

УДК 539.89:669.017:669.018.45

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

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

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА НА ИХ ТЕРМОСТОЙКОСТЬ

The influence of the ratio between the components of iron-based solvents for carbon of the Fe-Co, Fe-Ni systems and the amount of carbide-forming additives (chromium or chromium carbide) in the solvents on the thermostability of the resulting crystals has been established. The conception of the formation of the phase composition of the solvents for carbon such as Fe-Co-Cr₃C₂ and Fe-Ni-Cr₃C₂, which offer enhanced thermostability of the diamond crystals, has been suggested.

Недостаточная термостойкость кристаллов синтетического алмаза по сравнению с природными является одним из факторов, снижающих эффективность их применения особенно в буровом и правящем инструменте, а также при камнеобработке.

Согласно [1–3], основное влияние на термостойкость кристаллов алмаза оказывают количество, состав и свойства содержащихся в них металлических включений.

Рассмотрим некоторые данные, характеризующие термостойкость кристаллов алмаза, получаемых с использованием широко применяемых в условиях промышленного производства сплавов-растворителей углерода на основе систем Fe-Co и Fe-Ni.

В работе [4] показано, что использование при синтезе алмаза в качестве растворителя углерода сплавов системы Fe-Co-Cr₃C₂, по сравнению с широко используемой системой Fe-Co, дает возможность повысить термостойкость кристаллов алмаза при одновременном снижении *p*, *T*-параметров процесса синтеза за счет особенностей фазового состава ростовой среды.

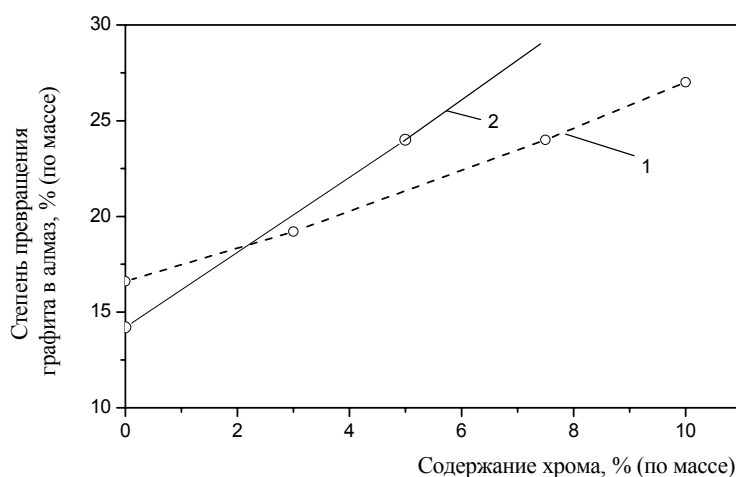


Рис. 1. Влияние содержания хрома в сплавах-растворителях углерода систем Fe-Ni-Cr₃C₂ (1) и Fe-Co-Cr₃C₂ (2) на степень превращения графита в алмаз при времени синтеза 900 с.

В области термодинамической стабильности алмаза процессы взаимодействия сплавов систем Fe-Ni и Fe-Ni-Cr₃C₂ и систем Fe-Co и Fe-Co-Cr₃C₂ с углеродом имеют сходный ха-

рактир [5]. При этом имеет место прямая зависимость между содержанием хрома в ростовых системах Fe–Co–Cr₃C₂–C и Fe–Ni–Cr₃C₂–C и степенью превращения графита в алмаз (рис. 1).

Отметим, что кристаллы алмаза, полученные в ростовой системе Fe–Co–Cr₃C₂–C, по сравнению с кристаллами, полученными в ростовой системе Fe–Co–C, характеризуются, при прочих равных условиях, более высокими значениями коэффициента термостойкости (K_{TC}), величину которого определяли в соответствии с действующей методикой [6]. Так после нагрева при 1000° С в течение 20 мин в среде водорода значения K_{TC} кристаллов алмаза, полученных в ростовой системе Co–Fe–Cr₃C₂–C, в зависимости от содержания в них металлических включений изменялись в диапазоне от 0,80 до 0,99 [4]. Высокая термостойкость кристаллов алмаза, получаемых в ростовой системе Fe–Co–Cr₃C₂–C, объясняется образованием в процессе синтеза и захватом растущими кристаллами в большом количестве карбидов типа (Fe, Co, Cr)₇C₃, которые характеризуются более низкими значениями коэффициента термического расширения (КТР) по сравнению с твердым раствором, который захватывают кристаллы алмаза, образующиеся в системе Co–Fe–C [7].

