

М.О. Бондаренко¹, В.А. Мечник¹, О.О. Куракевич², М.В. Супрун¹,
Д.Л. Коростишевський¹

Механізми масопереносу і структуроутворення в алмазовмісній системі при наявності енергетичних бар'єрів

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, тел. (044)467-56-25., e-mail: bond@ism.kiev.ua

²Інститут мінералогії та фізики твердого тіла, університет П'єра та Марії Кюрі,
Париж 6, 140, вул. Лурмель, 75015 Париж, Франція

Досліджено вплив тиску і тривалості перебування під тиском на кінетику усадки, механізми масопереносу, структуру і властивості композиційних алмазовмісних матеріалів на основі порошків заліза, міді, нікелю, олова і дибориду хрому. Аналіз здійснено на основі базових принципів математичного моделювання з використанням даних, отриманих за допомогою рентгеноспектрального та рентгенодефракційного аналізів. На основі порівняння результатів розрахунків і експерименту зроблено висновок про домінуючі механізми формування особливої структури перехідної зони матриці біля зерен алмаза. Встановлено та доведено можливість отримання таких композитів з наперед заданими властивостями.

Ключові слова: композит, усадка, кінетичні константи, механізми масопереносу, алмаз, залізо, мідь, олово, диборид хрому, фазові перетворення, структура, властивості.

Стаття поступила до редакції 03.03.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) на основі порошків заліза, міді, нікелю, олова і дибориду хрому в залежності від способу і технологічних режимів їхнього отримання та складу вихідних речовин можуть мати різну структуру і фізико – механічні властивості [1]. Необхідність розгляду властивостей таких КАМ спричинена широким застосуванням їх у виробництві відрізних кругів, свердловальних та шліфувальних інструментів, а також канатних пилок для камінеобробної і будівельної промисловостей. Інтенсивний розвиток в області таких КАМ обумовлений ще й такими обставинами. По-перше, в початковому стані складові композити мають добру здатність до пресування, що дозволяє отримувати КАМ різної форми і виготовляти на їх основі відповідні інструменти. По-друге, присутність рідкої фази при відносно низькій температурі спікання дозволяє зберегти характеристики міцності алмаза. По-третє, такі композити мають здатність до самозагострювання. По-четверте, введення до складу вихідних речовин різного типу добавок з тими чи іншими властивостями дозволяє змінювати властивості КАМ, що розширює межі їхнього використання.

До недоліків таких КАМ слід віднести поширену

недосконалість формування металевої матриці навколо частинок алмаза, що супроводжується утворенням графіту, порожнин, відколів, мікротріщин і навіть тріщин по усій висоті алмазовмісного шару [1]. Усе це суттєво знижує алмазоутримання і, як наслідок, зносостійкість інструментів.

На сьогодні стан теоретичних і експериментальних досліджень у цій області можна охарактеризувати як етап інтенсивного аналізу різних факторів, що впливають на структуру і властивості КАМ. Не дивлячись на велику кількість публікацій [2 – 5], багато питань ще зараз залишається дискусійними і потребують ретельного вивчення. Так, зокрема, в [6] встановлено, що надлишок дибориду хрому (CrB_2) чи недостатня температура спікання не дозволяє отримати КАМ з високими механічними властивостями, і, навпаки, висока температура спікання та недостача CrB_2 погіршують ці властивості. Водночас не досліджені процеси утворення неоднорідностей під впливом тиску [7] та тривалості видержування під тиском [8], які можуть істотно впливати на властивості та експлуатаційні параметри КАМ. В першому випадку в систем тверді компоненти (Fe і CrB_2) вимушують евтектичну рідину $\alpha - \text{Cu} - \text{Sn} - \text{Ni}$ мігрувати від поверхні алмаза всередину матриці, що приводе до окрихчування, відколів, тріщин та передчасного випадіння алмазів з

матриці композиту. У випадку недостатнього тиску евтектична рідина навпаки перешкоджає здифундувати вуглецю в щільно упаковану об'ємноцентричну ґратку α – Fe та Cr чи В (CrB_2), що є причиною утворення графіту в перехідній зоні [1, 7].

Усі ці обставини не дозволяють прогнозувати поведінку таких систем в процесі спікання, що сильно ускладнює отримання КАМ з наперед заданими властивостями. Тим не менш в [9] було показано, що аналіз процесів, які впливають на структуру і властивості сплавів Fe – Cu – Sn – Ni і Fe – Cu – Sn – Ni – CrB_2 , зручно проводити за допомогою кінетичного аналізу. Для технології отримання КАМ з високими вимогами до структури і властивостей необхідно вивчити кінетику процесів при спіканні певної системи та виявити основні чинники вдосконалення структури, а далі переходити до інших систем.

В даній роботі ми представляємо результати дослідження впливу $p - t$ умов гарячого пресування на кінетику усадки, механізми масопереносу і структуроутворення в системі алмаз – Fe – Cu – Sn – Ni – CrB_2 , які можуть бути використані для розробки нових КАМ з необхідними функціями щодо практичного застосування.

I. Матеріали і методи дослідження

В якості вихідних речовин для виготовлення зразків КАМ використовували порошки алмаза АС160Т зернистістю 400/315 (Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України), заліза ПЖ1М2 (ГОСТ 9849 – 74), міді ПМС – 1 (ГОСТ 4960 – 75), нікелю ПНЭ – 1 (ГОСТ 9722-79), олова ПО – 1 (ГОСТ 9723 – 73) і дибориду хрому, що містить 70,62% хрому та 29,30% бору (Донецький завод хімічних реактивів). Порошки металів і дибориду хрому піддавали механічному обробленню в барабанному млині з використанням розмельних куль із високощільної алюмооксидної кераміки в режимі сухого млива. Швидкість обертання млина становила 200 об/хв., що забезпечувало ударно – зсувну дію куль на порошки. Співвідношення маси куль і порошоків становило 5:1, тривалість оброблення – 10 год. Розміри вихідних порошоків не перевищували 5 мкм. Порошкову суміш змішували у спиртовому середовищі за схемою 49,98 % Fe – 31,36 % Cu – 8,82 % Ni – 7,84 % Sn – 2 % CrB_2 (тут і далі % за масою).

Алмазовмісну суміш одержали в інший спосіб. В отриману суміш додавали алмазний порошок із розрахунку 1,54 карата на 1 см^3 шихти (що відповідає відносній концентрації $K = 35$) та перемішували до потрібної якості без використання розмельних куль. Наважки шихти в потрібній кількості закладали в спеціальні форми, які виготовлені з жаростійкого сплаву ХН77ТЮР (ГОСТ 5632 – 72), і за кімнатної температури та тиску 100 МПа отримали брикети діаметром 10 мм. Брикети в цих самих формах піддавали вільному спіканню в муфельній печі SNOL

72/100 при температурі 800°C протягом однієї години та наступному гарячому пресуванню на гідравлічному пресі ПГР 400 10Т. Контактуючі поверхні форми і преса ізольовані між собою азбестовими матеріалами. Швидкість остигання зразків в процесі пресування становила $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. Зміна тиску p і тривалості перебування під тиском t служила критеріями зміни усадки, кінетичних констант, механізмів масопереносу, структури і властивостей КАМ.

