

УДК 669.15-194.53

**В.В. Черниенко**, д-р техн. наук, проф.,  
**В.А. Граменицкий**, инженер,  
**В.М. Тигарев**, канд. техн. наук, доц.,  
Одес. нац. политехн. ун-т

## ПЕРЕСТРОЙКА АТОМОВ В СПЛАВАХ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА

*В.В. Черниенко, В.А. Граменицкий, В.М. Тигарев. Перебудова атомів у сплавах евтектичного складу.* Приведено відомості про умови перебудови атомів у евтектичних сплавах при утворенні композиційних матеріалів на основі “залізо — бор”. Встановлено чинники впливу атомів легуючих компонентів ванадію, хрому, ніобію та молибдену на атоми заліза і бору, при яких відбувається їх розпізнавання і об’єднання в складні хімічні сполуки.

*Ключові слова:* евтектичні сплави, композиційні матеріали, хімічні сполуки.

*В.В. Черниенко, В.А. Граменицкий, В.М. Тигарев. Перестройка атомов в сплавах эвтектического состава.* Приведены сведения об условиях перестройки атомов в эвтектических сплавах при создании композиционных материалов на основе системы “железо — бор”. Установлены факторы влияния атомов легирующих компонентов ванадия, хрома, ниобия и молибдена на атомы железа и бора, при которых происходит их перестройки и объединения в сложные химические соединения.

*Ключевые слова:* эвтектические сплавы, композиционные материалы, химические соединения.

*V.V. Chernienko, V.A. Gramenitskiy, V.M. Tiharev. Rearrangement of atoms in the alloys of eutectic composition.* Data on the conditions of restructuring of the atoms in eutectic alloys in creating composite materials based on “iron — boron” system are adduced. The factors of influence of the atoms in the alloying components of vanadium, chromium, niobium and molybdenum on iron and boron atoms are determined, which specify their rearrangements and combining into complex chemical compounds.

*Keywords:* eutectic alloys, composite materials, chemical compounds.

Композиционные материалы различных типов, в том числе эвтектикосодержащих широко применяются в промышленном производстве. Одним из важных примеров создания композиционных материалов являются эвтектикосодержащие композиционные материалы на основе системы “Fe — (Fe, Me–B)”. При изучении диаграмм состояния сплавов железо-углерод, железо-бор и др. особое внимание привлекают участки образования эвтектических фаз [1]. Повышенный интерес к эвтектической фазе вызывается тем, что ее образование протекает при определенном количественном составе взаимодействующих компонентов и при температуре ниже их температуры плавления.

Оба эти фактора указывают на то, что при образовании эвтектик происходит перестройка атомов, хотя ни механизм, ни свойства протекающих физико-химических процессов не раскрыты и, следовательно, выяснение их сущности остается актуальным.

Проведенные исследования перестройки атомов (см. таблицу) показывают, что, возникающие при этом явления и свойства можно выяснить в процессе создания композиционных материалов системы “Fe — (Fe, Me–B)” [2, 3].

Дериватограммы (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) эвтектикосодержащих композиционных материалов на основе данной системы, в которых при образовании эвтектических фаз участвуют атомы железа, бора, ванадия, хрома, никеля, титана, ниобия и молибдена, приведены рисунках 1 и 2. Образование эвтектической фазы “ $\gamma$  — Fe+(Fe, Me)<sub>2</sub>B” происходит по эндотермической реакции в интервале температур от 1373...1423 К с экстремумом при T=1403 К. Затем в процессе дальнейшего жидко-фазного спекания материала происходит преобразование боридной составляющей эвтектики. По экзотермической реакции при температуре T=1453 К образуется борид (Fe, Nb)B, а при T=1533 К — борид (Fe, Nb, Mo)B. Аналогичные результаты получены при спекании системы, содержащей ванадий и хром (см. рисунок 2).

## Перестройка атомов

Валентное состояние	Число валентных электронов легирующих компонентов, которое должно соответствовать $d^5$ - и $sp^3$ -конфигурациям железа или бора. Количество свободных орбиталей для заселения валентных электронов. У атома бора пять свободных орбиталей. После их заселения легирующие компоненты приобретают $d^5$ -конфигурацию.
Энергетическое состояние	Величина эффективного заряда атомов, которая задается согласно номеру элемента и электронного потенциала орбиталей его валентных электронов. У ниобия и молибдена потенциалы выше, чем у вольфрама. Величина электронного потенциала в силовом поле (рис. 4).
Состояние постоянства	Согласно правилу Юм-Розери для железоборидных соединений $e\lambda a=3$ . Согласно валентной связи.
Структурное состояние	Согласно кристаллическому соответствию в $\alpha$ -Fe и $\gamma$ -Fe. Согласно конкретным условиям сформированного сплава. Оценка производится по кривым Т, ТВ, ДТВ и ДТА (рисунки 1 и 2).

