

ПРОПИТЫВАЮЩИЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Черниенко В.В., Заболотный О.В., Граменицкий В.А., Тигарев В.М., Шевцов С.М.
(ОНПУ, м. Одеса, ЛТУ, м. Луцьк, Україна)

Some finding to the method of generation a copper-based alloy for impregnation of item made of porous iron are presented. The phenomenon of interaction of iron with boron nitrid is revealed, arising in forming a solid copper-iron solution and resulting in a boron nitrid BN meltdown at a temperature two times below its infusibility, with the formation of two new phases: boride $(Fe, Cu, N)_x B_y$ and eutectic $(Cu - 2\%B)$ ones.

В промышленном производстве широкое применение находят медные сплавы для пропитки деталей, получаемых из пористых железных прессовок. Однако эти сплавы имеют существенный недостаток, обусловленный неполным использованием массы пропитывающего материала. На поверхности пропитанной детали всегда остается часть (10-12 мас. %) неизрасходованного пропитывающего сплава [1], которая образуется в результате того, что в состав медных сплавов вводят технологические добавки компонентов (железо, марганец, углерод, оксиды и т.п.), чтобы предотвратить эрозию железа при взаимодействии с медью.

Поэтому возникла необходимость создания такого пропитывающего сплава на основе меди, который не разъедал бы железо и полностью проникал в его пористую матрицу. В работах [2-3] показано, что к таким материалам относится пропитывающий сплав на основе системы Си - 0,8-1,2 мас. % BN. Кроме того, в процессе создания данного материала раскрыты неизвестные ранее явления и свойства.

Во-первых, установлено, что нитрид бора не взаимодействует с медью, но при температуре плавления меди прилипает к ее жидким каплям, а при охлаждении снова отслаивается от них. Это дало возможность использовать засыпку из нитрида бора, составляющую 12 % от содержания меди, для получения сферических порошков [4].

Во-вторых, установлено неизвестное ранее явление взаимодействия нитрида бора с железом при формировании композиционного материала системы Fe - (Си - 1 мас. % BN). Нитрид бора, будучи нейтральным по отношению к меди, активно взаимодействует с атомами железа, которые образуются в составе твердого раствора меди с железом.

На рис. 1 приведен график распределения элементов в данном композиционном материале, из которого видно, что в твердом растворе меди с железом происходит (см. нижнюю часть графика слева) ступенчатое изменение содержания атомов железа в местах, где они взаимодействуют с нитридом бора. Железо частично замещает в BN азот, что приводит, в конечном итоге, к полному расплавлению более тугоплавкого (2730 K), чем медь (1356 K), химического соединения BN в медном сплаве. Нитрид бора преобразуется в борид типа $(Fe, Si, N)_x B_y$, в состав которого входит также до 4-5 мас. % меди (см. верхнюю часть графика слева). Осуществление структурных изменений нитрида бора при столь низкой температуре становится возможным благодаря тому, что атомы азота с sp^5 - конфигурацией валентных электронов могут быть частично замещены энергетически более стабильными атомами железа с d^5 - конфигурацией, так как при данном преобразовании происходит одновременное дополнение валентными электронами железа атомных орбиталей бора, чтобы создать более стабильную конфигурацию инертного газа. С аналогичной целью атомы бора объединяются с атомами меди, которые приобретают d^9 — конфигурацию при образовании ее твердого раствора с железом.

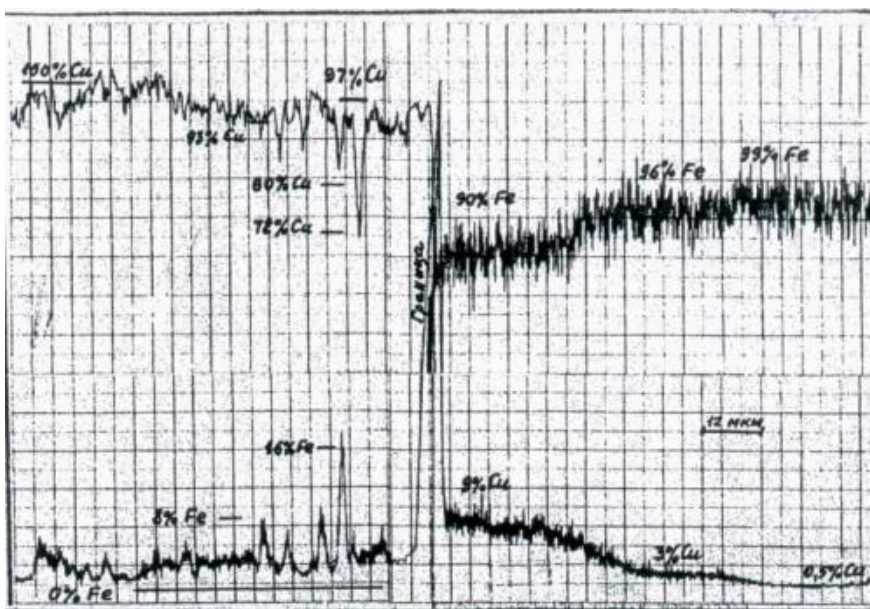


Рис. 1. График распределения элементов в композиционном материале системы Fe — (Си - 1 % BN)

Эти выводы подтверждаются согласованной перестройкой электронных ячеек атомов взаимодействующих компонентов и формированием структуры энергетически устойчивой валентной связи (рис. 2).