Зразки 1 – 3 пресували при тиску 100 МПа протягом відповідно 1 хв, 2 хв і 3 хв, зразки 4 – 6 – 160 МПа протягом 1 хв, 2 хв і 3 хв, зразки 7 – 9 – 200 МПа протягом 1 хв, 2 хв і 3 хв з одночасним фіксуванням лінійної усадки l за допомогою електронного індикатора DIGICO 10 (TESA, Швейцарія) з цифровим відліком при кроці дискретності 0,001 мм.

При вимірюванні лінійної усадки для кожного значення тиску виконували не менше чотирьох випробувань. За результатами випробувань визначали математичні характеристики: математичне сподівання ΔE величини лінійної усадки Δl_j , середнє квадратичне відхилення

$$s = \sqrt{\frac{1}{m_j} \sum_{j=1}^{m_j} (\Delta E - \Delta)^2}$$

варіаційний коефіцієнт $u = \left(\frac{s}{\Delta E} \right) 100\%$, середню

похибку варіаційного коефіцієнта $s_u = \sqrt{0,5 u^2 / 100} \sqrt{m_j}$,

середню похибку середнього арифметичного

відхилення $d = \left(\frac{s_u}{\sqrt{m_i}} \right) 100\%$, де m_i – число

випробувань. Для обробки приймали ті дані середньоарифметичних значень величини лінійної усадки, для яких $\delta \leq 5\%$. За експериментальними даними лінійної усадки l розраховували швидкість відносної усадки da/dt .

Структуру зразків досліджували за допомогою електронного мікроскопа Zeiss 50XVP, оснащеного енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCA – 450 «Oxford Instruments». Фазовий склад зразків контролювали на дифрактометрі Philips PW 1820 (проміння CuK_2 і CoK_2) в діапазоні кутів $10 \leq 2\theta \leq 140^\circ$ з кроком $0,03^\circ$, час сканування 10 с. Мікротвердість зразків вимірювали мікротвердоміром ПМТ – 3 з використанням індентора Вікерса за навантаженням 4,91 Н. Відбитки наносили в матриці далеко від межі контакту алмаз-матриця. Розміри відбитків вимірювали при збільшенні у 25 разів. При цьому кожний зразок випробували не менше п'яти разів. Дослідження міцності на згин та стискання здійснювали за стандартною методикою (похибка $\leq 5\%$).

II. Результати дослідження та їх обговорення

Експериментальні результати залежності лінійної усадки l від часу гарячого пресування t зразків 3,6 і 9 наведено на рис. 1,а (криві 1 – 3 відповідно), а її

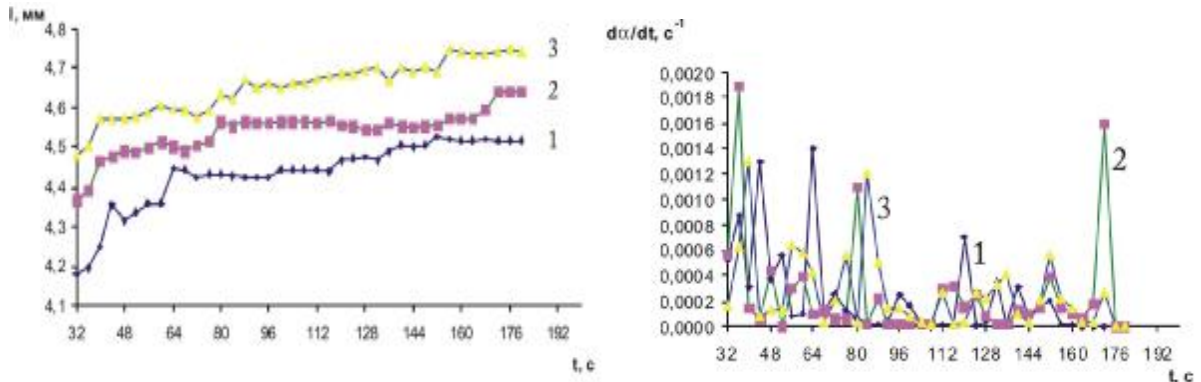


Рис.1. Залежності лінійної усадки (а) і швидкості відносної усадки (б) від тривалості перебування під тиском для зразків 3, 6 і 9: 1 – $p = 100$ МПа (зразок 3); 2 – $p = 160$ МПа (зразок 6); 3 – $p = 200$ МПа (зразок 9).

швидкості da/dt – на рис. 1,б.

Згідно з рис. 1,а маємо зростання лінійної усадки для зразка 3, отриманого при тиску 100 МПа. При цьому на кривій усадки чітко спостерігається багатоступеневе зростання на різних інтервалах процесу. Слід відзначити, що при гарячому пресуванні сплавів на основі порошкової суміші Fe – 31,36 % Cu – 8,82 % Ni – 7,84 % Sn – 2 % CrB₂ було виявлено двухстадійний механізм ущільнення (див. рис. 1,а і 3,а [9]). Крім того усадка у цьому випадку була дещо меншою порівняно з усадкою для КАМ і у двічі скоріше виходила на стаціонарний режим. Це означає, що введення алмазів до порошкової суміші спричиняє додаткове ущільнення твердих компонентів, яке супроводжується структурно-фазовими перетвореннями та зміною механізмів масопереносу. Отже відмінність значень усадки в різних інтервалах гарячого пресування зразка 3 означає, що механізм масопереносу багатостадійний і складний, що обумовлено взаємодією компонентів, в тому числі і алмазних зерен з матрицею композиту.

Перед тим, як пояснити фізичний зміст отриманої залежності усадки від часу, проаналізуємо спочатку процеси та явища, які відбуваються на етапі вільного спікання.

В досліджуваній системі евтектична рідина α – Cu – Sn – Ni під дією капілярних сил змочує тверді частинки заліза і дибориду хрому, що впливає на усадку і механізм масопереносу.

