

УДК 669.017.14:539.89

А. И. Боримский, П. А. Нагорный, В. Г. Делеви, кандидаты техн. наук; Т. Ю. Чипенко, В. Н. Крикун, Е. Ф. Кузьменко, инженеры

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Co–Fe КАРБИДАМИ TaC, NbC И WC НА ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ГРАФИТОМ ПРИ НАГРЕВЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

On heating up to 1600 K at a pressure of 4,8–5,0 ГПа the structures of the contact melting zones formed during the interaction of the Co-Fe system alloys doped with TaC, NbC and WC carbides and graphite contain (irrespective of the carbide content of alloys) phases, characteristic both of the stable (solid solution - graphite), and metastable (solid solution - Me_3C -type carbides) states of the alloys. The distributions of phases and sublayers in the contact melting zones correspond to a horizontal section of the phase diagram of the Fe-C system. The sublayer, which forms on the border with graphite and contains no carbides, corresponds to the peritectic region of the diagram at high pressure.

Зарождению и росту кристаллов алмаза при высоких давлениях и температурах (p , T -параметрах) в области его термодинамической стабильности предшествует контактное плавление на границе графита с металлом (сплавом)–растворителем углерода, которые являются основными компонентами ростовой среды. Процессы диффузии, образования и роста фаз различного состава в зоне контактного плавления оказывают существенное влияние на кинетику роста и качество синтезируемых кристаллов алмаза [1, 2].

Исследование указанных процессов методом контактных пар показало [1, 2], что использование при синтезе алмаза растворителей углерода различного состава на основе металлов VIIIa группы (Co, Fe и Ni), легированных активными карбидообразующими элементами, например, хромом, которые обеспечивают перевод образующихся при синтезе расплавов в метастабильное состояние, позволяет снизить p , T -параметры синтеза, повысить степень превращения графита в алмаз и увеличить содержание кристаллов алмаза крупных зернистостей в продукте синтеза. В указанных экспериментах хром вводился в состав растворителей углерода в виде карбида Cr_3C_2 , термодинамический потенциал образования которого при температуре 300 К равен $\Delta G_{300} = 23$ кДж/г-атом углерода [3].

Однако, в некоторых случаях, например, при использовании для синтеза алмаза растворителей углерода с высоким содержанием Ni, который способствует графитизации, эффективность легирования растворителей углерода хромом снижается, так как хром не может уменьшить графитизацию в образующихся при синтезе алмаза расплавах и перевести их в метастабильное состояние.

В связи с вышеизложенным представляется актуальным исследовать влияние легирования сплавов на основе металлов VIIIa группы более сильными по сравнению с хромом карбидообразующими элементами на структуру зон контактного плавления, формирующихся при взаимодействии сплавов с графитом при нагреве под высоким давлением, и на процесс синтеза алмаза.

Методика исследования

При выполнении работы использовались сплавы системы Co–Fe с массовым соотношением компонентов, равным 7:3. В качестве легирующих элементов применялись карбиды с высокими значениями термодинамических потенциалов их образования – TaC ($\Delta G_{300} = 160$ кДж/г-атом углерода) и NbC ($\Delta G_{300} = 136$ кДж/г-атом углерода).

Для сравнительных оценок при исследованиях применялись также сплавы системы Co–Fe, легированные карбидом хрома Cr_3C_2 , контактное взаимодействие которого с графитом при высоких p , T -параметрах детально рассмотрено в работах [1, 2], и карбидом WC, для которого $\Delta G \cong 26$ кДж/г-атом углерода.

Содержание карбидов TaC, NbC и Cr_3C_2 в исследовавшихся сплавах составляло 12 % (по массе), а карбида WC – 5, 15, 20 и 40 % (по массе).

Исследования проводили с использованием метода контактных пар [1, 2]. В качестве элементов контактных пар использовались цилиндрические образцы, изготовленные из сплавов указанных выше составов методом порошковой металлургии (спекания в атмосфере осушенного водорода при 1070–1250 °С) и диски, изготовленные из графита марки МГ ОСЧ 7-3.