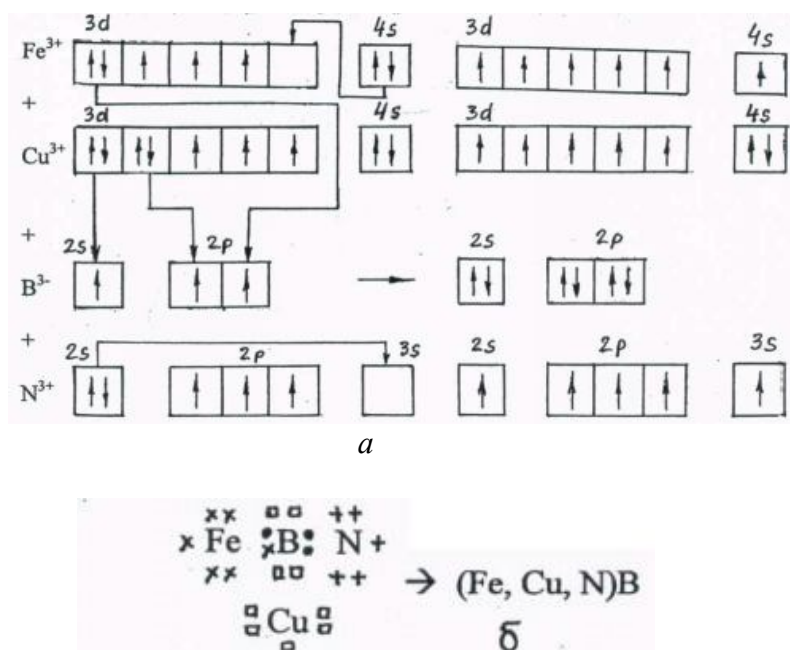


Рис. 2. Валентная связь компонентов в боридном соединении $(\text{Fe, Cu, N})_x \text{B}_y$: а - в виде ячеек; б - в виде электронной конфигурации

В процессе последующего жидкофазного спекания композиционного материала происходит дальнейшее преобразование нового борида $(\text{Fe, Cu, N})_x \text{B}_y$ частично в эвтектическую фазу на основе меди (Си - 2 мас. % В). Фрагмент рентгенограммы образования медноборидной эвтектики приведен на рис. 3, а микроструктура характерных участков новых фаз на рис. 4.

Как видно из рис. 4, а, б, в боридная фаза $(Fe, Cu, N)_x B_y$ располагается внутри объемов пористой матрицы. Боридным слоем покрывается (борируется) вся внутренняя поверхность пор. В композиционном материале, кроме железного каркаса, образуется боридный каркас, который при дальнейшем жидко-фазном спекании разобьется на отдельные участки и вместе с медным сплавом, которым заполнены поры матрицы, они образуют вторую (боридную) и третью (медную) фазы композиционного материала. Четвертая фаза эвтектического состава $Si - 2 \text{ мас. \% B}$ формируется в виде отдельных включений в малых порах и каналах (рис. 4. г, д, е). Установлено, что при использовании медного сплава системы $Si - BN$ для пропитки железных и стальных прессовок, достигаются высокие механические и технологические свойства полученных композиционных материалов (табл. 1 и 2).

Таблица 1. Механические и технологические свойства композиционных материалов системы $Fe - (Si - BN)$

№	Состав материалов	Эффективность пропитки, %	σ_B , МПа	δ , %	η , %
1	$Fe - (Cu - 1\% BN)$	99,9	280-350	3-6	2-4
2	Ст. 08Г2С (иглы) - $(Cu - 1\% BN)$	99,9	330-400	22-26	30-50

Таблица 2. Зависимость механических свойств от количественного состава BN в системе $Fe - (Si - BN)$

№	Нитрид бора	Медь	σ_B , МПа	δ , %	Эффективность пропитки, %
1	0,6	остальное	290-312	2,7-3,8	99,9
2	0,8	остальное	308-332	3,3-5,0	99,7
3	1,0	остальное	315-355	3,5-5,8	99,5
4	1,2	остальное	286-297	2,7-3,8	99,0

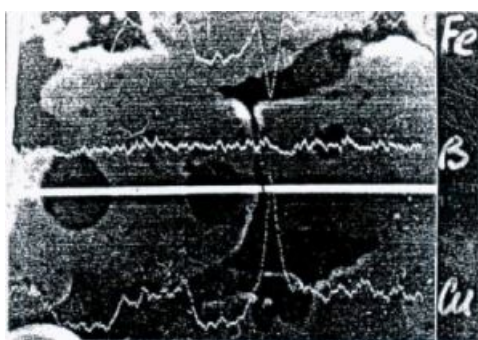


Рис. 3. Рентгенограмма композиционного материала системы $Fe - (Cu - 1\% BN)$

Выводы:

