

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

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, тел. (044)467-56-25*

Розглянуто особливості перенесення маси при гарячому пресуванні композиційних матеріалів, отриманих на основі порошоків заліза, міді, нікелю, олова і дибориду хрому вільними спіканням, з позицій енергетики. Встановлено та доведено можливість отримання композиційних матеріалів гарячим пресуванням з досконалою структурою і наперед заданими властивостями.

Ключові слова: енергія активації, дифузія, процеси, кінетичні рівняння, фазові перетворення, структура, властивості, суміш, залізо, мідь, нікель, олово, диборид хрому.

Стаття постуила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005

Вступ

Композиційні матеріали на основі порошоків заліза, міді, нікелю і олова виготовляють методами порошкової металургії для різних галузей промисловості. Для надання своєрідних властивостей і поліпшення структури в ці матеріали вводять бориди перехідних матеріалів [1,2]. Тому вони привернули до себе увагу як в експериментальній так і в теоретичній областях. Відомо [3], що введення дибориду хрому (CrB₂) до складу вихідної суміші Fe – 32 %Cu – 9 %Ni – 8 %Sn (вагових %) за певних умов спікання поліпшує структуру композита з одночасним підвищенням експлуатаційних властивостей. Проте механізм впливу CrB₂ на покращення структури цих композитів нез'ясовано.

Такі композиційні матеріали – доволі складні об'єкти для дослідження через велику кількість фізико-механічних властивостей вихідних речовин, неізометричні умови спікання, природи процесів, що відбуваються, широкий спектр точкових дефектів, тощо. Усе це зумовлює зміну механізмів перенесення маси, фазових і структурних перетворень. Досі не зроблено ґрунтового пояснення процесів, явищ та ефектів, які сприяють поліпшенню структури композитів з одночасним підвищенням їх механічних властивостей. Не виявлено також кількісних співвідношень, які дали б змогу встановити залежності властивостей композиту від складу речовин та технологічних режимів спікання. Ці обставини не дають можливості отримати композиційні матеріали із наперед заданими властивостями і керувати ними. Для цього необхідно вивчити процеси, які відбуваються при спіканні

певної системи в широкому інтервалі тиску і тривалості термічної обробки, їх вплив на структуру і фізико-механічні властивості композитів.

У роботі у рамках моделі [4] вперше виконано аналіз можливих механізмів перенесення маси, енергії активації дифузійних і суто хімічних процесів та кінетичних параметрів при гарячому пресуванні сплавів, отриманих вільним спіканням на основі вихідної суміші Fe – 32 %Cu – 9 %Ni – 8 %Sn (вагових %) і аналогічних сумішей з добавками CrB₂, в широкому інтервалі тиску і тривалості термічної обробки. Зроблено спробу з'ясувати фізичний зміст кінетичних констант, передбачити структуру та властивості досліджуваних композитів.

I. Матеріали і методи дослідження

В якості вихідних речовин використовували порошки міді ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), олова ПО-1 (ГОСТ 9723-73), нікелю (ГОСТ 9722-79), заліза (ГОСТ 9849-86) і дибориду хрому (CrB₂). Порошки цих металів і неметалів піддавали механічному обробленню в барабанному млині з використанням розмольних тіл (куль) із високоцільної 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 10:1, тривалість оброблення – 10 год. Розміри готових частинок порошоків не перевищували 5 мкм. Для виготовлення дослідних зразків приготували суміші таких складів: Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (I), Fe-31,36%Cu-8,2%Ni-7,84%Sn-2,0%CrB₂ (II), Fe-

30,72%Cu-8,64%Ni-7,68%Sn-4,0%CrB₂ (III), Fe-30,08%Cu-8,46%Ni-7,52%Sn-6,0%CrB₂ (IV), Fe-29,44%Cu-8,28%Ni-7,36%Sn-8,0%CrB₂ (V). Вихідні речовини змішували у спиртовому середовищі. Зміна кількості CrB₂ у сумішах I – V слугувала критерієм зміни їх хімічного складу, відображаючи зміни усадки і її швидкості, енергетичних констант спікаємих систем, структури і властивостей готових зразків. Наважки масою 5,314 г суміші I, 5,279 г суміші II, 5,244 г суміші III, 5,210 г суміші IV і 5,164 г суміші V закладали в жаростійкі форми із засипним отвором діаметром 10 мм із подальшим пресуванням при кімнатній температурі та початковому тиску 100 МПа.

Отриманні брикети піддавали спочатку вільному спіканню в муфельній печі SNOL 7,2/100 при температурі 800 °С протягом однієї години, а в подальшому – гарячому пресуванню на гідравлічному пресі ПГР 400 10Т у змінних умовах тиску. Брикети, отримані на основі суміші I, пресували при $p = 100$ МПа (зразок 1), $p = 130$ МПа (зразок 2), $p = 160$ МПа (зразок 3), $p = 200$ МПа (зразок 4), суміші II – при $p = 100$ МПа (зразок 5), $p = 130$ МПа (зразок 6), $p = 160$ МПа (зразок 7), $p = 200$ МПа (зразок 8), суміші III – при $p = 100$ МПа (зразок 9), $p = 130$ МПа (зразок 10), $p = 160$ МПа (зразок 11), $p = 200$ МПа (зразок 12), суміші IV – при $p = 100$ МПа (зразок 13), $p = 130$ МПа (зразок 14), $p = 160$ МПа (зразок 15), $p = 200$ МПа (зразок 16), суміші V – при $p = 100$ МПа (зразок 17), $p = 130$ МПа (зразок 18), $p = 160$ МПа (зразок 19), $p = 200$ МПа (зразок 20) і одночасно записували лінійну усадку l . Запис здійснювали за допомогою електронного індикатора DIGCO 10 з цифровим відліком при кроці дискретності 0,001 мм.

На основі отриманих експериментальних даних лінійної усадки l розраховували швидкість відносної усадки da/dt з кроком 2 с, використовуючи кубічні сплай-функції. За допомогою розрахованих значень da/dt та фізичних положень, наведених у [4],

обчислювали позірну енергію активації (тут і далі енергія активації) і кінетичні параметри у процесі гарячого пресування зразків. Фізичний зміст цих кінетичних констант розшифрували порівнянням отриманих результатів з відомими експериментальними та теоретичними даними.