Иследуемые образцы размещали в реакционной ячейке аппарата высокого давления (рис. 1), после чего их подвергали воздействию высокого давления (4,8–5,0 ГПа) и температуры (1600 К) в течение 300 с.

Выбранные p , T -параметры позволяли избежать формирования алмазно-металлического слоя на границе сплав–графит, который образуется при более высоких давлениях и температурах и усложняет исследование кинетики образования слоя контактного плавления [4].

При проведении экспериментов в каждой реакционной ячейке одновременно размещали по два образца (см. рис. 1), один из которых изготавливался из исследуемого сплава, а другой – из сплава–свидетеля, легированного карбидом хрома Cr_3C_2 .

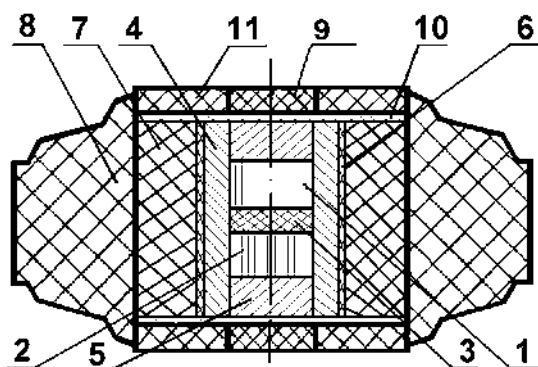


Рис. 1. Реакционная ячейка аппарата высокого давления: 1, 2 – образцы из исследуемых сплавов; 3 – диск из графита; 4 – втулка из NaCl; 5 – пробки из NaCl; 6 – трубчатый нагреватель из графита; 7 – изоляционная втулка; 8 – контейнер; 9 – токоподводы; 10 – диски из графита; 11 – торцевые шайбы.

После p , T -обработки образцы извлекались из реакционной ячейки, затем их структура исследовалась методами оптической металлографии, растрово-электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа.

Металлографические исследования образцов проводились на металлографическом микроскопе Neophot-2. Микроструктуру зоны взаимодействия сплав–графит изучали как на нетравленных шлифах, так и после их травления в насыщенном растворе $FeCl_3$ в концентрированной соляной кислоте. Отдельные образцы дополнительно подвергались травлению в реактиве Мураками.

Растровоэлектронные и микрорентгеноспектральные исследования проводились на растровом микроскопе-микроанализаторе «Самскан-4DV», оборудованном приставкой для микроанализа «Link-3000».

Коэффициент диффузии углерода в расплавах определяли по методике, приведенной в [5].

Результаты исследований

Рассмотрим результаты исследований, полученные с применением сплавов, легированных карбидом WC.

Независимо от концентрации карбида WC в сплаве граница его контакта с графитом была ровной, без вклинивания металлической фазы в графит в отличие от границы графита со сплавом, легированным карбидом хрома Cr_3C_2 [2]. Это свидетельствует о низкой поверхностной активности расплавов, образующихся в рассматриваемой системе, по отношению к графиту.

Во всех случаях в слое контактного плавления фиксировали наличие графита, который выделялся по всей глубине слоя контактного плавления и имел форму пластинчатых и глобулярных включений. Включения графита равномерно распределялись по сечению слоя. Выделения графита в слое вблизи границы с графитом имели форму глобулей диаметром до 20–30 мкм (рис. 2, а–г). Диаметр глобулей уменьшался до 3–4 мкм по мере удаления от указанной границы.