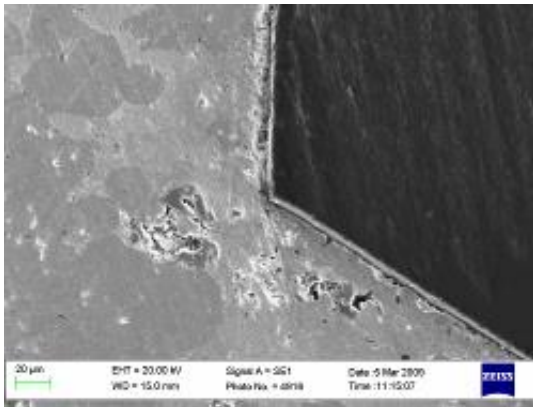
З моменту утворення рідкої фази, яка частково розчиняє тверді компоненти матриці в системі паралельно дифузії протікають ще й суто хімічні процеси, які впливають на структуру і властивості КАМ. Відомо [10,11], що в системі Cu – Sn за температури $\geq 500^\circ\text{C}$ внаслідок дифузії олова в міді і, навпаки, міді в олова утворюються β -, γ -, δ - і ϵ - фази, які супроводжуються розширенням сплаву. В системі Ni – Sn в діапазоні температури 760 – 925 °C має місце термічний ефект з утворенням Ni₃Sn та Ni₃Sn₄, а в системі Fe – Ni – FeNi₃. При гарячому пресуванні в досліджуваній системі (зразок 3) відбувається додаткове ущільнення твердих фаз α – Fe, CrB₂ і алмазних зерен, що створює сприятливі умови для нових процесів чи ефектів, які впливають

на структуру і властивості КАМ. У зв'язку з цим зупинимося на аналізі швидкості відносної усадки da/dt . Як бачимо (див. рис. 1,б, крива 1), що залежність da/dt для зразка 3 має нелінійний характер, де чітко спостерігається велика кількість як сильних, так і слабких піків. Ці піки чи відхилення від лінійності вказують на те, що взаємодія між компонентами системи в різних інтервалах процесу відбувається по-різному. Піки, що спостерігаються на залежностях швидкості усадки в початкові та середні моменти часу вказують на перегрупування твердих компонентів і зміну механізму масопереносу. Присутність великої кількості слабких піків на цій залежності при більшій тривалості перебування зразка під тиском може означати, що дана система перебуває в перехідному стані, де може мати місце дифузія, взаємодифузія і гетеродифузія між елементами чи навіть зміна природи взаємодії. Лише при досить тривалому часі швидкість усадки стабілізується, що вказує на стабільний стан системи і повне ущільнення її складових. Проаналізуємо кінетику усадки в умовах підвищеного тиску. Видно, що усадка для зразків 6 і 9, отриманих при тиску 160 і 200 МПа, зростає порівняно з усадкою для зразка 3, отриманого при меншому тиску (див. рис. 1,а, криві 2, 3 і 1 відповідно). Це означає, що в системі відбувається подальше ущільнення складових, зміна механізмів масопереносу і відповідні перетворення. Що стосується залежності швидкості усадки, пов'язаної зі зростанням тиску, то тут є такі особливості:

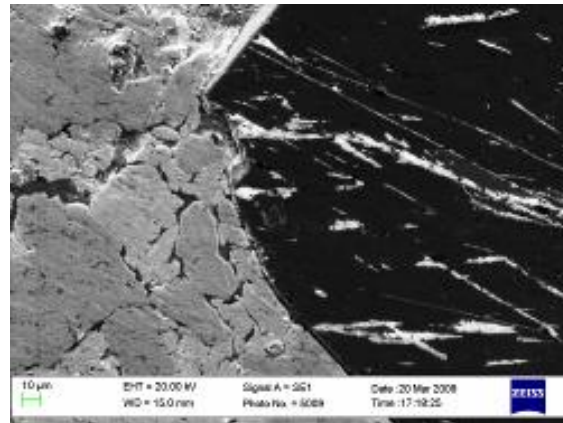
- положення максимумів на кривій швидкості усадки для зразка 3 зсунуті в бік меншого часу (див. рис. 1, б, крива 1);

- на кривій швидкості усадки для зразків 6 і 9 на заключному етапі гарячого пресування спостерігаються піки (див. рис. 1,б, криві 2 і 3), яких не було на аналогічній залежності для зразка 3.

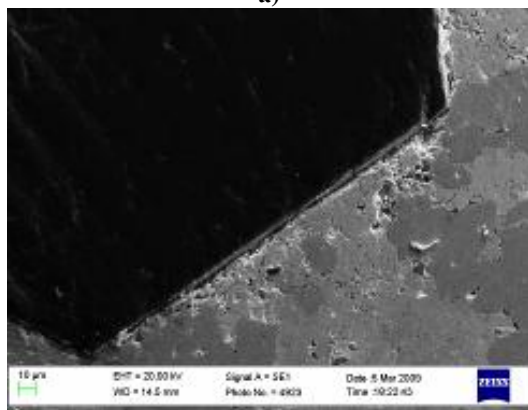
Усе це означає, що в досліджуваній системі при значеннях тиску 160 і 200 МПа та часу в межах 160 – 180 с проходять процеси, які не могли відбутися при меншому тиску (100 МПа). Зауважимо, що ці процеси впливають не тільки на кінетику усадки, а й на структуру та властивості КАМ. Отримані дані



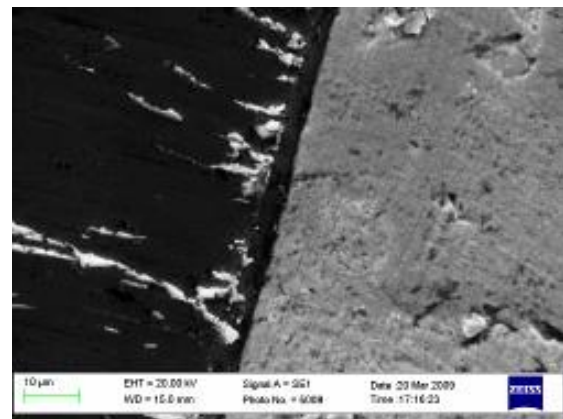
а)



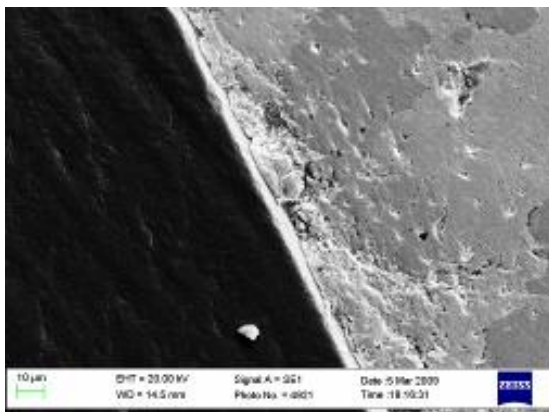
а)



б)



б)



в)

Рис. 2. SE1 – зображення поверхні контакту алмаз – матриця зразків, отриманих гарячим пресуванням за тиску 100 МПа (а – зразок 1), 160 МПа (б – зразок 4), 200 МПа (в – зразок 7) протягом 60 с.

свідчать, що технологічні режими отримання зразка 9 є найбільш вагомими для технології отримання КАМ з високими вимогами до структури і властивостей.

Так растрово-мікроскопічні зображення показали, що на поверхні контакту алмаз-матриця зразка 1, отриманого за тиску 100 МПа, спостерігаються щілини, викрашування матриці і мікротріщини (рис. 2, а).

В той час як для зразків 4 і 7, отриманих при

Рис. 3. SE1 – зображення поверхні зразків, отриманих гарячим пресуванням за тиску 200 МПа протягом 60 с (а – зразок 7), 120 с (б – зразок 8).