Структуру зразків досліджували на універсальному мікроскопі МЕТАН Р-1 $\times 2000$. Фазовий склад сплавів досліджували за допомогою рентгеноструктурного аналізу на установці ДРОН-2 у Cu-K α випромінюванні. Контрольні вимірювання твердості виконували за допомогою прибору ТК2М за шкалою HRA при навантаженні 60 кг.

II. Результати дослідження та їх обговорення

Аналіз процесів, які відбуваються при спіканні, дослідження їх впливу на структуру і властивості композиційних матеріалів зручно проводити на основі залежностей усадки l і її швидкості da/dt , отриманих при варіюванні хімічного складу, температури і тиску, від тривалості термічної обробки t .

Графічні залежності лінійної усадки l зразків 1-4, наведені на рис. 1а, швидкості усадки da/dt – на рис. 1б. Як бачимо, при збільшенні тиску від 100 до 160 МПа значення усадки l зростають для зразків 1-3 (рис. 1а – криві 1-3). При подальшому збільшенні тиску спостерігається незначне збільшення l (рис. 1а – крива 4). Це означає, що в даному випадку відбулося ущільнення складових вихідної суміші, тому подальше збільшення тиску мало впливає на усадку l .

З рис. 1б видно, що залежності швидкості усадки da/dt зразків 1-4 мають нелінійний характер. Зростання швидкості усадки на початкових етапах процесу пов'язане із ефективним ущільненням елементів вихідної суміші внаслідок збільшення тиску пресування. З моменту стабілізації системи на

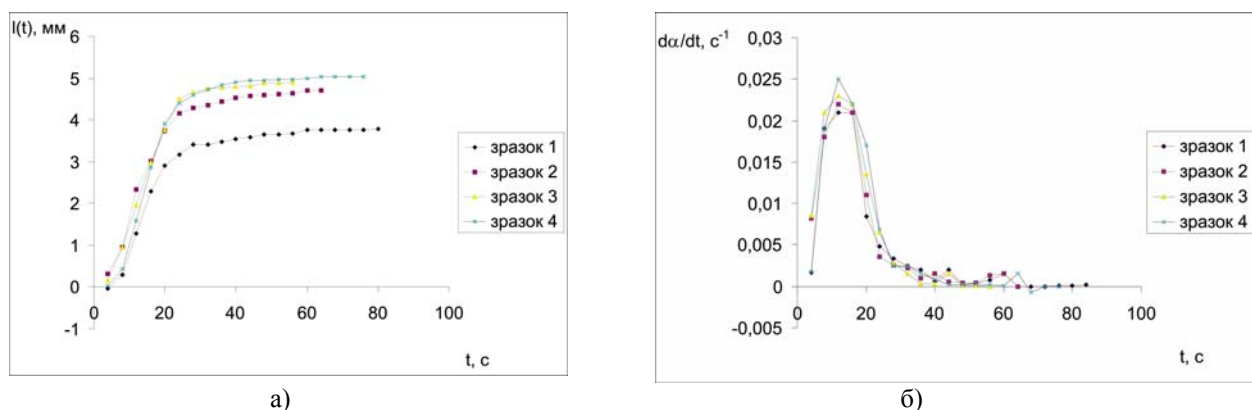


Рис. 1. Залежності лінійної усадки l (а) і швидкості відносної усадки da/dt (б) від часу термічної обробки t при гарячому пресуванні чотирьохкомпонентних сплавів Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn, отриманих вільним спіканням при $T = 800^\circ\text{C}$, в умовах зміни тиску p :

1 – $p = 100$ МПа (зразок 1), 2 – $p = 130$ МПа (зразок 2), 3 – $p = 160$ МПа (зразок 3),
4 – $p = 200$ МПа (зразок 4);



Рис. 2. Зображення ділянок структури у чотирьохкомпонентних сплавів Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn ($\times 2000$), отриманих вільним спіканням при $T = 800^\circ\text{C}$ із подальшим гарячим пресуванням в умовах зміни тиску p : а – $p = 100$ МПа (зразок 1), б – $p = 160$ МПа (зразок 3), в – $p = 200$ МПа (зразок 4);

наступних етапах пресування (тривалість термічної обробки $t = 15-30$ с) швидкість усадки починає зменшуватися. Це пов'язано із тим, що взаємодія рідкої і твердої фаз меншою мірою відображається на усадці і її швидкості, ніж ущільнення вихідних елементів при зростанні тиску пресування на попередніх етапах. Тим не менш ця взаємодія має фізичну і суто хімічну природу і суттєво впливає на структуру та фізико-механічні властивості композиту. На завершальних етапах процесу спостерігається подальше згасання швидкості усадки. Коливання швидкості усадки на цих етапах процесу вказує про наявність дифузійних та хімічних процесів, які обумовлюють фазові перетворення і структурні зміни.

Зображення мікроструктури зразків 1, 3 і 4, наведено на рис. 2.

Як бачимо, що при збільшенні тиску пресування розміри пор суттєво зменшуються (рис. 2а-в). При цьому структура зразків 3 і 4, які отримано при більшому тиску (160 і 200 МПа), здрібнена і більш однорідна. Підвищення структурної досконалості в зразках 3 і 4 пов'язано із тим, що збільшення тиску пресування призводить до різкого зростання коефіцієнтів дифузії твердих частинок заліза, міді і нікелю у рідкій фазі в системі Cu – Sn, що сприяє як

ущільненню елементів, так і збільшенню густини композиту.

У зв'язку з цим зупинимося дещо детальніше на аналізі залежностей лінійної усадки l і її швидкості da/dt від вмісту чи концентрації (K , ваг. %) дибориду хрому (CrB_2) у вихідній шихті при гарячому пресуванні зразків (рис. 3 і 4).