Данные, представленные в табл. 1, показывают, что термостойкость кристаллов алмаза, полученных в ростовой системе Fe–Ni–Cr₃C₂–C при различном массовом соотношении Fe:Ni ниже по сравнению с кристаллами, полученными в ростовой системе Fe–Co–Cr₃C₂–C.

Таблица 1. K_{TC} алмазных порошков, полученных в ростовых системах Fe–Ni–Cr₃C₂ с различным массовым соотношением Fe и Ni.

Зернистость	Соотношение Fe:Ni (по массе)			
	57:43	70:30	80:20	90:10
400/315	0,60	0,61	0,59	0,51
315/250	0,66	0,65	0,64	0,60
250/200	0,78	0,80	0,78	0,67

С учетом изложенного целью настоящей работы являлось исследовать причины различий в термостойкости кристаллов алмаза, полученных в ростовых системах Fe–Co–Cr₃C₂–C и Fe–Ni–Cr₃C₂–C.

При выполнении работы использовались методы металлографии, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов, магнитной сепарации, определения физико-механических характеристик кристаллов алмаза.

При выполнении исследований использовались кристаллы алмаза (алмазные порошки) различных зернистостей, изготовленные в соответствии с [8].

Образование карбидов типа Me₇C₃ при синтезе алмаза в ростовой системе Fe–Ni–Cr₃C₂–C и их присутствие в нерастворимом в кислотах остатке продукта синтеза было подтверждено металлографическим и рентгеновским фазовым анализами.

Данные микрорентгеноспектрального исследования состава металлических включений в кристаллах алмаза и карбидной фазы, выделенной из ростовой среды после синтеза, а также соотношения твердого раствора (γ -фазы) и карбидов типа Me₇C₃ в металлических включениях приведены в табл. 2 и 3.

Карбид типа Me₇C₃, формирующийся в процессе изготовления при атмосферном давлении растворителя углерода системы Fe–Co–Cr₃C₂, содержит Cr, Fe и Co в количестве 55, 19 и 26 % (по массе) соответственно, и, согласно [9], может быть представлен в виде Cr₄FeCo₂C₃.

При контактном плавлении под высоким давлением с последующей кристаллизацией алмаза на границе сплавов системы Fe–Co–Cr₃C₂ с графитом происходит перераспределение элементов между фазами.

При высоких p , T -параметрах карбид типа Me_7C_3 обогащается железом и кобальтом, что приводит к образованию карбида $Cr_2Fe_2Co_3C_3$, содержащего Cr, Fe и Co в количестве 29; 24 и 47 % (по массе) соответственно. Образование при высоком давлении карбида с повышенным содержанием Fe и Co связано с увеличением активности указанных элементов к углероду.

Исследование структуры слоев контактного плавления, образующихся при взаимодействии сплавов системы Fe–Ni– Cr_3C_2 (как и сплавов ранее рассмотренной системы Fe–Co– Cr_3C_2) с графитом при высоких давлениях и температуре, показало, что образование расплавов происходит в соответствии с диаграммами состояния металлов VIIIa группы с углеродом.

Образование карбидов в слое контактного плавления возможно только при плавлении согласно метастабильной диаграмме состояния системы Me–C. Для сплава системы Fe–Co с массовым соотношением кобальта к железу, равном 7:3, такое плавление сравнительно легко реализуется введением в состав сплава либо металлического хрома, либо карбида Cr_3C_2 в количестве, составляющем ~ 1 % от массы сплава [4].

Введение в сплавы системы Fe–Ni металлического хрома или его карбида Cr_3C_2 также способствует появлению в слое контактного плавления наряду с графитом карбидов типа Me_7C_3 . Однако более низкая по сравнению с кобальтом активность никеля к углероду приводит к тому, что для полного перевода сплавов системы Fe–Ni– Cr_3C_2 в метастабильное состояние, в отличие от сплавов системы Fe–Co– Cr_3C_2 , требуется либо увеличивать содержание карбида Cr_3C_2 в сплавах, либо увеличивать содержание железа.