тиску відповідно 160 і 200 МПа, відбулося поліпшення структури матриці біля алмазних зерен (див.рис. 2, б, в), що позитивно впливає на алмазоутримання і, як наслідок, механічні властивості та зносостійкість.

При збільшенні тривалості перебування системи під тиском з 60 до 120 с щілини та інші дефекти на поверхні контакту алмаз – матриця для зразка 8 відсутні (рис. 3), що підвищує алмазоутримання та експлуатаційні властивості таких КАМ.

Порівняння результатів у характеристичному рентгенівському випромінюванні (рис. 4 і 5) показало, що концентрація дибориду хрому і заліза в матриці біля алмаза для зразка 8 більша, ніж для зразка 7. Ці дані вказують на те, що в першому випадку в системі створені сприятливі умови для дифузії чи гетеродифузії вуглецю, що утворився при нагріванні, в щільно упаковані об'ємцентрічні градки α – Fe і CrB₂.

Отримані результати про вплив технологічних режимів гарячого пресування на фазоутворення та результуючу структуру КАМ добре узгоджуються з даними рентгенівської дифракції (рис. 6 і 7).

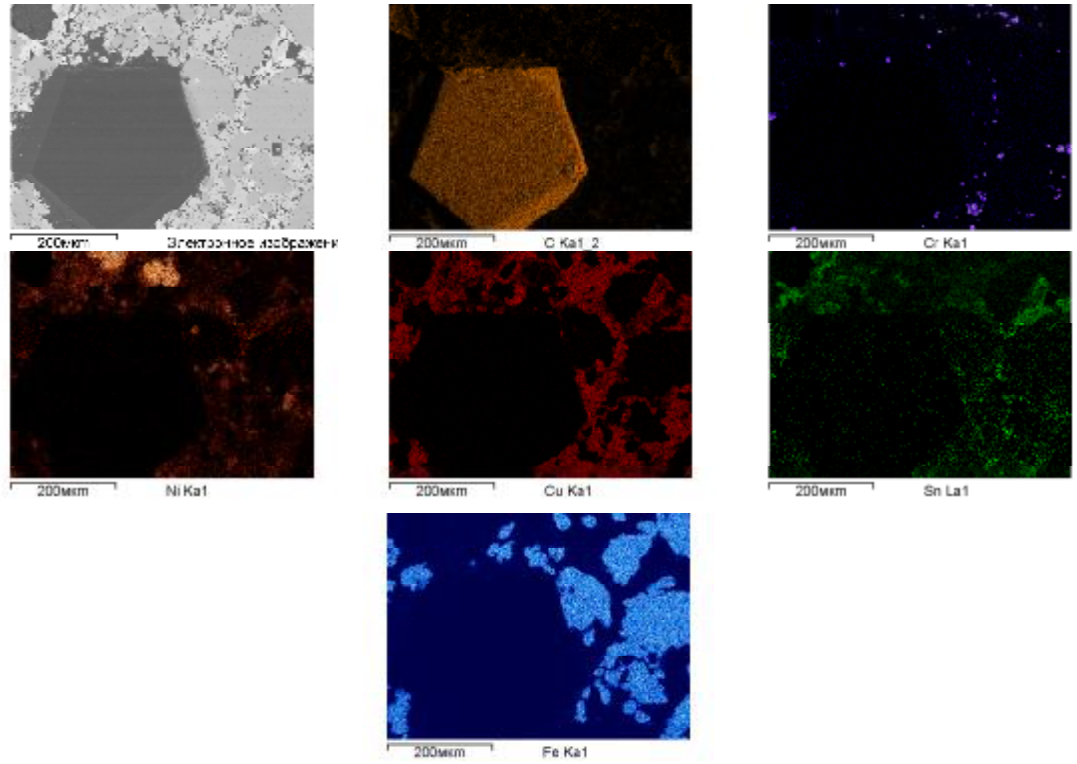


Рис.4. Обг – зображення металевої зони навколо алмазного зерна зразка 7 у характеристичному рентгенівському випромінюванні.

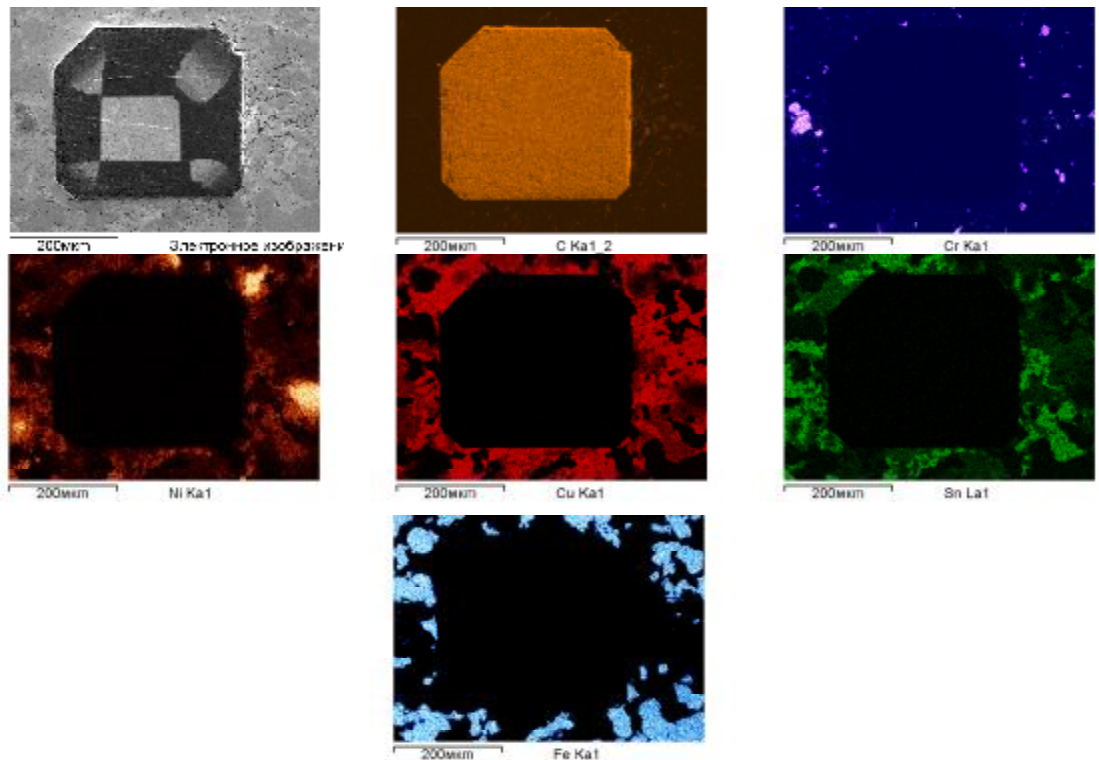


Рис. 5. Обг – зображення металевої зони навколо алмазного зерна зразка 8 у характеристичному рентгенівському випромінюванні.