Як бачимо, l нелінійно залежить від K . При збільшенні K від 0 до 2 ваг. % значення l зростає для усього діапазону тиску p і тривалості термічної обробки (див. рис. 3а, б – криві 1 і 2). Зазначимо, що при незначній кількості CrB_2 тверді компоненти вихідної суміші (залізо, нікель, мідь і диборид хрому) легко змочуються евтектичною рідиною Cu – Sn. Через це l зростає. Однак при збільшенні K від 2 до 6 ваг. % спостерігається зменшення l . Це зумовлено одночасною дією двох факторів: по-перше, CrB_2 тугоплавка сполука з високими значеннями пружних модулів, що і є причиною утруднення ущільненню елементів зменшення усадки при збільшенні дибориду хрому у складі вихідної речовини; по-друге, за умовами спікання $T = 800^\circ\text{C}$ і $p = 100-200$ МПа в системі досить швидко утворюються тверді розчини на основі $\alpha - \text{Fe}$ і $\gamma - \text{Cu}$ з різним вмістом елементів [3], що призводить до розширення системи і, як наслідок, до зменшення l . При

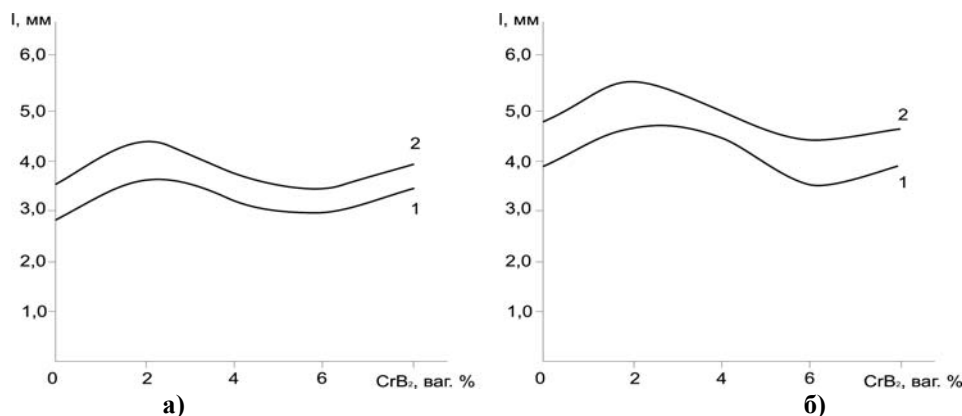


Рис. 3. Залежності лінійної усадки l від відносної концентрації CrB_2 у вихідній суміші Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (ваг. %) при гарячому пресуванні зразків, отриманих вільним спіканням при $T = 800^\circ\text{C}$ протягом години, в умовах зміни тиску і тривалості термічної обробки:
а: $p = 100$ МПа; 1 – $t = 20$ с, 2 – $t = 40$ с ; б: $p = 200$ МПа; 1 – $t = 20$ с, 2 – $t = 40$ с

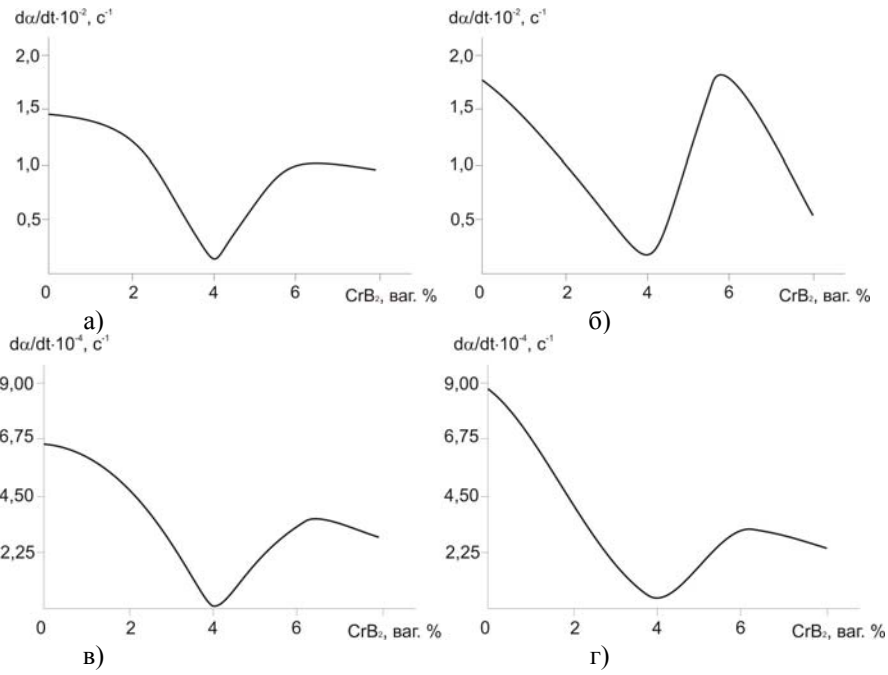
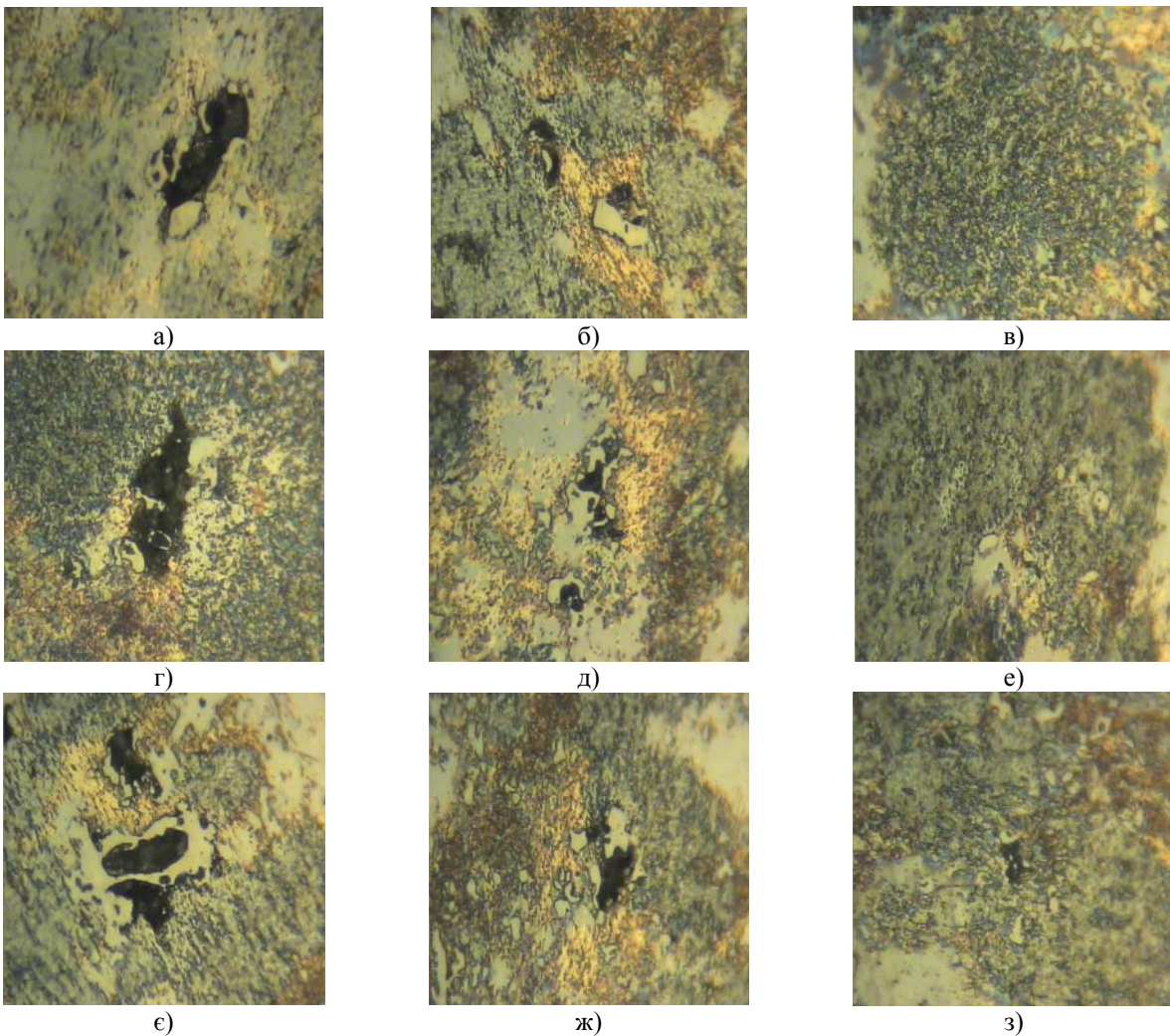