В этих системах перестройка атомов железа и бора с атомами легирующих компонентов происходит при различных температурах, т.е. зависит от их тугоплавкости.

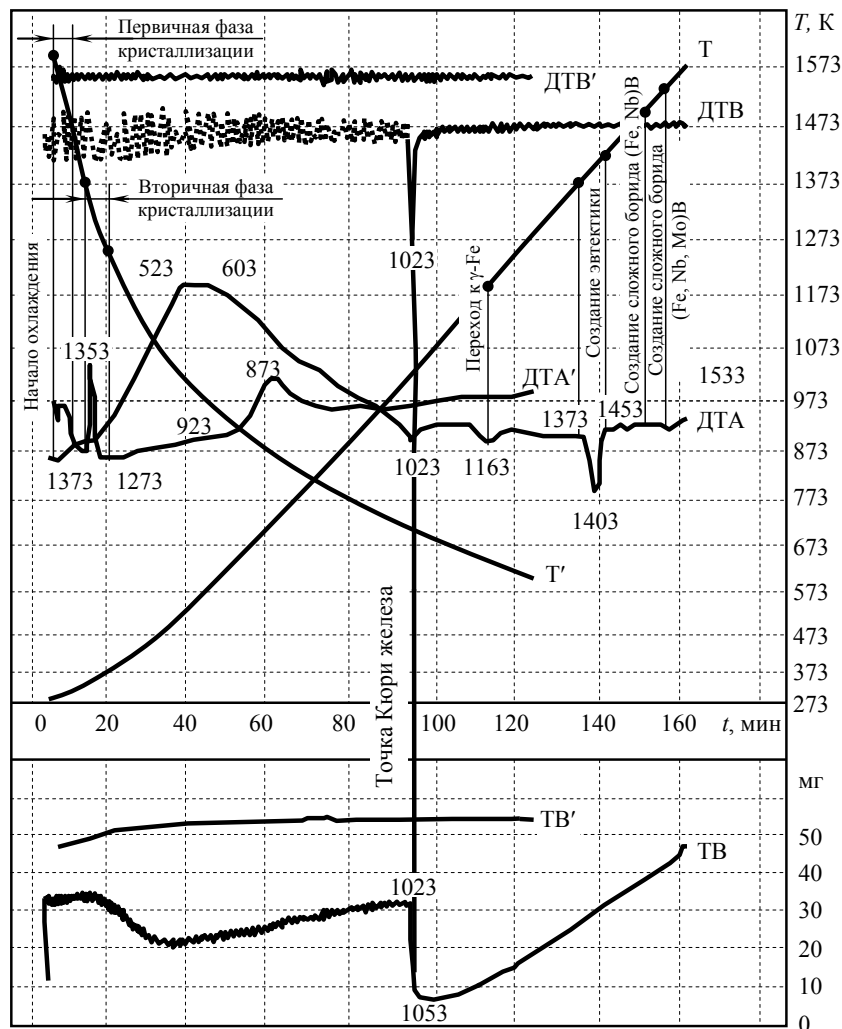


Рис. 1. Дериватограммы (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) эвтектикосодеждающего материала системы  
"Сталь — (Fe-6%, Mo) — (Fe-2%, Nb-4%, Mo-4%, B)"