Рентгенівський спектр металевої матриці зразка КАМ (рис.6, а,б, крива 1*), отриманого на основі вихідної шихти вільним спіканням на протязі 1 год при температурі 800 °С, містить тонкі лінії від відносно великих частинок α – Fe (зона когерентного розсіювання), помітно розширені лінії фаз потрійної евтектики α – Cu – Sn – Ni, що добре узгоджується з дрібними частинками фаз кристалізуючої евтектики. При пресуванні гарячих зразків 1 і 8 (див. рис.6, а,б, криві 1 і 2) крім фаз α – Fe, α – Cu – Sn – Ni і CrB_2 , утворених на етапі вільного спікання, з'являються ще й нові фази, які позначено зірочками.

Спектри рентгенівської дифракції від вихідної алмазовмісної шихти (холодний брикет) та зразків КАМ, отриманих вільним спіканням та гарячим пресуванням, представлені на рис.7.

Видно (див. рис. 7, крива 1), що на рентгенівському спектрі у вихідному стані присутні

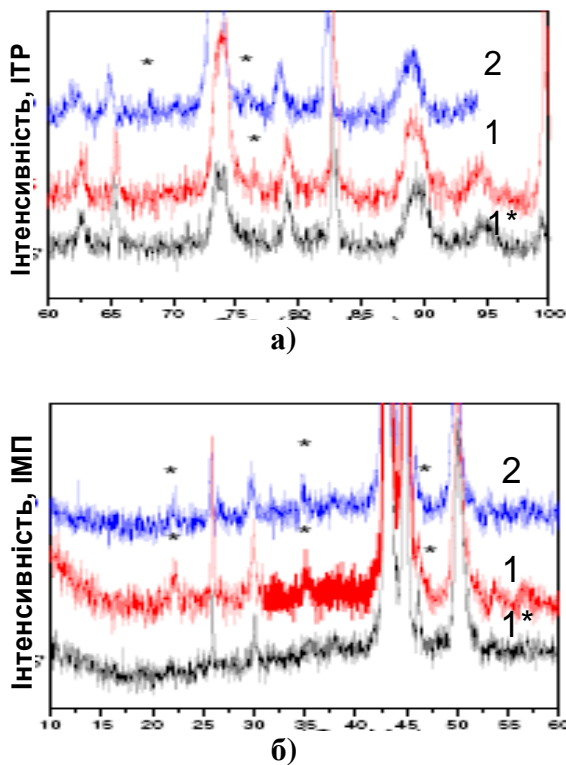


Рис. 6. Спектри рентгенівської дифракції металевої матриці зразків КАМ, отриманих вільним спіканням на протязі 1 год при $T = 800^\circ\text{C}$ (1*) та гарячим пресуванням при різних технологічних режимах: 1 – $p = 100$ МПа, $t = 60$ с, $T = 800 - 790^\circ\text{C}$ (зразок 1); 2 – $p = 200$ МПа, $t = 120$ с, $T = 800 - 780^\circ\text{C}$ (зразок 8).

тонкі лінії високо кристалічних компонентів. В той як для спікання при атмосферному тиску та гарячого пресування лінії CrB_2 розширюються, що обумовлено структурним розупорядкуванням чи аморфізацією самої фази, а також утворенням твердих розчинів з іншими компонентами (див. рис. 7, криві 2 і 3). При відсутності у шихті частинок алмаза розширення рефлексів CrB_2 не виявлено. Ця обставина вказує на

те, що на фазоутворення чинить вплив неалмазний вуглець. Так, зокрема, в [12] було встановлено, що структура зразків 1 – 6 складається з ОЦК твердих розчинів на основі α – Fe, ГЦК твердих розчинів на

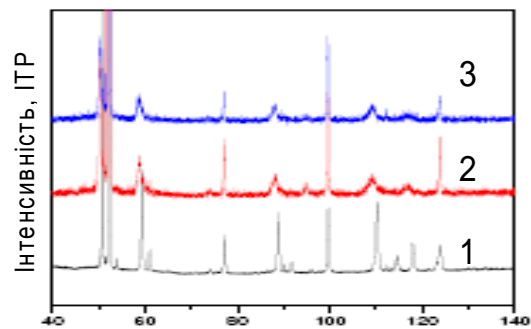


Рис. 7. Спектри рентгенівської дифракції в КАМ у вихідному стані (1) та після вільного спікання (2) і гарячого пресування (3): 1 – $T = 20^\circ\text{C}$, $p = 100$ МПа (холодний брикет); 2 – $T = 800^\circ\text{C}$, $t = 1$ год (зразок КАМ); 3 – $T = 800 - 780^\circ\text{C}$, $p = 200$ МПа, $t = 120$ с (зразок 8).

основі γ – Cu, Θ – фази на основі нікелю і олова, твердих розчинів (Cr, Fe, Ni) – (Cu, Sn) чи (або) суміші трьох твердих розчинів α – Cr – γ – Cu – γ – Ni, карбідів заліза і хрому. В цій самій роботі було відмічено, що при спіканні зразків при більшому тиску, утворюється ще й β – і γ – фази на основі подвійних сполук Cu – Sn. Фазовий склад цих зразків порівняно із зразками 1 – 6 відрізняється лише вмістом елементів у твердих розчинах.

Результати визначення мікротвердості, міцності на стиск та згин досліджуваних зразків приведено в табл.1.

Наведені результати показують, що підвищення тиску та збільшення тривалості гарячого пресування поліпшує рівень механічних характеристик КАМ. Так, твердість світлої, змішаної і темної фаз для зразка 4, отриманого при тиску 160 МПа, складає відповідно 2,2 – 2,3 ГПа, 2,3 – 2,4 ГПа і 2,6 – 2,9 ГПа порівняно з 2,0 – 2,1 ГПа і 2,3 – 2,4 ГПа зі зразком 1, отриманого при меншому тиску (100 МПа), при цьому спостерігається зростання міцності на стиск (з 700 до 780 МПа) і згин (з 620 до 680 МПа).

Такий самий вплив чинить тривалість гарячого пресування на мікромеханічні властивості КАМ. Так, мікротвердість світлої, змішаної і темної фаз для зразка 3, отриманого при 180 с, складає відповідно 2,1 – 2,2 ГПа, 2,2 – 2,4 ГПа і 2,5 – 2,8 ГПа порівняно з 2,0 – 2,1 ГПа, 2,1 – 2,2 ГПа і 2,3 – 2,4 ГПа для зразка 1, отриманого при 60 с. У цьому випадку σ_c зростає з 700 до 750 МПа і σ_z з 620 до 670 МПа. При подальшому підвищенні тиску і часу мікротвердість, міцність на стиск і згин для зразків 5 – 9 зростає значніше. Відміна рівня механічних характеристик у зразках 1 – 9 свідчить, що процеси при гарячому пресуванні відбуваються по – різному. Проте механізми впливу цих процесів на структуру і властивості КАМ досі лишаються нез'ясованими.