Рис. 4. Залежності швидкості усадки da/dt від відносної концентрації CrB_2 у вихідній суміші Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (ваг. %) при гарячому пресуванні зразків, отриманих вільним спіканням при $T = 800^\circ C$ протягом години, в умовах зміни тиску і тривалості термічної обробки:

$a - p = 100$ МПа; $t = 20$ с; $б - p = 200$ МПа, $t = 20$ с, $в - p = 100$ МПа; $t = 40$ с; $г - p = 200$ МПа, $t = 40$ с



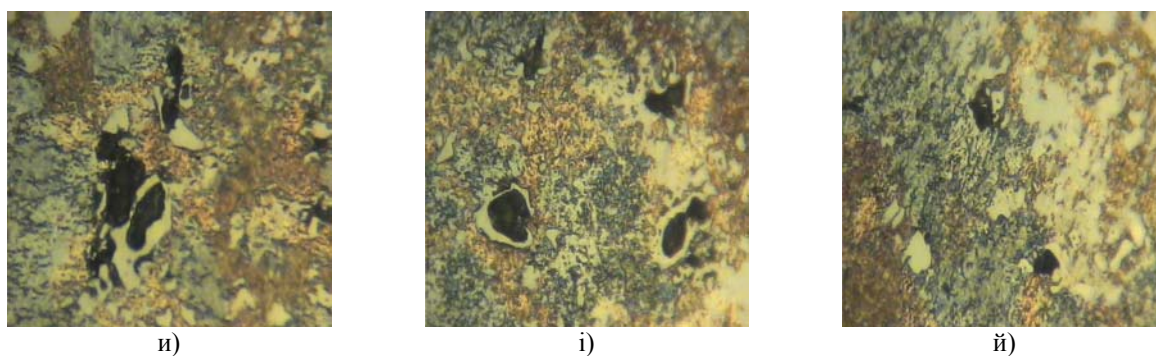


Рис. 5. Зображення ділянок структури у п'ятикомпонентних зразках, отриманих на основі вихідних сумішей II – V вільним спіканням при $T = 800^{\circ}\text{C}$ із подальшим гарячим пресуванням в умовах різного тиску p ($\times 2000$): а – $p = 100$ МПа (зразок 5); б – $p = 160$ МПа (зразок 7); в – $p = 200$ МПа (зразок 8); г – $p = 100$ МПа (зразок 9); д – $p = 160$ МПа (зразок 11); е – $p = 200$ МПа (зразок 12); є – $p = 100$ МПа (зразок 13); ж – $p = 160$ МПа (зразок 15); з – $p = 200$ МПа (зразок 16); и – $p = 100$ МПа (зразок 17); і – $p = 160$ МПа (зразок 19); й – $p = 200$ МПа (зразок 20).

подальшому збільшенні CrB_2 від 6 до 8 ваг. % спостерігається незначне зростання l . Збільшення l в цьому разі можна пояснити подрібнення частинок дибориду хрому, що позитивно впливає на ущільнення вихідних елементів і механізми перенесення маси.

Результати розрахунків швидкості усадки da/dt , отриманих на основі експериментальних даних лінійної усадки, наведені на рис. 4. Видно, що збільшення концентрації CrB_2 у вихідній суміші Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn призводить як до зменшення, так і збільшення da/dt . Мінімум da/dt (рис. 4а, б – криві 1 і 2) відповідає умові $K = 4\%$. При збільшенні концентрації CrB_2 від 4 до 6% відбувається зростання швидкості усадки і її згасання при подальшому збільшенні цього параметру. Відмітимо, що подібний характер залежностей da/dt від концентрації CrB_2 у вихідній суміші спостерігається і для більшої тривалості термічної обробки (рис. 4в, г – криві 1 і 2). Відмінності швидкості усадки при гарячому пресуванні досліджуваних зразків пов'язані із зміною елементного складу, механізмів перенесення маси і утворенням нових фаз, що було підтверджено результатами рентгеноспектрального аналізу [3].

Характерною особливістю отриманих результатів є те, що положення максимуму усадки (рис. 3а, б – криві 1 і 2) відповідає умові $K = 2\%$ для різних тисків пресування і різної тривалості термічної обробки. Це дозволяє вважати, що в цьому разі отримуємо композит з більш досконалою структурою і підвищеними механічними характеристиками.

З метою перевірки такого твердіння перейдемо до вивчення структури і механічних характеристик отриманих зразків. Зображення ділянок мікроструктури досліджуваних композитів 5-20,

отриманих на основі сумішей II – V, наведено на рис. 5. У структурі цих зразків спостерігається ОЦК тверді розчини на основі $\alpha - \text{Fe}$, тверді розчини нікелю і заліза в системі Cu – Sn, ГЦК тверді розчини на основі $\gamma - \text{Cu}$ і $\gamma - \text{Ni}$, тверді, а також β - і γ -фази на основі Cu – Sn. Фазовий склад зразків 7, 8, 11, 12, 15, 16, 19 і 20, які отримано при більшому тиску, порівняно із зразками 5, 9, 13 і 17, отриманих при меншому тиску, відрізняється вмістом вихідних елементів у твердих розчинах.