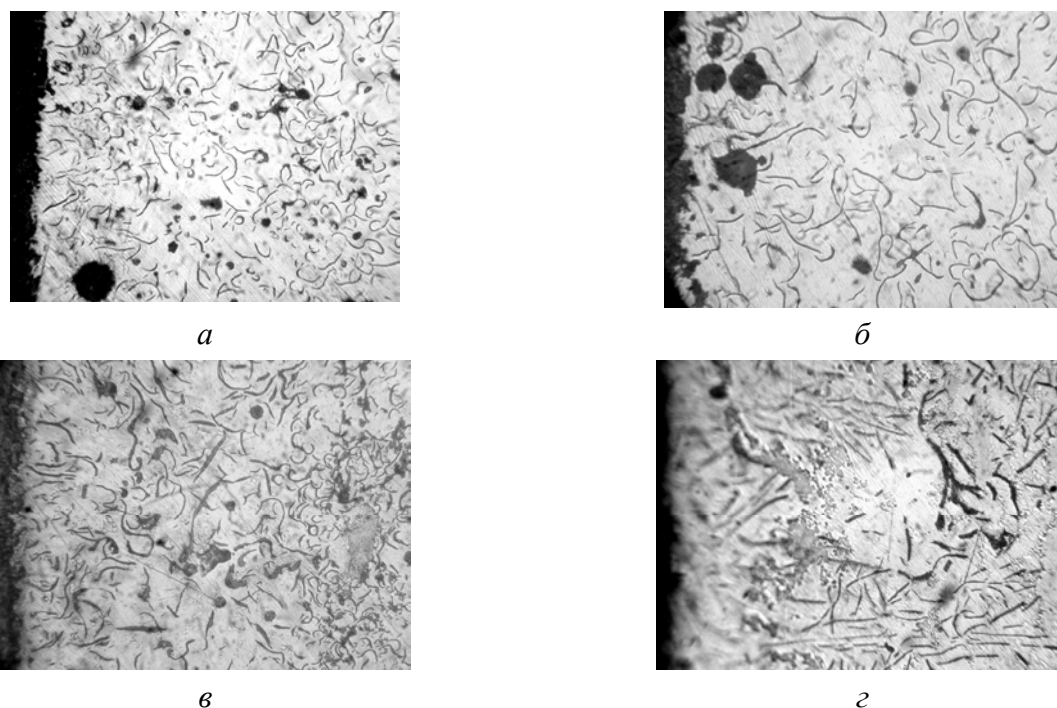


Рис. 2. Выделения графита в слоях контактного плавления на границе сплавов систем Co–Fe (а), Co–Fe–WC (б), Co–Fe–TaC (в), Co–Fe–NbC (г) с графитом. $\times 500$.

Следует отметить, что распределение графита и других структурных составляющих в слоях контактного плавления, образующихся в рассматриваемой системе, идентично слоям контактного плавления, формирующихся при близких p , T -параметрах на границе сплавов системы Fe–Ni–Cr с графитом [6].

Кроме крупных пластинчатых и глобулярных включений, в структуре слоев контактного плавления встречается большое количество графитной эвтектики (рис. 3). При этом металлическая составляющая слоев состоит из твердого раствора, крупных карбидов и эвтектики карбид–твердый раствор. Таким образом, в слоях контактного плавления одновременно

присутствуют фазы и структурные составляющие, характерные как для стабильной (графит, графитная эвтектика), так и для метастабильной (карбиды, карбидная эвтектика) диаграмм состояния.

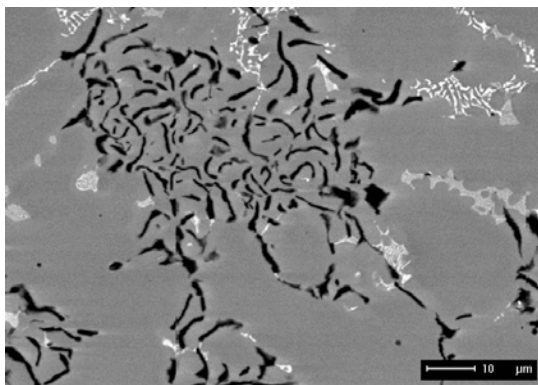


Рис. 3. Графитная и карбидная эвтектики в слое контактного плавления сплава Co–Fe–WC 20 % (по массе)–графит.

Согласно [7] строение слоя контактного плавления соответствует горизонтальному разрезу бинарной или псевдобинарной диаграмм состояния соответствующих систем. Такой слой состоит из трех субслоев: заэвтектического, эвтектического и доэвтектического.

Существование эвтектического субслоя связано с величиной, на которую температура нагрева системы превышает температуру образования эвтектики. При незначительном перегреве эвтектический субслой не фиксируется.