Таблиця 1

Механічні властивості отриманих КАМ

Зразок	Мікротвердість при навантаженні 4,91 Н, ГПа			σ_c , МПа	σ_z , МПа
	світлі фази	змішані фази	темні фази		
1	2,0–2,1	2,1–2,2	2,3–2,4	700	620
2	2,0–2,1	2,1–2,3	2,4–2,6	720	640
3	2,1–2,2	2,2–2,4	2,5–2,8	750	670
4	2,2–2,3	2,3–2,4	2,6–2,9	780	680
5	2,2–2,3	2,4–2,5	2,7–3,0	790	690
6	2,3–2,4	2,5–2,6	2,8–3,2	800	700
7	2,4–2,5	2,6–2,9	3,6–3,8	805	700
8	2,5–2,6	2,9–3,2	3,9–4,2	820	705
9	2,6–3,0	3,3–4,3	6,4–7,4	850	710

Таблиця 2

Кінетичні константи в досліджуваній системі в залежності від тиску і тривалості перебування під тиском

Зразок	Тиск, МПа	Тривалість процесу, с	Кінетичні константи		
			E_a , кДж/моль	m	n
5	160	120	240	0,35	0,32
6	160	180	112	0,39	0,41
8	200	120	256	0,42	0,42
9	200	180	140	0,44	0,45

У зв'язку з цим проаналізуємо поведінку даної системи за допомогою кінетичного аналізу і спробуємо з'ясувати, що корисного для КАМ і технології їх отримання може дати здобута інформація. У цьому випадку доводиться мати справу з системою в якій крім дифузії між елементами протікають ще й суто хімічні процеси. Узагальнене рівняння для опису цих процесів має вигляд [9]:

$$\frac{da}{dt} = a^m (1-a)^n K_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

де da/dt – швидкість усадки; $\alpha = l(t)/l(t_o)$ – відносна усадка; $l(t)$ і $l(t_o)$ – лінійні розміри зразка в поточний і початковий момент часу; m і n – кінетичні параметри процесу, які характеризують відповідно дифузійні і суто хімічні процеси; K_o – передекспоненціальний множник чи частотний фактор; E_a – енергія активації, характеризує рівень енергетичного бар'єра, який мають здолати атоми системи для здійснення того чи іншого процесу; R – газова стала і T – поточна температура.

Частотний фактор в даному випадку визначається співвідношенням:

$$K_o \equiv \frac{kT}{h} \quad (2)$$

де k і h – постійні Больцмана і Планка.

Кінетичний аналіз зводиться до обчислення

констант E_a , m , n і K_o в рівнянні (1), які задовільняють експериментальним даним da/dt , з подальшим розшифруванням їх фізичного змісту. Розраховані значення цих кінетичних констант для зразків 5, 6, 8 і 9, отриманих в різних умовах, приведено в таблиці 2.

Їх аналіз показує, що механізм масопереносу в процесі гарячого пресування зразка 5 характеризується дифузією ($m = 0,35$) і хімічною реакцією ($n = 0,32$) з енергією активації $E_a = 240$ кДж/моль. Порівняння отриманих результатів з даними [9] показало, що введення частинок алмаза до складу суміші Fe – 31,36 % Cu – 8,82 % Ni – 7,84 % Sn – 2 % CrB₂ привело до підвищення E_a з 171 до 240 кДж/моль. Це означає, що алмазні зерна взаємодіють з іншими компонентами системи, на що і знадобилась додаткова енергія. Так розрахована енергія активації $E_a = 240$ кДж/моль для зразка 5 добре узгоджується з експериментально визначеними енергією активації дифузії міді по нікелю (по об'єму зерен) $E_a = 236,4$ кДж/моль [13], об'ємної дифузії міді в α -Fe $E_a = 240$ кДж/моль [14], взаємної дифузії в сплаві Ni – Sn $E_a = 242$ кДж/моль [14], гетеродифузії нікелю в α -Fe $E_a = 246$ кДж/моль [15]. В той час як в аналогічній системі, що не містить у складі вихідних речовин алмазів, відбулися лише взаємна дифузія в Cu – Sn $E_a = 156$ кДж/моль, поверхнева дифузія для нікелю $E_a = 158$ кДж/моль і міді $E_a = 163$ кДж/моль, а також

гетеродифузії олова в міді $E_a = 168$ кДж/моль [9].

У випадку збільшення тривалості перебування системи під тиском від 120 до 180 с (зразок 6) енергія активації сумарного процесу зменшилась з 240 до 112 кДж/моль (див. табл. 2). Перед тим, як шукати причину такого різкого зменшення енергії активації визначимо такі важливі аспекти. По-перше, відомо [16], що у випадку сплавів різке падіння уявної енергії активації дифузії супроводжується утворенням нової фази з одночасним поліпшенням структури і підвищенням рівня механічних властивостей. По-друге, різке зменшення енергії активації при спіканні сплавів є наслідком дифузійного стрибка кооперативного характеру [17]. По-третє, різниця між значеннями енергії активації для зразків 6 і 5 $\Delta E = 240 - 112 = 128$ кДж/моль показує, що з моменту часу $t \geq 180$ с, де $da/dt \rightarrow 0$ (див. рис. 1, б), досліджувана система перебуває в сприятливих умовах для дифузії кооперативного характеру. По-четверте, значення енергії $\Delta E = 128$ кДж/моль добре узгоджується з експериментально визначеними енергією активації гетеродифузії вуглецю в $\alpha - Fe$ $E_a = 88$ кДж/моль [18] і вуглецю в хромі $E_a = 117$ кДж/моль [19], а також граничної дифузії для заліза $E_a = 105$ кДж/моль [13]. Усе це означає, що у випадку більшої тривалості перебування системи під тиском маємо дифузійну

зону трьохфазної структури $\alpha - Fe + Fe_3C + Cr_xC_y$, причому карбідна фаза формується біля алмаза. Ці дані дозволяють стверджувати, що в цьому випадку отримаємо КАМ з досконалою структурою перехідної зони алмаз – матриця та високим рівнем механічних властивостей. Значення $E_a = 240$ кДж/моль свідчить про те, що при меншій тривалості перебування даної системи під тиском (зразок 5) процеси гетеродифузії вуглецю в $\alpha - Fe$ та CrB_2 відбутися не можуть. В цьому разі отримаємо перехідну зону алмаз – матриця із ділянок закриталізованої евтектики $\alpha - Cu - Sn - Ni$ і, як наслідок, утворенням графіту, щілин, окрихчування та інших дефекти, що знижує алмазоутримання та зносостійкість.