Структура зразків 5, 9, 13 і 17, які містять 2, 4, 6 і 8% CrB_2 у вихідній суміші Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (відповідно суміші II, III, IV і V), отриманих при однаковому тиску 100 МПа, ідентична (рис. 5а, г, є, и). В структурі цих зразків спостерігаються як крупні, так і дрібні пори, а також нерівномірний розподіл фаз. При збільшенні тиску пресування розміри пор суттєво зменшуються (рис. 5в, е, з, й). При цьому структура зразків стає більш однорідною. Характерною особливістю зразка 8, отриманого при концентрації CrB_2 $K = 2\%$ (вагових) і максимальному тиску 200 МПа, на відміну від зразків 12, 16 і 20, отриманих при більшій концентрації CrB_2 , є відсутність пор і щільно упакована структура.

Результати визначення твердості і густини зразків наведено в таблиці. Додатки CrB_2 поліпшують рівень механічних характеристик отриманих зразків. Так твердість зразків 5, 9, 13 і 17 складає 51, 50, 50, 50 відносних одиниць порівняно з 48 відносних одиниць для зразка 1, що не вміщує в складі вихідних речовин дибориду хрому. Такий самий вплив чинить CrB_2 і на зразки, отриманих при більшому тиску пресування. Так, твердість зразків 7, 8, отриманих при тиску 160 і 200 МПа, складає 50, 52 відносних одиниць порівняно з 51 відносних одиниць

Таблиця

		Середні значення твердості														
Номер зразків		1	3	4	5	7	8	9	11	12	13	15	16	17	19	20
Значення твердості по шкалі НРА при навантаженні 60 кг		48	49	50	51	51	52	50	54	56	50	53	55	50	54	55

для зразка 5, отриманого при $p = 100$ МПа, але значно збільшується показник густини. У зразках 9, 11, 12 і 17, 19, 20, отриманих на основі суміші III і V при аналогічних умовах пресування спостерігається підвищення твердості.

Отже, при гарячому пресуванні зразків, отриманих вільним спіканням, відбуваються дифузійні і хімічні процеси, які впливають на швидкість усадки, механізми ущільнення, структуру і властивості композиту. Розглянемо ці процеси і спробуємо з'ясувати їх з позицій енергетики.

Для обчислення енергії активації процесів і кінетичних параметрів при гарячому пресуванні зразків використовуємо рівняння [4]

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^m (1-\alpha)^n K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = m \ln \alpha + n \ln(1-\alpha) + \ln K_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

де da/dt – швидкість усадки; $\alpha = l(t)/l(t_0)$ – відносна усадка; $l(t)$, $l(t_0)$ – лінійні розміри зразка в момент пресування відповідно змінний і початковий; m і n – кінетичні параметри процесу, що контролюють відповідно дифузію і хімічні реакції; K_0 – передекспоненціальний фактор, що визначає частоту коливання атома у кристалічній решітці елемента; E_a – енергія активації дифузійних і хімічних процесів, що визначає рівень енергетичного бар'єра, який повинні здолати атоми реакційної системи, що спікається; R – газова стала; T – температура спікання.

Аналіз зводиться до обчислення кінетичних констант α , K_0 , E_a , m і n за рівняннями (1) і (2), які задовольняють експериментальним даним швидкості усадки, з подальшим розшифруванням їх фізичного змісту.

Остаточні рівняння, які виражають взаємозв'язок досліджуваних фізичних величин на завершальному етапі пресування зразків мають такий вигляд:

для зразка 1

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,26} (1-\alpha)^{0,25} \cdot 1,71 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{239}{RT}\right), \quad (3)$$

для зразка 2

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,28} (1-\alpha)^{0,26} \cdot 2,20 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{249}{RT}\right), \quad (4)$$

для зразка 3

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,35} (1-\alpha)^{0,34} \cdot 2,80 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{258}{RT}\right), \quad (5)$$

для зразка 4

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,37} (1-\alpha)^{0,36} \cdot 2,75 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{271}{RT}\right) \quad (6)$$

для зразка 5

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,32} (1-\alpha)^{0,40} \cdot 1,80 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{138}{RT}\right), \quad (7)$$

для зразка 6

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,36} (1-\alpha)^{0,49} \cdot 2,35 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{150}{RT}\right), \quad (8)$$

для зразка 7

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,39} (1-\alpha)^{0,57} \cdot 2,91 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{171}{RT}\right), \quad (9)$$

для зразка 8

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,40} (1-\alpha)^{0,62} \cdot 3,22 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{183}{RT}\right) \quad (10)$$

для зразка 9

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,29} (1-\alpha)^{0,35} \cdot 1,71 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{166}{RT}\right), \quad (11)$$

для зразка 10

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,31} (1-\alpha)^{0,38} \cdot 1,87 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{173}{RT}\right), \quad (12)$$

для зразка 11

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,34} (1-\alpha)^{0,41} \cdot 2,15 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{190}{RT}\right), \quad (13)$$

для зразка 12

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,36} (1-\alpha)^{0,48} \cdot 2,61 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{196}{RT}\right), \quad (14)$$

для зразка 13

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,28} (1-\alpha)^{0,33} \cdot 1,65 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{203}{RT}\right), \quad (15)$$

для зразка 14

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,29} (1-\alpha)^{0,34} \cdot 1,82 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{212}{RT}\right), \quad (16)$$

для зразка 15

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,30} (1-\alpha)^{0,35} \cdot 1,91 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{219}{RT}\right), \quad (17)$$

для зразка 16

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,31} (1-\alpha)^{0,36} \cdot 2,11 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{223}{RT}\right), \quad (18)$$

для зразка 17

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,32} (1-\alpha)^{0,38} \cdot 2,40 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{155}{RT}\right), \quad (19)$$

для зразка 18

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,35} (1-\alpha)^{0,40} \cdot 2,70 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{180}{RT}\right), \quad (20)$$

для зразка 19

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,36} (1-\alpha)^{0,43} \cdot 2,96 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{186}{RT}\right), \quad (21)$$

для зразка 20

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,40} (1-\alpha)^{0,45} \cdot 3,04 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{197}{RT}\right), \quad (22)$$