В частности, в слоях контактного плавления, формирующихся при взаимодействии композиций Co–Fe–WC с графитом, наблюдаются все указанные выше субслои. Кроме того, особенностью исследуемой системы является наличие дополнительного субслоя, расположенного непосредственно на границе сплава с графитом. Структурными составляющими указанного субслоя являются твердый раствор и графит.

По мере удаления от границы контакта сплав–графит металлическая составляющая слоя контактного плавления становится идентичной горизонтальному разрезу диаграммы состояния системы Fe–C, соответствующему температуре проводимых исследований. В этой зоне находятся заэвтектическая, эвтектическая и доэвтектическая области слоя. Влияние концентрации WC на соотношение субслоев соответствует закономерности, показанной в [1]: с увеличением концентрации карбида WC в сплаве увеличивается доля заэвтектического субслоя. Так, при использовании сплавов, содержащих в своем составе карбид WC в количестве 40 % (по массе), заэвтектический субслой полностью выклинивает как эвтектический, так и доэвтектический субслои.

Известно, что в системах Fe–W–C и Co–W–C могут образовываться сложные карбиды, например, карбиды типа Me_6C [8, 9]. Однако в условиях наших экспериментов образования сложных карбидов не наблюдалось. Рентгеновский фазовый анализ и травление в реактиве Мураками показали, что карбидная фаза в полученных образцах была представлена только карбидом WC, который существовал в виде как избыточных, так и эвтектических карбидов.

Известно, что образование в системах Co–W–C и Fe–W–C карбидов WC соответствует высокоуглеродистым областям соответствующих диаграмм состояния, при которых концентрация углерода составляет ≥ 5 % (по массе) [8, 9].

Можно утверждать, что карбиды WC, которые присутствуют в слоях контактного плавления, образовались в результате перекристаллизации. На это указывает их форма (карбиды не угловатые, а большей частью глобулярные), распределение (наличие крупных карбидов в заэвтектическом субслое и отсутствие их в доэвтектическом субслое) и химический

состав (наличие в составе карбидов кобальта и железа), что следует из результатов, представленных в табл. 1.

Твердый раствор слоя контактного плавления (γ -фаза) сохраняет массовое соотношение кобальта и железа на уровне, характерном для исходного состава (7:3). Растворимость вольфрама в твердом растворе составляет от 4 до 6 % (по массе) во всем изученном интервале концентраций WC в сплавах.

Состав субслоев зон контактного плавления исследованных систем приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав субслоев зон контактного плавления, формирующихся на границе сплавов системы Co–Fe, легированных карбидами WC, TaC и NbC, с графитом

Карбид	Содержание карбида, % (по массе)	Исследуемая область		Концентрация компонентов (без учета углерода), % (по массе)				
		Субслой	Фаза	Co	Fe	W	Ta	Nb
WC	20	Край	Твердый раствор	63,0–63,5	31,0–31,5	5,0–5,5	–	–
		Край, заэвтектический	Твердый раствор	62,0–62,5	32,5–33,0	4,5–5,0	–	–
			Карбид	1,2–1,4	0,4–0,5	98,0–98,5	–	–
		Эвтектика	Твердый раствор	66,5–67,0	22,0–22,5	4,0–4,5	–	–
		Доэвтектический	Твердый раствор	62,0–62,5	31,0–31,5	6,0–6,5	–	–
			Эвтектика	53,5–54,0	35,5–36,0	10,5–11,0	–	–
		Исходная структура	Карбид	0,3–0,4	0,1–0,15	99,0–99,5	–	–
Твердый раствор	15,0–15,5		83,5–84,0	3,5–4,0	–	–		
TaC	12	Край	Твердый раствор	68,5–69,0	31,0–31,5	–	Следы	–
		Край, заэвтектический	Твердый раствор	67,5–68,0	30,0–30,5	–	Следы	–
			Карбид	1,0–0,5	0,5–1,0	–	98,0–98,5	–
NbC	12	Край	Твердый раствор	65,5–66,0	33,5–34,0	–	–	~0,1
		Заэвтектический	Карбид	1,1–1,2	0,5–0,6	–	–	98,0–98,5
			Твердый раствор	67,0–68,0	31,0–31,5	–	–	~0,5

