

# ВИЗНАЧЕННЯ ФАКТОРІВ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ МІЖ КОМПОНЕНТАМИ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЗАЛІЗОБОРИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

*У статті визначено фактори фізико-хімічного зв'язку між компонентами композиційних залізоборидних матеріалів і показано шляхи підвищення енергостабільності боридних сполук в евтектичному сплаві Fe – B*

**О.В. Заболотний**

Кандидат технічних наук, доцент  
Кафедри комп'ютерного проектування верстатів та технологій  
машинобудування  
Луцький національний технічний університет  
м. Луцьк, Україна  
Контактний тел. 8 (03322) 6-17-10  
e-mail:dekan@zabolotnyi.lutsk.ua

**В.В. Чернієнко**

Доктор технічних наук, професор  
Кафедра нарисної геометрії і комп'ютерної графіки  
Одеський національний політехнічний університет  
м. Одеса, Україна

Постійність енергетично стійкого фізико-хімічного зв'язку між компонентами залізоборидних з'єднань  $Fe_2B$  і  $FeB$  досягається при  $d^5$  і  $sp^3$ -конфігураціях валентних електронів і, відповідно до правила Юм-Розері, відношення числа енергетично стабільних валентних електронів до числа атомів  $e/a = 3$  [1-3].

Атоми бору в сполуці  $Fe_2B$  розміщені в центральних частинах граней кубічної ґратки заліза (рис. 1, а). При створенні двовалентної структури сполуки  $Fe_2B$  (рис. 1, б) конфігурація валентних електронів бору зазнає 1-шу ступінь гібридизації, внаслідок якої один з його електронів переводиться із s-орбіталі (рис. 2, а) на p-орбіталь (рис. 2, б).

Конфігурація валентних електронів при створенні ГЦК структури боридної сполуки  $Fe_2B$  (рис. 3) обумовлюється тим, що обидва атоми заліза мають  $ds^8$ -конфігурацію і при взаємодії з бором один із атомів заліза набуває  $d^5$ -конфігурацію, а інший  $d^6$ .

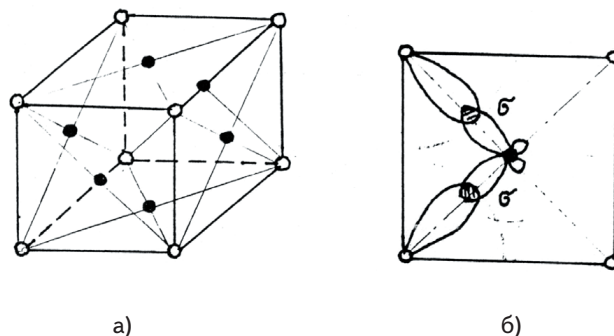


Рисунок 1. Розміщення атомів бору в кубічній ґратці і обмінні зв'язки з бором:

- а) розміщення атомів заліза і бору в ГЦК ґратці;  
б) обмінні зв'язки між атомами заліза та бору.

Позначення: о - Fe, • - B

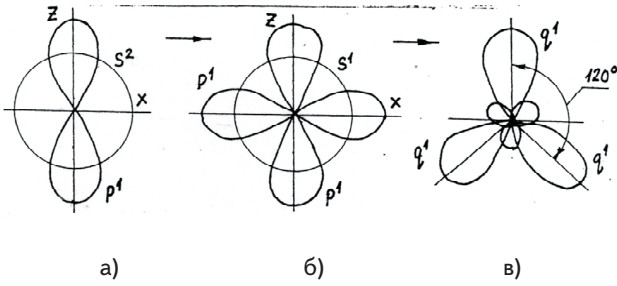


Рисунок 2. Гібридизація атомів бору

Конфігурація валентних електронів при утворенні ГЦК структури боридного з'єднання Fe<sub>2</sub>B наведена на рис.3.