З аналізу рівняння (3) випливає, що при гарячому пресуванні зразка 1 при тиску 100 МПа відбуваються одночасно два процеси: дифузія ($m = 0,26$) і хімічна реакція ($n = 0,25$) між вихідними елементами. Енергія активації $E_a = 239$ кДж/моль майже збігається з експериментально отриманою енергією активації дифузії олова в α – Fe $E_a = 227$ кДж/моль [5]. Водночас розрахункове значення $E_a = 239$ кДж/моль перевищує експериментально отриману енергію активації граничної дифузії нікелю по міді $E_a = 71$ кДж/моль [6] і енергію активації у сплаві Cu – 20 % Sn $E_a = 82$ кДж/моль [7]. Характерна риса рівняння (3) полягає в тому, що частота

$K_0 = 1,71 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ перевищує частоту Дебая для олова $K_0 = 0,42 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$, міді $K_0 = 0,66 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$, нікелю $K_0 = 0,78 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ і заліза $K_0 = 0,87 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$. Це свідчить про те, що атоми у кристалічних решітках міді, нікелю та заліза на завершальному етапі процесу перебувають у збудженому стані, і це сприяє їм контактувати між собою.

Отже можна вважати, що при гарячому пресуванні зразка 1 механізм перенесення маси має фізичну і суто хімічну природу, контролюється одночасно дифузією олова $\alpha - \text{Fe}$, граничною дифузією нікелю по міді і взаємодією дифузії в системі $\text{Cu} - \text{Sn}$. При цьому дифузійні ($m = 0,26$) та хімічні ($n = 0,25$) процеси однаковою мірою впливають як на кінетику, так і на структуру та властивості композиту.

Порівняння кінетичних констант, отриманих за рівняннями (3)–(5), показує, що при збільшенні тиску пресування від 100 до 160 МПа енергія активації збільшується від 239 до 258 кДж/моль, що збігається з експериментально отриманими енергією активації гетеродифузії нікелю в $\alpha - \text{Fe}$ $E_a = 234$ кДж/моль [8], в олові $E_a = 267$ кДж/моль [9] та поверхневої дифузії заліза в $\gamma - \text{Fe}$ $E_a = 249$ кДж/моль [10]. Характерна риса рівнянь (4) і (5) полягає в тому, що збільшення енергії активації від 249 до 258 кДж/моль супроводжується одночасним збільшенням передекспоненціального множника K_0 від $2,20 \cdot 10^{13}$ до $2,80 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$. При цьому ефект енергії активації переважає. Енергія активації $E_a = 271$ кДж/моль, що отримана за рівнянням (6) при $p = 200$ МПа, узгоджується з експериментально отриманими енергією активації гетеродифузії нікелю в олові $E_a = 267$ кДж/моль [9] об'ємної дифузії нікелю в $\alpha - \text{Fe}$ $E_a = 234$ кДж/моль [11], об'ємної міді в $\alpha - \text{Fe}$ в $\gamma - \text{Fe}$ $E_a = 288$ кДж/моль [12], а також енергією активації при гарячому пресуванні сплаву $\text{Ni} - 47\% \text{Sn}$ $E_a = 271$ кДж/моль [13].

Отже збільшення тиску від 100 до 200 МПа призводить до об'ємних дифузійних процесів при гарячому пресуванні зразка 4.

Проаналізуємо процеси, які відбуваються при гарячому пресуванні зразків 5 – 8. З рівнянь (7) і (3), випливає що введення добавки дибориду хрому CrB_2 у кількості 2% (вагових) суттєво змінює енергію активації і кінетичні константи. Зменшення E_a від 239 до 138 кДж/моль у розглядуваних рівняннях означає, що при гарячому пресуванні зразка 5 відбулися перетворення, які призвели до вдосконалення структури з одночасним підвищенням рівня механічних властивостей композита. Збільшення m від 0,26 до 0,32 і n від 0,25 до 40 у цих рівняннях засвідчує, що при гарячому пресуванні зразка 5 дифузійні і хімічні процеси протікають більш ефективно, ніж при пресуванні зразка 1. Нерівність $n > m$ вказує, що на структуру і властивості зразка 5 хімічні процеси впливають значніше. Додаткове підтвердження цих результатів було отримано із температурної залежності енергії активації дифузії у сплавах [14]. Так, зокрема, було встановлено, що в сплавах, фазовий склад яких відрізняються від

первинних, відбувається різке падіння енергії активації дифузії з одночасним підвищенням рівня їх механічних властивостей. Доказом того, що при гарячому пресуванні зразка 5 відбулися фазові і структурні перетворення, виявлені за допомогою кінетичного аналізу, є також експериментально спостережувані тверді розчини на основі CrB_2 і фази Fe_2B , FeB , яких не було в структурі зразка 1 [3].

Енергія активації отримана за рівнянням (7), узгоджується з експериментально отриманими енергією активації поверхневої дифузії для заліза $E_a = 130$ кДж/моль [10], міді за залізом $E_a = 117$ кДж/моль [8], взаємної дифузії в системі $\text{Cu} - \text{Sn}$ $E_a = 156$ кДж/моль [15], а також дифузії бору в $\gamma - \text{Fe}$ $E_a = 87$ кДж/моль [12].

У випадку збільшення тиску при гарячому пресуванні зразків 6 ($p = 130$ МПа), 7 ($p = 160$ МПа) і 8 ($p = 200$ МПа) всі кінетичні константи у рівняннях (8)–(10) мають більше значення, ніж в (7), отримані при меншому тиску (100 МПа). Це пов'язано з тим, що збільшення тиску в зазначеному інтервалі призводить до зміни механізмів перенесення маси, усадки і її швидкості (див. криві 2 – 4 на рис 16), пористості (див рис. 2д, е) і, як наслідок, структури та властивостей цих композитів. Енергії активації $E_a = 150$ кДж/моль, $E_a = 171$ кДж/моль і $E_a = 183$ кДж/моль, отримані за рівняннями (8) – (10), узгоджується з експериментально отриманими енергією активації взаємної дифузії в системі $\text{Cu} - \text{Sn}$ $E_a = 156$ кДж/моль [15], поверхневої дифузії для нікелю $E_a = 158$ кДж/моль [16], дифузії олова в міді $E_a = 184$ кДж/моль [17], дифузії заліза в нікелі $E_a = 193$ кДж/моль [9], дифузії нікелю в міді $E_a = 194$ кДж/моль [18].

Таким чином, аналіз отриманих даних показує, що енергія активації і кінетичні параметри відображають процеси, які відбуваються при гарячому пресуванні, і їх можна використати для передбачення структури і властивостей композитів.