Ранее отмечалось, что термодинамические потенциалы образования карбидов TaC и NbC значительно выше потенциала образования карбида WC. Однако при взаимодействии сплавов систем Co–Fe–TaC и Co–Fe–NbC с графитом формируются слои контактного плавления, структура и строение которых идентичны слоям, которые образуются при взаимодействии с графитом сплавов системы Co–Fe–WC. Не уменьшается графитизация: частицы графита являются составляющей структуры слоя по всему сечению. Идентичны форма и распределение графита по глубине данного слоя: у поверхности – крупные включения пластин-

чатой формы и глобули. По мере увеличения расстояния от поверхности частицы той и другой формы измельчаются.

Так же, как и при взаимодействии графита со сплавами системы Co–Fe–WC, в обоих случаях отсутствует интрузия расплавов в графит. Последнее свидетельствует о том, что, несмотря на высокую активность TaC и NbC к углероду, поверхностная активность рассматриваемых расплавов не превышает имеющую место для расплава системы Co–Fe. В то же время эффект выклинивания доэвтектических и эвтектических субслоев достигается при меньших, чем при использовании WC, концентрациях – 12 % вместо 40 % (по массе) соответственно. Уже при указанной концентрации TaC и NbC в сплавах систем Co–Fe–TaC и Co–Fe–NbC слои контактного плавления состоят из двух субслоев: наружного, не содержащего карбидов (твердый раствор + графит) и заэвтектического (твердый раствор + графит + карбиды TaC или NbC).

В заэвтектических субслоях карбиды TaC и NbC присутствуют в виде крупных первичных карбидов и эвтектики карбид–твердый раствор.

Необходимо отметить, что влияние карбидов TaC, WC и NbC на структуру и фазовый состав слоев контактного плавления существенно отличается от имеющего место при использовании карбида Cr_3C_2 . Возможное объяснение наблюдаемых различий – в отсутствии растворимости карбидов TaC, WC и NbC в образующихся расплавах. Однако высказанное предположение не подтверждается строением слоев контактного плавления (наличие трех субслоев), формой первичных (избыточных) карбидов (округлых, а не угловатых) и наличием эвтектики карбид–твердый раствор. Эвтектические колонии образуются только при затвердевании жидкой фазы, а избыточные карбиды содержат Co и Fe, что связано с их формированием путем перекристаллизации через жидкую фазу. Кроме того, в слоях контактного плавления происходит диффузионное перераспределение элементов с образованием градиентов концентраций. Перераспределение легко оценить по структуре зоны контактного плавления.

Общим для всех рассматриваемых систем является образование при контактном плавлении на границе расплав–графит сравнительно тонкого субслоя, структура и состав которого не соответствуют известным закономерностям (рис. 4, а–в).

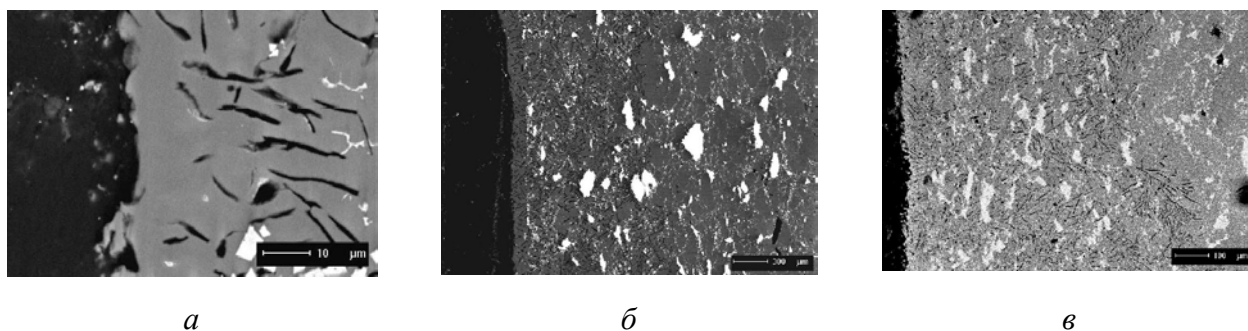


Рис. 4. Субслои на границе графит–твердый раствор, образовавшиеся при контактном взаимодействии графита со сплавами, содержащими 20 % (по массе) WC (а), 12 % (по массе) TaC (б), 12 % NbC (в).