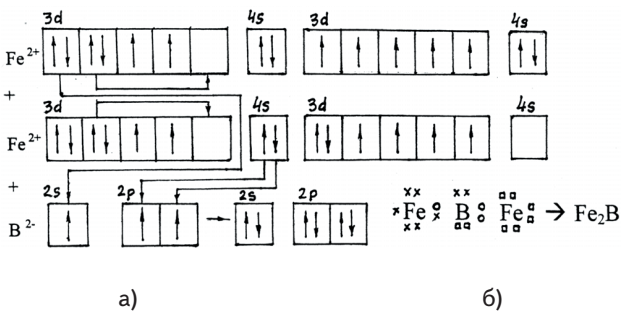


Рисунок 3. Валентний зв'язок компонентів в боридному з'єднанні Fe<sub>2</sub>B: а) у вигляді квантових комірок; б) у вигляді електронної конфігурації

Обидва атоми заліза служать донорами електронів атому бору завдяки тому, що при їх взаємодії відбувається узагальнення 2p-орбіталей бору і 4s-орбіталей заліза. Атом бору набуває конфігурацію інертного газу. Однак те, що атоми заліза мають різні конфігурації (d<sup>5</sup> і d<sup>6</sup>) призводить до розрихлення електронної структури даної сполуки. У зв'язку з цим, для підвищення енергостабільності сполуки Fe<sub>2</sub>B, виникає необхідність зміни електронних конфігурацій обох його компонентів.

Можливі два шляхи досягнення цієї мети.

Першим шляхом досягається зміна умов гібридизації атома бору для того, щоб перейти до 2-ої ступені його гібридизації (рис. 2, в), внаслідок якої електрон на s-орбіталі бору переходить в режим узгодженої взаємодії з двома іншими електронами бору на p-орбіталах і, таким чином, збільшується число валентних електронів до тривалентного стану атому у з'єднанні із залізом.

Аналогічним способом здійснюється гібридизація заліза, при якій заселення валентних електронів проводиться лише на одному із атомів заліза (до d<sup>10</sup>-конфігурації). Цей процес регулюється самою системою при переході від γ-Fe до α-Fe. При даній гібридизації один електрон заліза переходить на вільну 4p-орбіталь (рис. 4). Сполука Fe<sub>2</sub>B перетворюється у FeB, в якому залізо набуває енергостабільну d<sup>5</sup>-конфігурацію, а бор – конфігурацію інертного газу. Упаковка атомів бору в кристалічній ґратці заліза і обмінний зв'язок між їх атомами у сполуці FeB наведені на рис. 5.

Конфігурація валентних електронів при утворенні ОЦК структури боридного з'єднання FeB наведені на рис.4.

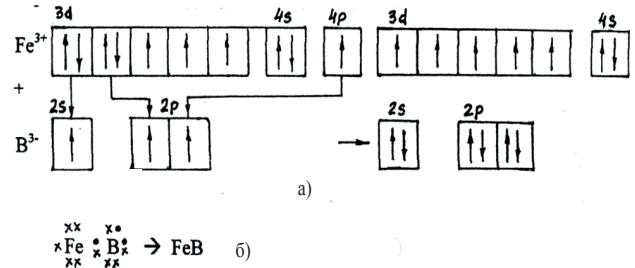


Рисунок 4. Валентний зв'язок компонентів в боридному з'єднанні FeB: а) у вигляді квантових комірок; б) у вигляді електронної конфігурації

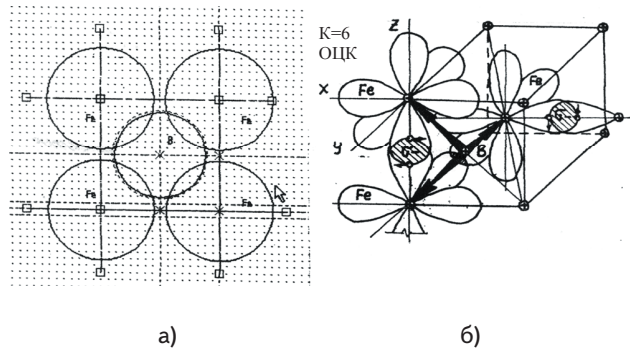


Рисунок 5. Упаковка атомів бору і обмінні зв'язки з ним атомів заліза в ОЦК ґратці: а) упаковка атомів бору і заліза в площині з індексом Міллера - 100; б) обмінні зв'язки заліза з бором в ОЦК ґратці