З формули (11) видно, що для зразка 9, що вміщує 4% (вагових) CrB_2 у складі вихідних речовин (суміші III), механізми перенесення маси визначаються дифузією ($m = 0,29$) і хімічною реакцією ($n = 0,35$). Нерівність $n > m$ засвідчує, що в цьому випадку суто хімічні процеси впливають значніше. Енергія активації $E_a = 166$ кДж/моль отримана за рівнянням (11), перевищує аналогічний параметр $E_a = 138$ кДж/моль, отриманого за рівнянням (7) для зразку 5, який вміщує 2% (вагових) CrB_2 . Вона майже збігається з експериментально отриманими енергією активації взаємної дифузії у сплаві $\text{Cu} - \text{Sn}$ $E_a = 156$ кДж/моль [15] і $\text{Ni} - \text{Cr}$ $E_a = 171$ кДж/моль [12], поверхневої дифузії для міді $E_a = 163$ кДж/моль і нікелю $E_a = 168$ кДж/моль [19], гетеродифузії олова в міді $E_a = 168$ кДж/моль [20].

Так само як і для зразків 6 – 8, підвищення тиску призводить до збільшення кінетичних параметрів m , n і енергії активації E_a при гарячому пресуванні зразків 10 – 12 (рівняння (12) – (14)), що містять 4% вагових CrB_2 у складі вихідних речовин. Зростання цих величин пов'язано зі зміною механізмів

перенесення маси в наслідок підвищення як дифузійних, так і хімічних процесів. Енергії активації $E_a = 173$ кДж/моль, $E_a = 190$ кДж/моль, $E_a = 196$ кДж/моль, отриманих за рівняннями (12) – (14), добре узгоджуються експериментально встановленими енергією активації гетеродифузії олова в міді $E_a = 184$ кДж/моль [17], заліза в нікелі $E_a = 193$ кДж/моль [9], нікелю в міді $E_a = 209$ кДж/моль [18], самодифузії для міді $E_a = 205$ кДж/моль [12].

Для дослідження енергетичного стану зразків 13 ($p = 100$ МПа), 14 ($p = 130$ МПа), 15 ($p = 160$ МПа) і 16 ($p = 200$ МПа), отриманих на основі суміші IV, що містить 6 % дибориду хрому, гарячим пресуванням маємо рівняння (15) – (18). Їх аналіз показує, що енергії активації і кінетичні параметри при гарячому пресуванні цих зразків мають більш значення, ніж аналогічні параметри для зразків 9 – 12, отриманих на основі суміші III, що містить 4 % дибориду хрому (див. (11) – (14)). Енергії активації $E_a = 203$ кДж/моль, $E_a = 212$ кДж/моль, $E_a = 219$ кДж/моль і $E_a = 223$ кДж/моль, отриманих за рівняннями (15) – (18), добре узгоджуються експериментально отриманими енергією активації самодифузії міді $E_a = 205$ кДж/моль [12], гетеродифузії нікелю в міді $E_a = 209$ кДж/моль [18], дифузії олова в α – Fe $E_a = 227$ кДж/моль [5] і об'ємної дифузії нікелю в залізі $E_a = 229$ кДж/моль [20]. Це порівняння підтверджує високу точність числового методу розрахунку. Відмінності кінетичних параметрів m , n і K_0 в розглянутих рівняннях (15) – (18) і (11) – (14) може бути викликана тим, що зростання енергії сприяє атомам реакційних систем контактувати між собою, тобто утворює сприятливі умови для дифузії процесів.

Аналіз кінетичних констант, отриманих за рівняннями (19) – (22) і (15) – (18) показує, що збільшення концентрації дибориду хрому у вихідній суміші при гарячому пресуванні зразків 17 ($p = 100$ МПа), 18 ($p = 130$ МПа), 19 ($p = 160$ МПа) і 20 ($p = 200$ МПа) призводить до зменшення енергії активації E_a і збільшення кінетичних параметрів m , n і K_0 порівняно із зразками 13 – 16. Визначена згідно (15) енергія активації $E_a = 155$ кДж/моль у випадку гарячого пресування зразка 17 добре узгоджується з експериментально отриманими енергією активації взаємної дифузії в системі Cu – Sn $E_a = 156$ кДж/моль [15], поверхневої дифузії для нікелю $E_a = 158$ кДж/моль [16], та поверхневої дифузії для міді $E_a = 194$ кДж/моль [18]. При цьому механізм перенесення маси контролюється як дифузійною ($m = 0,32$), так і хімічною реакцією ($n = 0,38$). Енергії активації $E_a = 180$ кДж/моль, $E_a = 186$ кДж/моль і $E_a = 197$ кДж/моль, що отримані з рівнянь (20) – (22) при більшому тиску, узгоджуються з експериментально отриманими енергією активації дифузії олова в міді $E_a = 184$ кДж/моль [17], самодифузії заліза в α – Fe $E_a = 183$ кДж/моль [19], дифузії заліза в нікелі $E_a = 193$ кДж/моль [9], дифузії нікелю в міді $E_a = 193$ кДж/моль [18].

З проведених розрахунків ((3) – (22)) випливає,

що за допомогою енергії активації і кінетичних параметрів можна не тільки передбачити поведінку багатокомпонентних систем при гарячому пресуванні, але і керувати структурою і властивостями композитів. Водночас було виявлено, що енергія активації дифузійних і хімічних процесів не підлягає загальним закономірностям при гарячому пресуванні зразків, отриманих на основі сумішей Fe–32%Cu–9%Ni–8%Sn з добавками CrB₂. Так, зокрема, при концентрації CrB₂ $K = 2\%$ у вихідній суміші (див. рівн. (7) – (10)) енергія активації має найменше значення. Це пояснюється різким зростанням парціальних коефіцієнтів дифузії твердих елементів у рідкій фазі при підвищенні тиску, що і є причиною падіння енергії активації та зростання кінетичних параметрів. У цьому випадку дифузійні та хімічні процеси призводять до вдосконалення структури з одночасним підвищенням механічних властивостей. Проте при збільшенні концентрації дибориду хрому у вихідній суміші спостерігається як збільшення, так і зменшення енергії активації при гарячому пресуванні. У цій ситуації дифузійні та хімічні процеси по-різному впливають на механізми перенесення маси і, як наслідок, структуру та властивості зразків. Ці результати узгоджуються з дослідженнями, наведеними у працях [5–21].