Образование указанного субслоя обусловлено особенностью взаимодействия металлов VIIIа группы с графитом под высоким давлением, которая состоит в том, что с повышением концентрации углерода в расплаве, в дополнение к известным областям, образующимся при атмосферном давлении, формируется новая область с перитектическим превращением графит–алмаз [10]. В слоях контактного плавления эта область проявляется в виде алмазно-металлического слоя [11]. В случаях, когда давление не достигает соответствующего линии равновесия графит–алмаз, вместо алмазно-металлического слоя образуется слой графит–твердый раствор.

Величина коэффициента диффузии углерода в расплаве – один из основных параметров, оказывающих влияние на процесс синтеза алмаза [12].

В работах [1, 2] показано, что введение карбида хрома в состав сплавов системы Co–Fe увеличивает в 1,5–2,0 раза значения коэффициента диффузии углерода в образующихся при высоких p , T -параметрах расплавах. Проведенные нами эксперименты показали, что при легировании сплавов указанной системы карбидами WC, TaC или NbC значения коэффициента диффузии углерода в расплавах значительно ниже по сравнению со значениями, характерными для системы Co–Fe–Cr₃C₂–C (табл. 2). При этом не установлено существенного влияния указанных карбидов на значение коэффициента диффузии углерода в расплавах системы Co–Fe–C.

Изучено влияние легирования сплава системы Co–Fe карбидом TaC, используемого в качестве растворителя углерода, на процесс синтеза алмаза. Проведено сравнение полученных результатов с данными, зафиксированными при аналогичных параметрах для случаев использования сплавов–растворителей углерода систем Co–Fe и Co–Fe–Cr₃C₂. Работы по синтезу алмаза проводились в соответствии с методикой, изложенной в [1].

Результаты экспериментов представлены на рис. 5 и 6.

α , % (по массе)

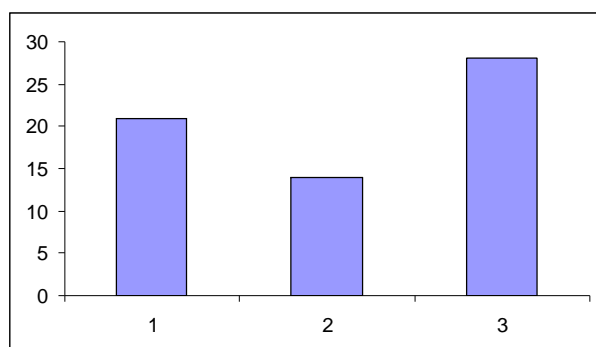


Рис. 5. Степень превращения графита в алмаз, достигнутая при использовании сплавов–растворителей углерода систем Fe–Co–TaC (1), Fe–Co (2) и Fe–Co–Cr₃C₂ (3) при времени синтеза 900 с.

Различия между результатами, полученными для сравниваемых ростовых систем, являются следствием как различия между значениями коэффициентов диффузии углерода в расплавах различного состава (см. табл. 2), так и влияния взвешенных в расплаве системы Co–Fe–TaC–C частиц карбида, являющихся дополнительными центрами кристаллизации алмаза.

Выводы

Таким образом, легирование сплавов системы Co–Fe карбидами WC, TaC и NbC в исследованном диапазоне концентраций при применявшихся p , T -параметрах не обеспечивает перевода образующихся расплавов в метастабильное состояние и, следовательно, не снижает температур эвтектического плавления и перехода графита в алмаз.

Возможно, более значимый эффект может быть получен при легировании сплавов системы Co–Fe не карбидами WC, TaC и NbC, а металлами W, Ta и Nb, что будет предметом наших дальнейших исследований.