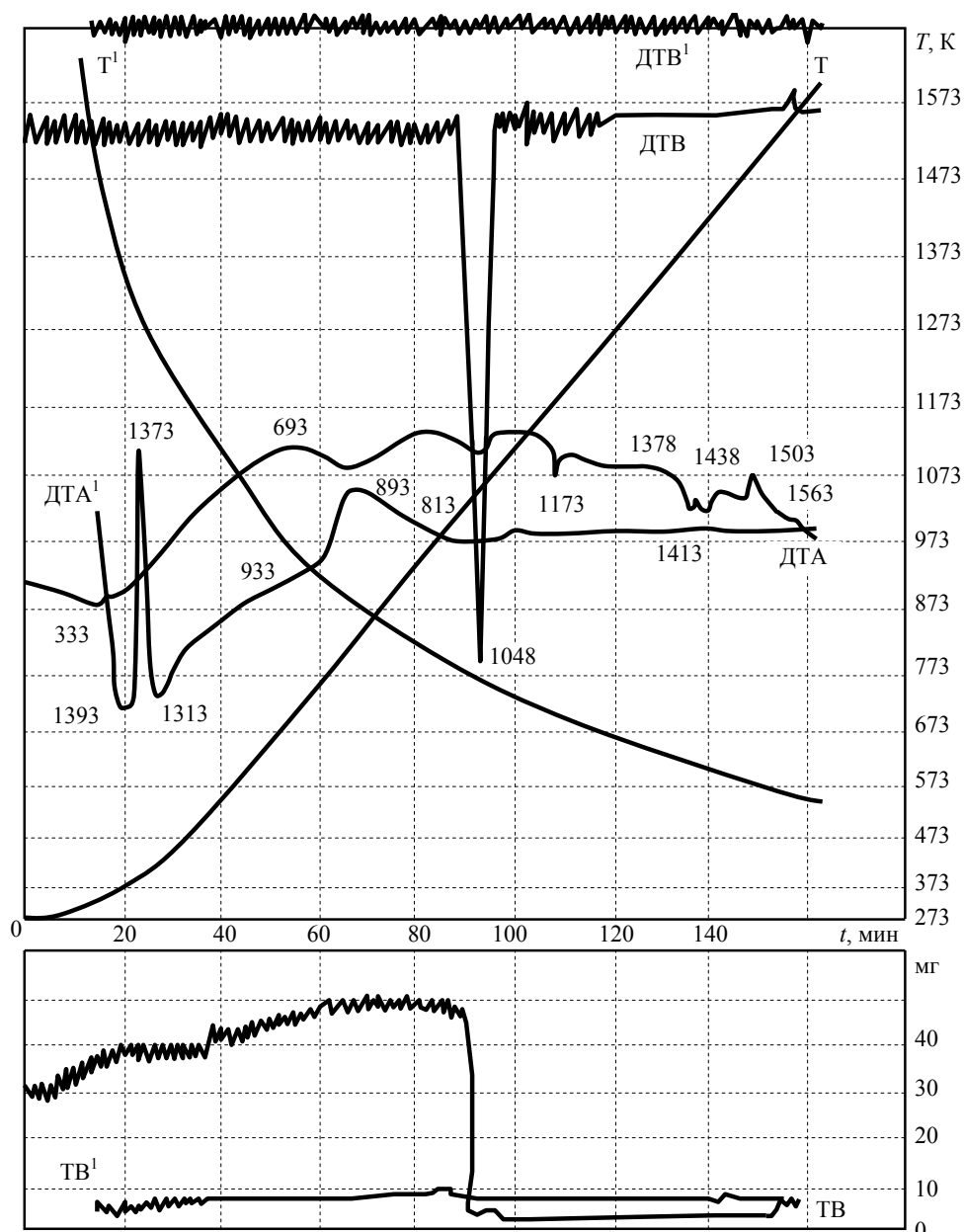


Рис. 2. Дериватограммы ( $T$ ,  $ТВ$ ,  $ДТВ$ ,  $ДТА$ ) спекания композиционного материала системы “ $Fe - (Fe-2\%, ВД2-2\%, Nb1-3\%, ХрБ2-3\%, Мо2-4\%, В)$ ”

Согласно графику распределения компонентов и анализа их микроструктуры установлено, что хром входит в состав борида  $(Fe, Me)_2B$ , а никель, ниобий и молибден (рис. 3) в борид  $(Fe, Me)B$ . При этом борид  $(Fe, Me)B$ , согласно условиям борирования, образуется на основе кристаллов  $(Fe, Me)_2B$ .

Это подтверждается тем, что при охлаждении композиционного материала (см. кривую энтальпии  $ДТА$ ) происходит образование двух кристаллических фаз. При  $T=1573$  К образуется первичная (более тугоплавкая) фаза кристаллизации, а при  $T=1353$  К вторичная фаза.

Кроме того, установлено, что титан не входит в составы боридных соединений. Его атомы выделяются и группируются в виде отдельных сфероподобных включений в самостоятельную фазу (см. рисунок 3).

Существуют два уровня энергии: со слабым и сильным полями. При слабом поле энергия отталкивания электронов больше, чем энергия расщепления  $A$ . При сильном поле энергия расщепления превышает энергию отталкивания электронов.