1. Установлен механизм преобразования BN, связанный с перераспределением компонентов между железной матрицей и пропитывающим сплавом при жидкофазном спекании композиционного материала.
2. Раскрыто явление структуризации BN, обусловленное числом валентных электронов взаимодействующих атомов (ионов) при образовании твердого раствора меди с железом.
3. Раскрыто явление физико-химической природы процессов формирования эвтектики, которое также зависит от соответствия числа валентных электронов взаимодействующих компонентов, приводящее к распознаванию их структуры и энергетического потенциала при образовании валентной связи.

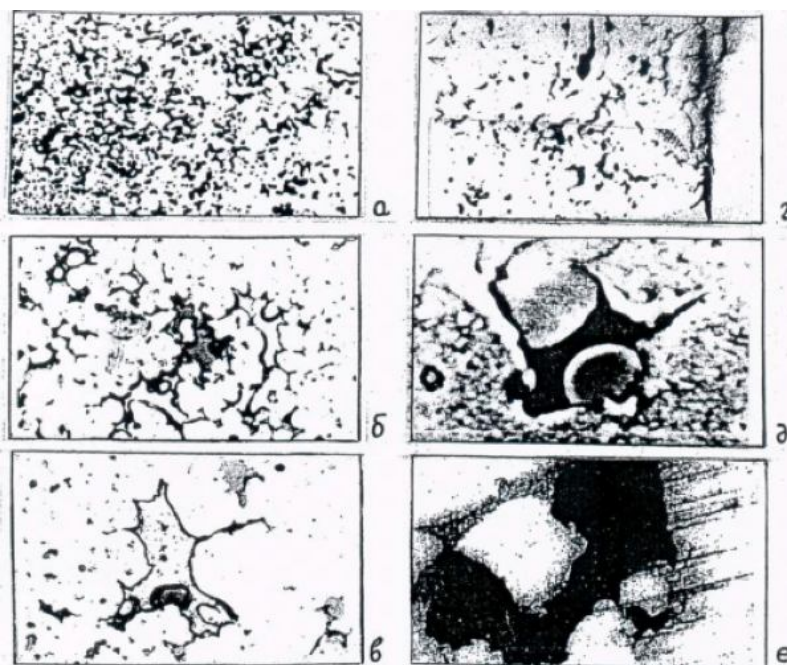


Рис. 4. Микроструктура композиционного материала системы Fe - (Си - 1 % BN):

а — общий вид композиционного материала; б, в - участки с не полностью расплавленными частицами BN и оболочками покрытия боридным слоем пор;
г, д - участки боридной и эвтектической фаз вблизи границы контактной зоны пропитки; е - участок с отдельным включением эвтектической фазы Си - 2 % В

4. Выявлены неизвестные ранее свойства формирования композиционного материала:
 - изменение температуры плавления BN, которая в два раза ниже его тугоплавкости;
 - изменение химического состава BN, вызываемое его преобразованием в борид типа $(\text{Fe}, \text{Cu}, \text{N})_x \text{B}_y$;
 - изменение фазового состава медного сплава Си - BN, связанное с одновременным образованием боридной и эвтектической фаз;
 - изменение проникающей способности медного сплава в связи с повышением степени растворимости в нем железа, в результате которого обеспечивается пропитка пористого железа медью без остатка и без эрозии его поверхности.
5. Показано, что при распределении фаз по схеме: Fe - $(\text{Fe}, \text{Си}, \text{N})_x \text{B}_y$ - Си - (Си - 2 мас. % В) - Fe достигаются более высокие пластические свойства композиционного материала на основе железа с одновременным повышением эффективности пропитки пористого железа медным сплавом до 99 - 99,9 %.

Список литературы: 1. Петтибоун Р.Л. Получение металлокерамических материалов медь - железо методом пропитки и свойства пропитанных изделий / Новое в порошковой металлургии. - М.: Металлургия. 1970. - С.36-61. 2. А.с. СССР 1499953, МК С 22 С 9\00, В 22 F 3\26. Сплав на основе меди для пропитки изделий из спеченного пористого железа /Черниенко В.В., Барсуков СИ., Козлов В.Д. и др./ - Оpubл. 8.04.1989. 3. Ршєння про видачу патенту на винахщ «Спосіб одержання композицiйного матерiалу на основi залiза», МПК В 22 F 3\26, С 22 С 33\02 /Чершенко В.В., Граменицький В.А., Шевцов СМ., Тигарев В.М./ Ршєння прийнято 22.10.2008, № 14890U. 4. Способ укрупнения и сферидизации порошков /Черниенко В.В., Козлов В.Д., Александров И.П. и др./ Порошковая металлургия, 1989. - № 5. - С12-15.

Сдано в редакцию 27.01.2009