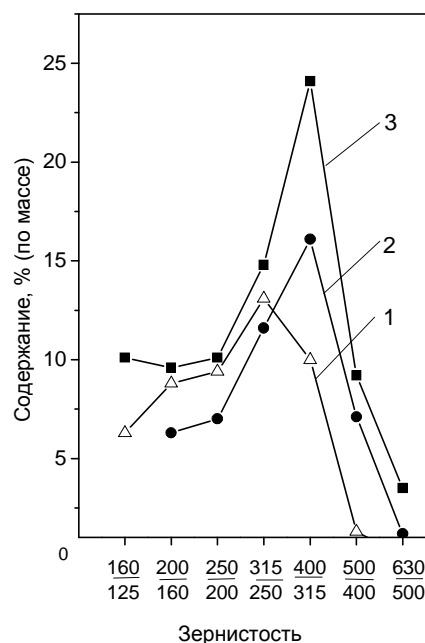


Рис. 6. Содержание алмазных порошков зернистостью 160/125–630/500 в продуктах синтеза, полученных при использовании сплавов–растворителей углерода систем Fe–Co–TaC (1), Fe–Co (2) и Fe–Co–Cr₃C₂ (3).

Таблица 2. Влияние легирования сплавов системы Co–Fe карбидами различного состава на коэффициент диффузии углерода в слоях контактного плавления при температуре 1600 К

Карбид	Содержание карбида, % (по массе)	$D \cdot 10^5$, $\text{см}^2/\text{с}$
Cr_3C_2	12	5,85
NbC	12	2,65
WC	15	2,75
WC	20	3,05
WC	40	3,45
TaC	12	3,20

Литература

1. Влияние концентрации хрома на синтез алмазов в системе Fe–Co–Cr–C / А. И. Боримский, В. Г. Делеви, П. А. Нагорный, Т. Ю. Чипенко // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов. – Серия материаловедение: Сб. научн. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2000. – С. 39–48.
2. Effect of chromium on the kinetics of the contact melting and the graphite-to-diamond transformation in the Co–Fe–C system / N. V. Novikov, A. I. Borimsky, P. A. Nagorny, V. G. Delevi, T. Yu. Chipenko // Diamond Relat. Mater. – 2001. – № 10. – P. 1602–1606.
3. Смитлз К. Дж. Металлы: Справ. изд. – М.: Металлургия, 1980. – 447 с.
4. Bundy F. P. Behaviour of elemental carbon up to very high temperatures and pressures // Proc. of XI AIRAPT Int. Conf. – Kiev: Nauk. Dumka, 1989. – 1. – P. 326–336.
5. Брик В. Б. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах. – К.: Наук. думка, 1985. – 232 с.
6. Влияние хрома на взаимодействие сплавов системы Fe–Ni с графитом при высоких давлениях и температуре / П. А. Нагорный, А. И. Боримский, В. Г. Делеви, Т. Ю. Чипенко, М. В. Аксенко // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАНУ, 2003. – С. 210–219.
7. Делеви В. Г. Структура зон контактного плавления в некоторых многокомпонентных сплавах // Капиллярные и адгезионные свойства расплавов. – К.: Наук. думка, 1987. – С. 87–89.
8. Диаграммы состояния металлических систем, опубликованные в 1988 году: в 2 ч., Вып. XXXIII / Н. И. Ганина, А. М. Захаров, В. Г. Оленичева, Л. А. Петрова. – М.: ВИНТИ, 1989. – Ч. I. – 400 с.
9. Диаграммы состояния металлических систем, опубликованные в 1989 году. Вып. XXXIV / Н. И. Ганина, А. М. Захаров, В. Г. Оленичева, Л. А. Петрова. – М.: ВИНТИ, 1990. – 598 с.
10. Muncke G. Physics of diamond growth // The properties of diamond. Ed. by J. E. Field. – London–New York–San Francisco: Academic Press, 1979. – P. 473–497.
11. Формирование структуры зоны взаимодействия графит – сплав железо–кобальт при высоком давлении / А. И. Боримский, В. Г. Делеви, П. А. Нагорный и др. // Воздействие высоких давлений на материалы: Сб. науч. тр. – К.: ИПМ АН Украины, 1993. – С. 52–57.
12. Wentorf R. H., Jr. Some Studies of Diamond Growth Rates // J. Phys. Chem. – 1971. – 75, № 12. – P. 1833–1837.

Поступила 05.07.2006 г.