Підтвердженням такого висновку є результати на РЕМ і ПЕМ (рис.8). Видно (рис. 8, а), що перехідна зона матриці біля алмаза для зразка 5 неоднорідна і складається з ультрадисперсних фаз на основі потрійної евтектики $\alpha - Cu - Sn - Ni$ (+1, +2, +3). Зауважимо, що ці фази запобігають гетеродифузії вуглецю в щільно упаковані градки $\alpha - Fe$ та CrB_2 , які знаходяться за межами перехідної зони, що і є причиною утворення графіту в цій зоні (рис. 8, б), крихкості та інших недоліків. Це означає, що при роботі такого композиту слід очікувати передчасне випадіння частинок алмаза з матриці та швидке

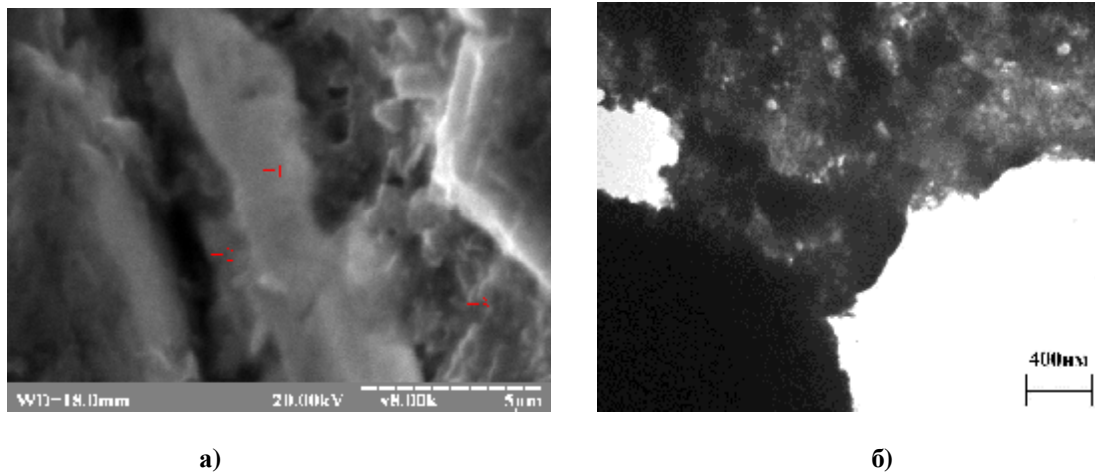


Рис. 8. Електронно-мікроскопічні зображення перехідної зони матриці біля алмаза для зразка 5 (а – зображення на РЕМ і б – ПЕМ).

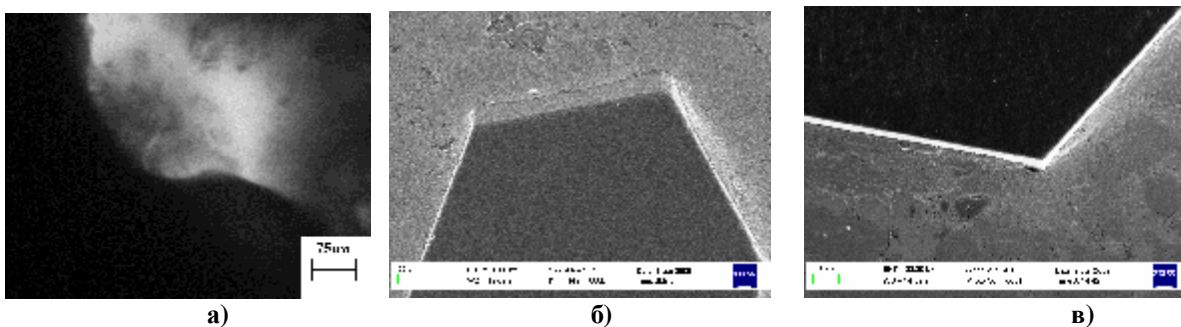


Рис. 9. Електронно-мікроскопічні зображення перехідної зони матриці біля алмаза для зразка 6 (а – зображення на ПЕМ, б,в – SE зображення).

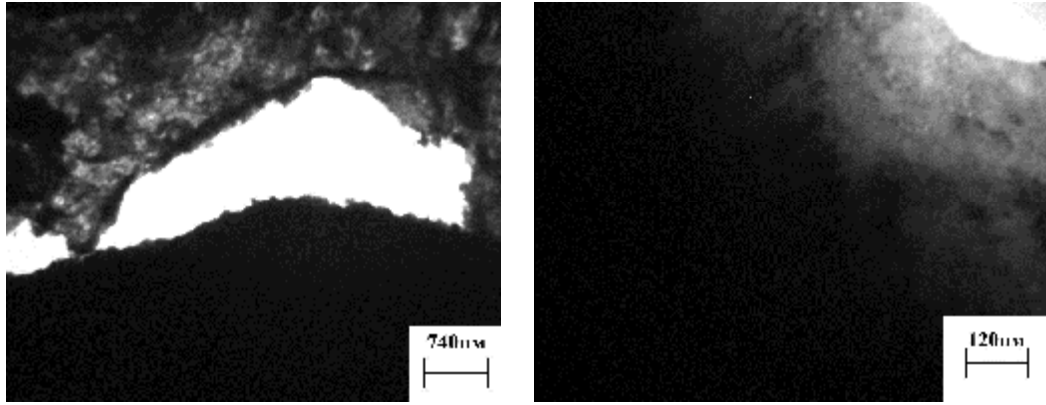


Рис. 10. Вплив тривалості перебування системи під тиском на формування перехідної зони алмаз - матриця для зразків 8 (а) і 9 (б). $p = 200$ МПа; $t = 120$ с (а) і $t = 180$ с (б).

зношування інструмента.

В той час, як для зразка 6, отриманого при більшій тривалості під тиском (180 с) маємо дифузійну зону $\alpha - \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Cr}_x\text{C}_y$, причому карбідна фаза ближче до алмаза (рис. 9), що корінним чином підвищує алмазоутримання та зносостійкість.

Така ситуація, з нашої точки зору, обумовлена перш за все гетеродифузійю вуглецю в $\alpha - \text{Fe}$ та $\text{CrB}_2(\text{Cr})$, що було передбачено кінетичним аналізом.

Розглянемо далі вплив підвищення тиску на кінетику процесів і структуру зразків 8 і 9. Для зразка 8 на відміну від зразка 5 маємо зростання $E_a = 3$ 240 до 256 кДж/моль (див. табл. 2). Розраховане значення E_a добре узгоджується з експериментально визначеними енергією активації взаємної дифузії нікелю в $\alpha - \text{Fe}$ $E_a = 254$ кДж/моль [14], гетеродифузії міді в $\alpha - \text{Fe}$ $E_a = 247$ кДж/моль [20], а також поверхневої дифузії нікелю в $\alpha - \text{Fe}$ $E_a = 252$ кДж/моль [21] та заліза в $\gamma - \text{Fe}$ $E_a = 249$ кДж/моль [22]. У випадку збільшення тривалості перебування системи під тиском з 120 до 180 с (зразок 9) спостерігається різке зменшення E_a з 256 до 140 кДж/моль (див. табл. 2). Це означає, що в цьому випадку в системі відбулися процеси, яких не було в умовах гарячого пресування зразка 8. Механізм цих процесів такий самий як і для зразків 5 і 6, що докорінно підвищує алмазоутримання та експлуатаційні властивості зразка 9 порівняно зі

зразком 8 (рис. 10).