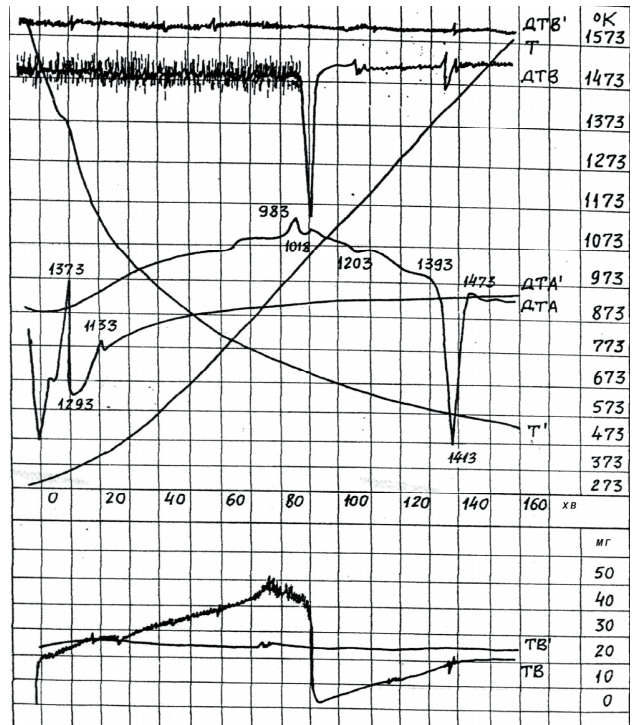


Рисунок 6. Дериватограми (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) просочуючого сплаву евтектичного складу Fe-4%B

Другий шлях підвищення енергостабільності боридних з'єднань в евтектичному сплаві Fe – В досягається способом вибіркового легування перехідними металами евтектичної фази в системі Fe – (Fe – В).

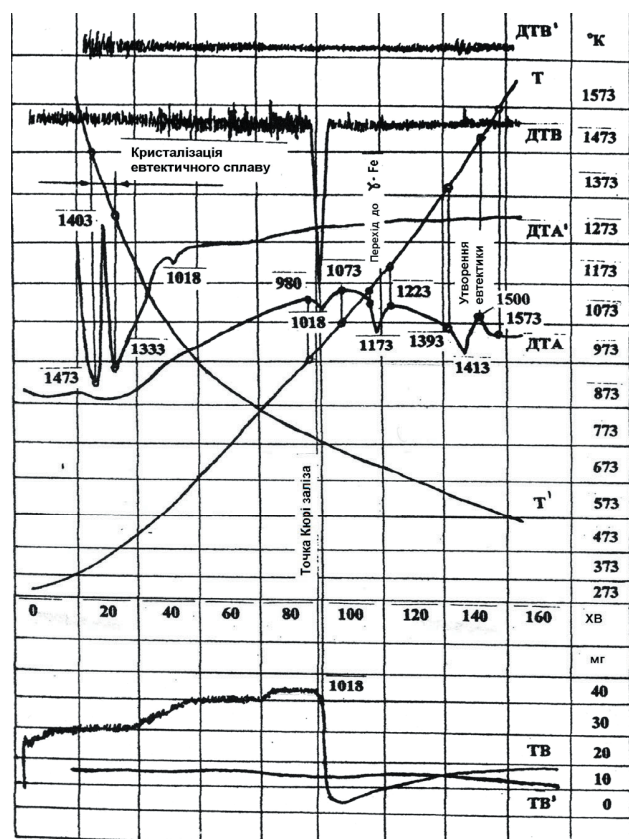


Рисунок 11. Дериватограми (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) евтектикомісткого композиційного матеріалу системи Fe – (Fe – 4%B)

Експериментально встановлено, що боридні сполуки Fe<sub>2</sub>B і FeB в системі Fe – (Fe – В) утворюються в процесі плавлення евтектики Fe – В, яка шляхом просочення заповнює капіляри залізної матриці. Процес протікає спочатку по ендотермічній реакції в проміжку температур 1393-1473 К з екстремумом при температурі 1413 К (рис. 6), а потім по екзотермічній реакції з екстремумом при температурі 1500 К (рис. 11).