Установлено, что в сплавах системы Fe–Ni– Cr_3C_2 , содержащих 10 % (по массе) карбида Cr_3C_2 , полностью метастабильная структура слоя контактного плавления формируется при условии, что $Fe:Ni \geq 7:3$ (по массе).

На границе сплавов системы Fe–Ni– Cr_3C_2 , в которых содержание никеля превышает 30 % (по массе), на границе с графитом формируется слой контактного плавления, фазовый состав которого характерен как для стабильной (графит + γ -твердый раствор), так и для метастабильной (карбид + γ -твердый раствор) диаграмм состояния. Объемная доля фаз, свойственных каждой из указанных диаграмм состояния, зависит от соотношения Fe:Ni.

В случаях использования сплавов системы Fe–Ni– Cr_3C_2 с массовым соотношением $Fe:Ni < 7:3$ часть объема расплава, соответствующая стабильной диаграмме, карбидов не содержит. После кристаллизации таких расплавов доля образующихся в них карбидов будет ниже, а γ -твердого раствора – выше, чем при кристаллизации метастабильного расплава [5].

Кристаллы алмаза, полученные в системе Fe–Ni– Cr_3C_2 –C, содержат (см. табл. 3) в виде внутрикристаллических включений преимущественно твердый раствор, доля которого превышает 70 % (по массе) даже в тех случаях, когда ростовая система находится в метастабильном состоянии.

В результате переход от ростовой системы Fe–Ni–C к системе Fe–Ni– Cr_3C_2 –C не приводит к существенному повышению термостойкости получаемых кристаллов алмаза.

В то же время в кристаллах алмаза, полученных в системе Fe–Co– Cr_3C_2 –C, доля твердого раствора во внутрикристаллических включениях не превышает 60 % (по массе), а образцах с низкими значениями магнитной восприимчивости, в которых металлические включения обогащены хромом, она находится в диапазоне 45–50 % (по массе). В результате кристаллы алмаза, полученные в рассматриваемой ростовой системе, имеют повышенную термостойкость.

Следует отметить, что на термостойкость кристаллов синтетического алмаза оказывает влияние, кроме КТР включений, также и их состав, от которого зависит интенсивность графитизации кристаллов в местах расположения включений.

Как известно, природный алмаз при атмосферном давлении переходит в графит в диапазоне температур 1700–1900 K [10]. В зоне контакта алмаза с металлами указанный переход интенсифицируется и происходит при более низких температурах.

Таблица 2. Содержание Cr, Fe, и Ni в исходном сплаве-растворителе углерода, включениях в алмазе и карбидной фазе высокого давления типа Me_7C_3 в зависимости от соотношения Fe и Ni в сплаве-растворителе углерода (% (по массе))

Массовое соотношение Fe и Ni в сплаве-растворителе	Исходный сплав-растворитель углерода			Металлические включения в алмазе			Карбидная фаза высокого давления типа Me_7C_3		
	Cr	Fe	Ni	Cr	Fe	Ni	Cr	Fe	Ni
57:43	10,6	51,0	38,4	11,5	47,5	41,0	42,2	49,8	8,1
70:30	10,6	62,6	26,8	9,1	61,2	29,6	31,3	62,4	6,3
80:20	10,6	71,5	17,9	5,6	71,2	23,1	27,2	68,6	4,2
90:10	10,6	80,5	8,9	3,6	79,6	16,8	26,6	71,4	1,9

Таблица 3. Содержание карбидов типа Me_7C_3 и твердого раствора Fe–Ni во включениях в кристаллах алмаза в зависимости от соотношения Fe и Ni в сплаве-растворителе углерода (%(по массе))

Массовое соотношение Fe и Ni в сплаве-растворителе	Карбид типа Me_7C_3	Твердый раствор Fe–Ni
57:43	27,3	72,7
70:30	29,1	70,9
80:20	20,6	79,4
90:10	13,5	86,5

Так, в [11] приведены данные об интенсивной графитизации поверхности алмаза, покрытого пленкой никеля, уже при 400 °С. Следовательно, никель является активным катализатором процесса графитизации алмаза и его высокое содержание во внутрикристаллических включениях, содержащихся в кристаллах синтетического алмаза, может отрицательно влиять на их термостойкость.