Таким чином, за допомогою математичного моделювання з використанням рентгеноспектрального та рентгенодифракційного аналізів, розкриті механізми впливу тиску та тривалості перебування під тиском на формування мікро – і наноструктури та властивостей КАМ з хаотичним розподілом компонентів у процесі гарячого пресування. Встановлено та доведено, що кінетичні константи в алмазовмісній системі на основі порошоків заліза, міді, нікелю, олова і дибориду хрому відображають ключові моменти структурно – фазових перетворень і дозволяють виявити фізичні закономірності, які зумовлюють характер зміни властивостей КАМ. Результати виконаних досліджень вказують на їх перспективність як в теоретичній, так і прикладній областях КАМ.

Бондаренко М.О. – доктор технічних наук, завідувач науково-технологічного центру бурового інструмента;
Мечник В.А. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;
Куракевич О.О. – науковий співробітник;
Супрун М.В. – молодший науковий співробітник;
Коростишевський Д.Л. – молодший науковий співробітник.

- [1] Н.А. Бондаренко, Н.А. Жуковский, В.А. Мечник. *Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов*. Издание Института сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев, 456 с. (2008).
- [2] Н.В. Новиков, Н.А. Бондаренко, В.А. Мечник, Н.А. Жуковский. Физико – математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций . 1. Математическая модель // *Физическая мезомеханика*, **7** (3), сс. 71-77 (2004).
- [3] Н.В. Новиков, Н.А. Бондаренко, О.Г. Кулик, В.А. Мечник, Н.А. Жуковский. Физико – математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 1. Физико – химические особенности формирования структуры и свойств // *Физическая мезомеханика*, **7**(3), сс. 79-87 (2004).
- [4] Н.В. Новиков, В.А. Мечник, Н.А. Бондаренко, Н.А. Жуковский, В.Н. Ткач. Феноменологическая модель спекания сверхтвердых композиционных алмазосодержащих материалов // *Доповіді НАН України*, **10**, сс. 102-104 (2003).

- [5] Н.В. Новиков, В.А. Мечник, Н.А. Бондаренко, Н.А. Жуковский, В.Н. Ткач. Формирование структуры и свойств сверхтвердых композиционных алмазосодержащих материалов // *Доповіді НАН України*, 11, сс. 88-90 (2003).
- [6] М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, В.М. Ткач, О.В. Панов. Структуроутворення в системі алмаз – Fe – Cu – Ni – Sn – CrB₂ в умовах вільного спікання // *Сб. науч. трудов. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*, 12, сс. 10-16 (2009).
- [7] М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, С.В. Ткач, М.В. Супрун, О.О. Казьмін. Вплив тиску на структуру і властивості композитів АЛМАЗ – Fe – Cu – Ni – Sn – CrB₂, отриманих гарячим пресуванням // *Там саме*, 12, сс. 16-23 (2009).
- [8] М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун, Д.Л. Коростишевський. Вплив тривалості гарячого пресування на кінетику усадки і структуру алмазовмісних композитів на основі металевих матриць // *Там саме*, 12, сс. 23 – 30 (2009).
- [9] М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун. Енергетичний стан і механізми перенесення маси при гарячому пресуванні сплавів Fe – Cu – Ni – Sn і Fe – Cu – Ni – Sn – CrB₂ // *Фізика і хімія твердого тіла*, 10(1), сс. (2009).
- [10] А.П. Савицкий. Жидкофазное спекание с взаимодействующими компонентами. Наука, Новосибирск, с. 184 (1991).
- [11] М. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов: В 2 т./ Пер. с англ. Под ред. И.И. Новикова, И.Л. Рогельберга. – М. ГНТИ по черной и цветной металлургии, Т.2. 622 с. (1962).
- [12] Н.А. Бондаренко, В.А. Мечник. Механизмы массопереноса, структура и свойства алмазосодержащих материалов системы Fe – Cu – Ni – Sn – CrB₂ // *Тезисы международной конференции High Mat Tech*, с. 67 (2009).
- [13] Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев. *Диффузия в металлах и сплавах: Справочник. Структура и свойства металлов и сплавов*. Наук. думка. К. 510 с. (1987).
- [14] *Свойства элементов. В 2 ч. Ч. 1. Физические свойства: Справочник*. Металлургия, М. 600 с. (1976).
- [15] K.J. Hirano, M. Cohen, V.L. Averbach. Diffusion of nickel into iron // *Acta met.*, 9(5), pp. 440-445 (1961).
- [16] А.А. Смирнов. *Молекулярно – кинетическая теория металлов*. Наука, М. 488 с. (1966).
- [17] С.Д. Герурикен, И.Я. Дегтяр. *Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе*. Физматгиз, М. 564 с. (1960).
- [18] Влияние дефектов поверхностно-активных элементов на диффузию в железе/ В.А. Лазарев, Б.А. Новиков, В.М. Голиков // *Проблемы материаловедения и физики металлов*, 3, сс. 247-251 (1976).
- [19] *Свойства элементов: В 2 ч.: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова*. Металлургия, Ч.1. 600 с. (1976).
- [20] В.А. Лазарев, В.М. Голиков. Диффузия меди в железе и его сплавах // *ФММ*, 29(3), сс. 598-602 (1970).
- [21] С.В. Земский, В.С. Львов, Л.С. Макашова. Самодиффузия никеля в сплавах – никель-железо // *ФММ*, 1976. 41(4), сс. 775-781.
- [22] G. Neumann, G.M. Neumann *Surface self – diffusion of metals*/F. H. Wohlbier – Switzerland: Diffusion Information Center. 130 p. (1972).

М.О. Bondarenko¹, V.A. Mechnik¹, O.O. Kurakevich², M.V. Suprun¹,
D.L. Korostyshevskiy¹

Mechanisms of Mass Transfer and Structure Containing Diamond System in the Presence of Energy Barriers

¹Institute for Superhard Materials them. V.M. Bakul National Academy of Sciences of Ukraine,
st. Avtozavodskaja, 2, Kiev, 04074, tel. (044) 467-56-25. E-mail: bond@ism.kiev.ua

²IMPMC (Institut de Mineralogie et de Physique des Milieux Condenses), Université Pierre et Marie Curie – Paris 6, 140, rue
Lourmel, 75015 Paris, France.

The influence of pressure and duration of pressure on shrinkage kinetics, mechanism, mass transfer, structure and properties of composite materials based on containing diamond powdered iron, copper, nickel, tin and chromium dyborydu. Analysis of the basic principles of mathematical modelling of data obtained through X-ray and X-ray diffraction analysis. Based on the comparison of results of calculations and the experiment was concluded on the dominant mechanisms of formation, especially winning the structure matrix of transition zone near the diamond. Established and proven opportunity to obtain such composites with pre-specified properties.

Key words: composite, shrinkage, kinetic constants, mass transfer mechanisms, diamond, iron, copper, tin, dyboryd chrome, phase transformations, structure, properties.