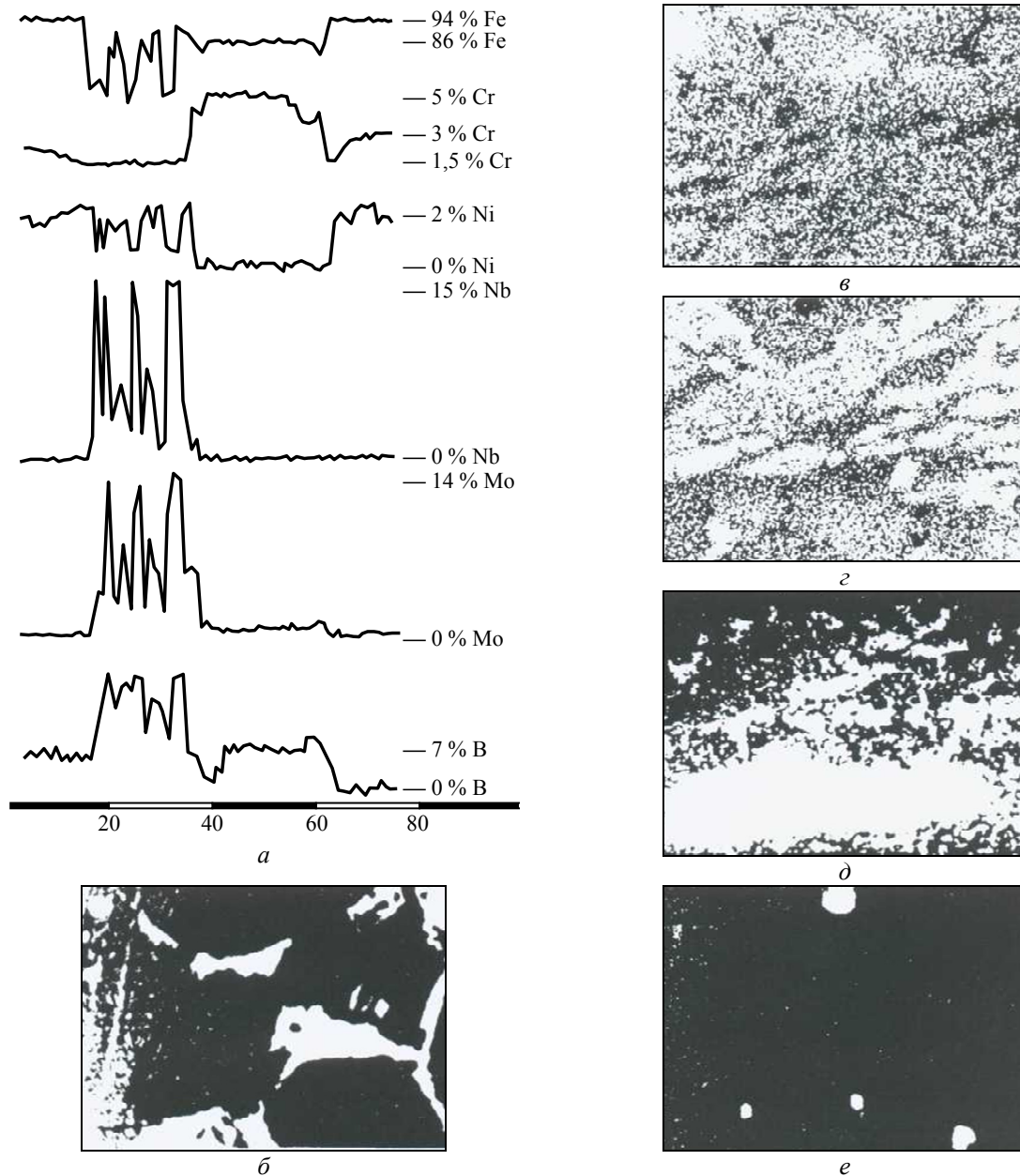


Рис. 3. Распределения элементов в композиционном материале системы “(Fe–15%, ПХ18Н9Т) — (Fe–1,5%, Nb–3%, Mo–4%, В)” (а) и микроструктура: в поглощенных электронах (б); Ni (в), Cr (г), Mo (д), Ti (е) — в рентгеновском излучении ( $\times 1000$ )

Согласно теории Х. Бете возбуждение энергии орбиталей зависит от геометрии их расположения. Орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , которые находятся ближе к центру атома, возбуждаются слабее, чем орбитали  $d_z^2$  и  $d_{z-y}^2$ , которые находятся дальше от него. Вклад энергии первых трех орбиталей в величину эффекта расщепления  $A$  составляет  $2/5\Delta$ , а четвертой и пятой орбиталей —  $3/5\Delta$ .