Графитизация внутренних объемов кристаллов алмаза, содержащих включения с высокой концентрацией никеля, возможна в результате фазового перехода алмаз→графит, который происходит в области термодинамической стабильности алмаза [12]. Согласно данным авторов указанный переход наблюдается при давлениях, соизмеримых с твердостью алмаза (~ 90 ГПа), и может происходить либо путем прямого превращения алмаз→графит, либо путем перекристаллизации через прослойку металла.

Способствует графитизации алмаза также показанная в работе [13] возможность миграции богатых на никель включений сплава-растворителя в кристаллах алмаза. Перемещающиеся включения увеличивают содержание неалмазного углерода в объеме кристалла, оставляя на своем пути частицы графита.

Выводы

Различия в термостойкости кристаллов алмаза, полученных в системах Fe–Co–Cr₃C₂–C и Fe–Ni–Cr₃C₂–C, обусловлены как различиями фазового состава содержащихся в кристаллах включений, характеризующихся различными значениями КТР, так и различной активностью содержащихся во включениях элементов к графитизации алмаза.

Более высокая термостойкость кристаллов алмаза, полученных в системе Fe–Co–Cr₃C₂–C, обусловлена большей концентрацией карбидов типа Me₇C₃ в содержащихся в кристаллах включениях, а также меньшей склонностью содержащегося во включениях кобальта по сравнению с никелем к графитизации алмаза при нагреве.

Литература

1. Гаргин В. Г. Влияние включений в алмазах на их прочность // Сверхтв. материалы. – 1983. – № 4. – С. 27–30.
2. Shulshenko A. A., Varga L., Hidasi B. Strength and Thermal Resistance of Synthetic Diamonds // Refractory Metals and Hard Materials. – 1992. – № 11. – С. 285–294.
3. Гаргин В. Г. Влияние условий нагрева на прочность синтетических алмазов // Сверхтв. материалы. – 1981. – № 4. – С. 9–11.
4. О характере включений в кристаллах алмаза, полученных в ростовых системах Fe–Co–Cr–C и Fe–Co–Cr₃C₂–C / Н. В. Новиков, А. И. Боримский, П. А. Нагорный и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 8. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – С. 126–131.
5. Влияние хрома на взаимодействие сплавов системы Fe–Ni с графитом при высоких давлениях и температуре / П. А. Нагорный, А. И. Боримский, В. Г. Делеви и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАНУ, 2003. – С. 210–219.
6. ТУ У 28.5-05417377-075–2003. Шлифпорошки синтетических алмазов термостойкие. Введ. 23.12.2003. – К.: ИСМ НАНУ, 2003.
7. Энциклопедия неорганических материалов. В 2-х т. / К.: Гл. ред. УСЭ, 1977. – Т. 1. – 840 с.
8. ДСТУ 3292–95. Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови. – К.: Держстандарт України, 1996.
9. Особенности взаимодействия карбидов хрома с матричной фазой на основе железа / В. П. Чепелева, В. Г. Делеви, Т. А. Людвинская и др. // Порошковая металлургия. – 1982. – № 7. – С. 80–83.

10. Физические свойства алмаза: Справочник / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наук. думка, 1987. – 188 с.
11. Эпитаксия, графитизация и травление при вакуумной конденсации никеля на алмаз / А. Е. Городецкий, Л. Л. Буйлов, В. М. Лукьянович и др. // Физико-химические проблемы кристаллизации: Сб. научн. тр. – Алма-Ата, 1971. – Вып. 2. – С. 62–67.
12. Yury G. Gogotsi, Andreas Kailer, Klaus G. Nickel Transformation of diamond to graphite // Nature. – 1999. – Vol. 401.
13. Миграция Mn и Ni в поликристаллах на основе алмаза в процессе спекания и термобарической обработки / Л. А. Шульман, В. Г. Делеви, Н. Г. Багно, Е. С. Черепенина // Сверхтв. материалы. – 1991. – № 2. – С. 12–16.

Поступила 02.07.07.