Отримані механічні та теплофізичні властивості евтектикомістких матеріалів системи наведені в таблиці 1.

Таким чином, при створенні двовалентної структури сполуки Fe<sub>2</sub>B конфігурація валентних електронів бору зазнавши 1-шу ступінь гібридизації утворює ГЦК структуру, конфігурація валентних електронів якої обумовлюється тим, що обидва атоми заліза маючи ds<sup>8</sup>-конфігурацію при взаємодії з бором набувають один d<sup>5</sup>-конфігурацію, а інший d<sup>6</sup>, що призводить до розрихлення електронної структури сполуки, а отже зниження її енергостабільності.

Підвищити енергостабільність боридних з'єднань в евтектичному сплаві Fe – В можна способом вибіркового легування перехідними металами евтектичної фази в системі Fe – (Fe – В), або шляхом зміни електронної конфігурації сполуки Fe<sub>2</sub>B змінивши умови гібридизації її атомів, що дозволить збільшити число валентних електронів атома бору у з'єднанні із залізом до тривалентного стану і в результаті призведе до утворення сполуки Fe<sub>2</sub>B у FeB з ОЦК структурою в якій залізо набуває енергостабільну d<sup>5</sup>-конфігурацію, а бор – енергостабільну конфігурацію інертного газу.

Таблиця 1

Механічні та теплофізичні властивості евтектикомісткого матеріалу системи Fe – (Fe – 4%B)

Показник	Значення
Основний метал	залізний порошок ПЖ-2М
Просочуючий сплав	Fe – 4%B
Ефективність просочення	98 %
Співвідношення компонентів в композиції	Fe – 99%, В – 1%
Ступінь просочення пористої матриці	25-27%
Лінійна усадка	0,4-0,5 %
Тимчасовий опір і відносне видовження: - після просочення - після ДГП (з ущільненням 1,5%) - після гартування	$\sigma_B = 250-300$ МПа, $\delta = 9-11\%$ $\sigma_B = 370-380$ МПа, $\delta = 3-4\%$ $\sigma_B = 610-620$ МПа, $\delta = 1\%$
Модуль пружності	$18 \times 10^4$ МПа
Термомеханічна стійкість при T = 1023 К	2770 циклів (у сірого чавуну - 150 циклів)
Окалиностійкість при $\tau = 600-800$ год	400-410 г/м <sup>3</sup> (вища в 5 разів, ніж у сірого чавуну)
Коефіцієнт сухого тертя	0,79 (як у високоміцного чавуну)
Температура плавлення евтектики	1413 К
Температура просочення.	1473-1523 К
Температурний інтервал кристалізації	1413-1343 К ( $\tau = 2$ хв)
Жаростійкість	до 1100 К
Питомий електроопір	0,207-0,298 ом·мм <sup>2</sup> /м <sup>-1</sup>
Тугоплавкість фаз	Fe-1812 К; Fe <sub>2</sub> B-1613 К; FeB-1713 К
Мікротвердість фаз: - феритної - евтектичної	0,9-1,3 ГПа 3-4 ГПа
Твердість після гартування	25-31 HRC

Література

- Черниенко В.В. Обоснование рационального изменения концентрации электронов в химсоединениях сплавов евтектического состава / Воен.-науч. и н.-т. вопросы применения СВ, вып. 2: Динамика систем. - Одесса. 1995. - С. 88-93.
- Черниенко В.В., Граменицкий В.А., Павлышко Е.Г. Особенности комбинирования атомов в железоборидном евтектическом сплаве / Тр. ОПТУ. - Одесса, 2000. - Вып. 2(11). - С. 8-10.
- Черниенко В.В., Граменицкий В.А. Тигарев В.М., Шевцов СМ. Наноструктурное преобразование евтектики при спекании железоборидных материалов Fe-(Fe, Me-B) / Маш. и техносфера XXI века: Тр. ХТХ Междунар. н.-т. конф. - Севастополь, 17-22 сентября 2007. - Донецк, 2007.