По мере заселения электронами  $d$ -орбиталей энергия их связи возрастает, а затем уменьшается. Заселение осуществляется сначала по одному электрону на каждую орбиталь, а затем еще по одному, начиная с ближнего к ядру, согласно правилу Хунда.

Из рис. 4 видно, что самыми эффективными легирующими компонентами при взаимодействии с железом в сильном поле орбиталей являются ниобий и молибден, а самыми слабыми титан и медь. Титан не входит в боридные соединения на основе железа, а медь входит лишь при наличии  $d^9$ -конфигурации, например, в медно-железном твердом растворе [3].

В слабом поле орбиталей, которое действует при образовании эвтектики, атомы ванадия и хрома имеют более высокий потенциал, чем железо, и частично замещают его в бориде  $(Fe, Me)_2B$ , в результате чего атомы ванадия и хрома приобретают стабильную  $d^5$ -конфигурацию, а железа и бора — конфигурацию инертного газа. Аналогичные результаты получены при создании условий перестройки атомов железа и бора атомами ниобия и молибдена в сильном поле орбиталей, в котором самый высокий потенциал имеют атомы железа.

В результате проведенного исследования проанализированы и обобщены состояния перестройки атомов в эвтектикосодержащих композиционных материалы на основе системы “Fe — (Fe, Me-B)”. Таким образом, благодаря созданным условиям перестройки атомов при образовании боридных соединений  $(Fe, V, Cr)_2B$  и  $(Fe, Nb, Mo)_2B$  выбор легирующих компонентов является оправданным, т.к. в эвтектической фазе бориды обоих типов становятся энергетически стабильными.

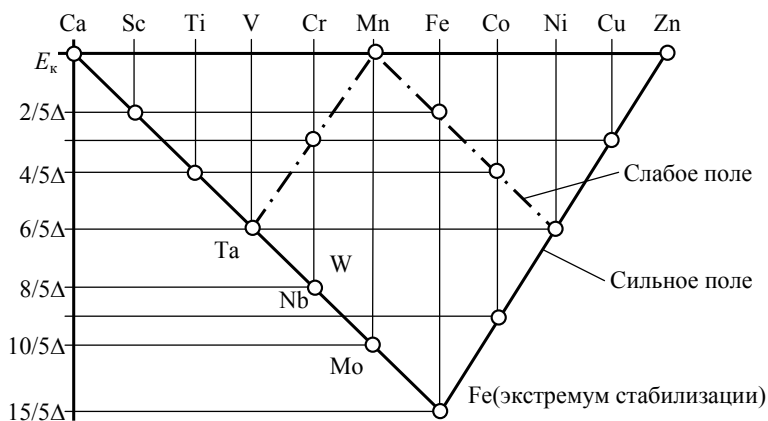


Рис. 4. График уровня энергии при действии слабых и сильных полей орбиталей четвертого периода элементов с введенными в его схему элементами пятого и шестого периодов

### Литература

1. Григорович, В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа / В.К. Григорович. — М.: Наука, 1970. — 292 с.
2. Патент 30432 Україна. Спосіб багат шарового об'ємного боридування / В.В. Чернієнко, В.А. Граменицький, О.Г. Павлишко // Бюл. — 2000 — № 6.
3. Патент 85110 Україна Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі заліза / В.В. Чернієнко, В.А. Граменицький, С.М. Шевцов, В.М. Тігарев // Бюл. — 2008 — № 24.

### References

1. Grigorovich, V.K. Elektronnoe stroenie i termodinamika splavov zheleza [Electronic structure and thermodynamics of iron alloys] / V.K. Grigorovich. — Moscow, 1970. — 292 p.
2. Patent 30432 Ukraine. A method of multilayer volumetric boriding] / V.V. Cherniienko, V.A. Hramenytskyi, O.H. Pavlyshko // Bul. — 2000 — # 6.
3. Patent 85110 Ukraine. Sposib oderzhannia kompozytsiinoho materialu na osnovi zaliza [Patent 85110 Ukraine. A method for producing an iron-based composite material] / V.V. Cherniienko, V.A. Hramenytskyi, S.M. Shevtsov, V.M. Tiharev // Bul. — 2008 — # 24.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Лисенко Т.В.

Поступила в редакцию 4 февраля 2012 г.