Висновки

1. Показано, що запропонована модель відображає процеси, які відбуваються при спіканні багатокомпонентних сплавів у широкому інтервалі тиску і тривалості термічної обробки.
2. Досліджено вплив добавки дибориду хрому на кінетику усадки, механізми перенесення маси, структуру і властивості зразків, отриманих на основі порошків заліза, міді, нікелю і олова вільним спіканням у звичайній муфельній печі із подальшим гарячим пресуванням в умовах різного тиску і різної тривалості термічної обробки.
3. Описано енергетичний стан при гарячому пресуванні зразків для загального випадку, коли швидкість усадки контролює як дифузія, так і хімічна реакція. Показано, що в залежності від хімічного складу і умов термічної обробки механізм перенесення маси при спіканні може визначатися поверхневою і граничною дифузійними, взаємною – гетеродифузійною, об'ємною дифузійною, або їх комбінаціями. Ці процеси по-різному впливають на структуру і властивості композитів.
4. Встановлено положення максимуму і мінімуму для швидкості усадки і енергії активації від вмісту дибориду хрому у вихідній суміші при гарячому пресуванні досліджуваних зразків. Визначено $p - t$ умови і склад вихідних речовин за яких відбувається поліпшування структури з одночасним підвищенням рівня механічних характеристик композиту.
5. Встановлено та доведено можливість отримання композиційних матеріалів з досконалою структурою і наперед заданими властивостями.

Результати досліджень вказують на їх перспективність як в прикладних, так і теоретичних областях.

Бондаренко М.О. – доктор технічних наук, завідувач науково-технологічного центру бурового інструмента;

Мечник В.А. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;

Супрун М.В. – молодший науковий співробітник.

- [1] Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. *Тугоплавкие соединения*. Металлургия, М, 560 с. (1976).
- [2] Р. Телле, Е. Фендлер, Г. Петров. Квазитройная система $TiB_2 - W_2B_5 - CrB_2$ и ее возможности в эволюции твердых материалов // *Порошковая металлургия*, **3**, сс. 58-69 (1993).
- [3] Н.В. Новиков, Н.А. Бондаренко, О.Г. Кулик и др. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 2. Физико-химические особенности формирования структуры и свойств // *Физическая мезомеханика*, **7** (3), сс. 79-87 (2004).
- [4] Н.В. Новиков, Н.А. Бондаренко, В.А. Мечник и др. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 1. Математическая модель // *Физическая мезомеханика*. **7**(3), сс. 71-78 (2004).
- [5] Г.Б. Федоров, Ф.И.Жомов, Е.А. Смирнов и др. Диффузия фосфора, сурьмы и олова в α – железе и его сплавах // *Металлургия и металловедение чистых металлов*, **13**, сс. 149-153 (1979).
- [6] М.А. Криштал, М.А. Выбойщик, Д.М. Левин Образование дислокаций в диффузионной зоне и диффузия по дислокациям // *Диффузионные процессы в металлах*. Изд-во ТПИ, Тула. сс. 184-210 (1973).
- [7] N. Prinz, H. Wever Diffusion von ^{64}Cu and ^{113}Sn in der geordneten β – Messing – Phase des Sistem Cu/Sn // *Phys. Statuus solid A*, **61** (2), pp. 505-512 (1980).
- [8] С.В. Земский, В.С. Львов, Л.С. Макашова. Самодиффузия никеля в сплавах – никель-железо // *ФММ*, **41**(4), сс. 775-781 (1976).
- [9] N.I. Chuang, K. Wandelt. Stady of interdiffusioun of Ni/Fe layer bu auger sputter profiling // *Surfase. Sci.*, **81**(2), pp. 355-369 (1979).
- [10] G. Neumann, G.M. Neumann Surfase selfdiffusion of metals // *F.H. Vohlibier Switserlend: Diffusion Information Center*, 130 p. (1972).
- [11] K.J. Hirano, M. Cohen, V.L. Averbach. Diffusion of nickel into iron // *Acta met.*, **9**(5), pp. 440-445 (1961).
- [12] Свойства элементов. В 2-х томах. Физические свойства. Справочник. Металлургия, М. 1 т. – 600 с. (1976).
- [13] Н.А. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун и др. Уплотнение сплавов Cu – Sn, Ni – Sn, Fe – Sn, полученных спеканием в муфельной печи с последующим прессованием // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*. Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «Алкон» НАН Украины. К. сс. 16-23 (2008).
- [14] А.А. Смирнов. *Молекулярно-кинетическая теория металлов*. Наука, М. 488 с. (1966).
- [15] Н. Oikawa, A. Hosoi Interdiffusion in Cu – Sn solid solution. Confirmation of fnomalously large kirkendall effect // *Ser. Met.*, **9** (8), pp. 823-828 (1975).
- [16] Н. Nakajima Diffusion of nickel in leand – cadmium alloys // *Ser. Met.* **15**, pp. 577-580 (1981).
- [17] S.K. Sen Dutt, A.K. Barua Impurity diffusion in metals. Tin in copper and lead in silver // *Phys. Status solidi A*, **32**(1), pp. 345-349 (1975).
- [18] А.М. Блинкин, Л.С. Ожигов, В.В. Воробьев и др. Диффузия никеля в меди, армированного вольфрамом // *ФММ*, **27**(3), сс. 615-618 (1970).
- [19] Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев. Диффузия в металлах и сплавах: *Справочник. Структура и свойства металлов и сплавов*. Наук. думка, К. 510 с. (1987).
- [20] С.В. Земский, В.С. Львов, Л.С. Макаров. Самодиффузия в сплавах никель – железо // *ФММ.*, **41**(4), сс. 775-781, (1976).

М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун

M.O. Bondarenko, V.A. Mechnik, M.V. Suprun

Energy State and Mass Transfer Mechanisms at Hot Pressing of Alloys Fe - Cu - Ni - Sn I Fe - Cu - Ni - Sn - CrB₂

*Institute of superhard materials of V.N.Bakulja NAS Ukraine,
st. Avtozavodskaja, 2, Kiev, 04074, tel. (044) 467-56-25 E-mail: bond@ism.kiev.ua*

Features of mass transfer are viewed at hot pressing of the composites received on the basis of powders gland, honey, nickel, stannum and chromes boride by the free sintering, from a power engineering position. It is positioned and proved possibility of reception of composites by hot pressing with perfect structure and beforehand given properties.

Key words: critical increment of energy, diffusion, processes, the kinetic equations, phase transformations, structure, properties, an intermixture, iron, cuprum, nickel, stannum, chromes boride.