиця 5

Механічні властивості евтектикомістких матеріалів з легуючими добавками V, Nb і Ta

№ п/п	Склад матеріалів	σ_b , МПа	δ ,%	HRC евтектики
1	Fe-(Fe-4% ВД2-4% В)	260-300	8-10	
2	Fe-(Fe-1,5% V-4% В)	230-270	8-11	
3	Fe-(Fe-6% VB ₂)	230-240	8-9	
4	Fe-(Fe-2% Nb-4% В)	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% Нб1-5% Мо2-4% В)	450-500	1-2	
8	Сталь (Fe-6% Мо)-(Fe-2% Nb-4% В)	520-530	0,8	
9	Fe-(Fe-9% TaB ₂)	420-470	3-4	70

Таблиця 6

Елементний склад евтектикомістких матеріалів на основі системи Fe-(Fe-B)

№ п/п	Склад матеріалів	Розподіл легуючих компонентів								
		Fe	B	Co	Ni	V	Nb	Cr	Mo	W
1	Fe-(Fe-4% B)									
a-	зерно	100								
б-	світла фаза	96,2	3,8							
в-	темна фаза	99,6	0,4							
2.	Fe-(Co-30% Ni-4% B)									
a-	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)									
a-	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)									
a-	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% B)									
a-	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)									
a-	зерно	100	-							-
б-	світла фаза	91,1	4,0							4,9
в-	темна фаза	88,1	5,0							6,9
7.	Fe-(Ni-12% TiCrB ₂)									
a-	зерно	80,0			19,2			0,8		
б-	світла фаза	83,9	7,2		5,9			2,8		
в-	темна фаза	74,4	11,4		12,4			1,8		
8.	(Fe-15% ПХ18Н9Т)-(Fe-1,5% Nb-3% Мо-4% B)									
a-	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	

Висновки. Таким чином, нами підтверджена можливість створення евтектикомістких матеріалів на основі заліза та бору і на основі системи Fe-(Fe, Me - B) встановлена можливість впорядкованого формування в її евтектичній фазі відразу двох боридних сполук: (Fe, Me)₂B та (Fe, Me)B. Вивчено можливі способи такого впорядкування та розкриті механізми валентного зв'язку між компонентами цих з'єднань шляхом вивчення трьох механізмів хімічного зв'язку між компонентами залізоридних з'єднань: обмінного, донорно-акцепторного та ліквідного. В результаті, легуючі компоненти за сукупним характером взаємодії із залізом та бором розділені на вісім груп. Вивчено основні фактори заміщення атомів заліза і бору у складних боридних легуючими компонентами I-IV груп, а також ступінь впливу кожного з них на енергетичну стабільність комплексоутворення з урахуванням періодичності зміни властивостей елементів у періодичній таблиці Д.І.Менделєєва і, на цій основі, встановлена закономірність взаємодії легуючих компонентів із залізом і бором, залежно від числа їх валентних електронів, ефективного заряду атомів та інших факторів.

1. Черниенко В.В., Заболотный О.В., Граменицкий В.А., Тигарев В.М., Шевцов С.М. Создание титаносодержащих композиционных материалов // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. Сборник научных трудов ДонНТУ. – Донецк: ДонНТУ, 2009.
2. Черниенко В.В., Заболотный О.В., Граменицкий В.А., Тигарев В.М., Шевцов С.М. Пропитывающий сплав на основе меди // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. Сборник научных трудов ДонНТУ. – Донецк: ДонНТУ, 2009.

3. Петтибоун Р.Л. Получение металлокерамических материалов железо-медь методом пропитки и свойства пропитанных изделий / Новое в порошковой металлургии.– М.: Металлургия, 1970. – С.36-61.
4. Андреев С.Н., Смирнова С.М. Строение электронных оболочек атомов. Теория химической связи. – Л.: Изд-во Ленингр. унив-та, 1974, – 70 с.
5. Черниенко В.В., Бовнегра Л.В., Шевцов С.М. Композиционные материалы на основе железа с легирующими добавками кобальта и никеля / Машиностроение и техносфера на рубеже XXI века: Сб. тр. Международн. н.-т. конф., т. 3. – Донецк, ДонГТУ, 1999. – С. 156-158.
6. Черниенко В.В., Мартюхин И.Д. Исследование влияния ниобия, молибдена и вольфрама на свойства железоборидных материалов // Порошковая металлургия. – 1980. – № 2.
7. Черниенко В.В., Машков А.К., Шевцов С.М. Получение композиционных материалов из стальных порошков / Вестник инж. академии, спецвыпуск. – Киев, 2000. – С. 620-621.
8. Чернієнко В.В., Граменицький В.А., Павлишко О.Г. Геометричні умови виникнення капілярного стрибка Лапласа / Прикладна геометр. та графіка, вип. 67.– Київ, КНУБА, 2000.– С.46-50.