

3. Corrigan F. R., Bandy F. P. Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressure and temperatures // J. Chem. Phys. – 1975. – V. 63. – N 9. – P. 3812–3820.
4. Бурдина К. П. Химические аспекты синтеза кубического нитрида бора: Авторефер. дис. ... д-ра хим. наук / МГУ им. М. В. Ломоносова. – М., 2000. – 78 с.
5. Пат. 65367 А Україна, МПК⁷ C10B21/06, C01B31/06. Спосіб отримання кубічного нітриду бору / О. І. Боримський, М. В. Новіков, І. О. Боримський. – Заявл. 18.07.03; Опубл. 15.03.04; Бюл. № 3.
6. Боримский И. А., Квасница В. Н., Шульженко А. А. Синтез и морфология кристаллов кубического нитрида бора, полученных с применением дополнительных центров кристаллизации // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 347–353.
7. Пат. 5087 Україна, МПК² В 01 J 3/06. Пристрій для створення високого тиску і високої температури / О. Й. Пріхна, О. І. Боримський, П. А. Нагорний. – Опубл. 28.12.94; Бюл. № 7-1.
8. Пат. 4580 Україна, МПК⁵ С 01 В 21/064. Спосіб приготування шихти для одержання порошків кубічного нітриду бору / О. І. Боримський, В. М. Давіденко, В. С. Лисанов та ін. – Опубл. 28.12.94; Бюл. № 7-1.
9. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ / 2003. – Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов. – 320 с.
10. Диаграмма состояния системы магний-углерод при давлении 7,7 ГПа / Шульженко А. А., Игнатъева И. Ю., Белявина Н. Н., Белоусов И. С. // Сверхтвердые матер. – 1988. – № 6. – С. 3–5.

Поступила 10.06.09

УДК 669.017.14:539.89

А. И. Боримский; В. Г. Делеви, П. А. Нагорный, кандидаты технических наук,
Т. Ю. Чипенко

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

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ СЛОЯ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПЛАВОВ систем Co–Fe–WC, Co–Fe–TaC И Co–Fe–NbC С ГРАФИТОМ

Special features of the influence of W, Ta and Nb on the interaction between the Co–Fe alloy and graphite at $T = 1600$ K and pressure of 4–5 GPa have been studied. It is shown that a pressure increase up to 5 GPa changes the pattern of the influence of W, Ta and Nb on the structure of the contact melting layer changing it from stable state (solid solution + graphite) to metastable state (solid solution + Me_3C carbide).

Введение

Эффективность синтеза алмаза при использовании растворителей углерода на основе сплавов системы Co–Fe существенно увеличивается при введении в их состав хрома [1]. Последний является карбидообразующим элементом, который в сплавах системы $Me_{VIIa} GP - C$ стабилизирует карбиды типа Me_3C , переводя сплавы из стабильного (твердый раствор + гра-

фит) в метастабильное (твердый раствор + Me_3C) состояние. При этом снижается температура плавления эвтектики и увеличивается коэффициент диффузии углерода в расплаве, что способствует повышению технико-экономических показателей процессов синтеза алмаза.

Указанный эффект наблюдается как при атмосферном, так и при высоком давлении, в связи с чем хром считается стабилизатором карбидов типа Me_3C .

Менее изучено влияние на рассматриваемый процесс добавок в сплавы тяжелых карбидообразующих элементов, таких как W, Ta и Nb. Указанные элементы отличаются высокой энтальпией образования монокарбидов (WC, TaC, NbC) [2]. Однако их влияние на образование карбида Me_3C в системах $Me_{VIII\text{a}}\text{ГР} - C$ при атмосферном давлении не описано.

Ранее изучали контактное взаимодействие сплава системы Co-Fe (Co:Fe = 7:3) с добавками W, Ta и Nb с графитом при давлении 4,75 ГПа и температуре $T = 1600\text{ К}$ [3]. Показано, что в указанных p, T -условиях карбиды W, Ta и Nb не существенно влияют на формирование структуры области контактного взаимодействия сплавов с графитом. Образующийся слой контактного плавления по структуре идентичен слою, формирующемуся на границе контакта сплавов системы Co-Fe с графитом. При этом карбиды металлов W, Ta и Nb, несмотря на их растворение в расплаве (содержание этих элементов в твердом растворе после затвердевания составляло ~ 1–2 % (по массе)), являются, по существу, инертными добавками.

В сплавах систем Fe-Si-C и Fe-Al-C при высоком давлении происходят выклинивание графитного ликвидуса и переход сплавов из стабильного состояния в метастабильное ($Me + \text{графит} \rightarrow Me + \text{карбид } Me_3C$) [4]. Алюминий и кремний в указанных случаях не являются карбидообразующими элементами (рис. 1). По-видимому, карбидообразующие элементы, не изменяя, в принципе, характера диаграммы состояния, изменяют положение точек и линий в зависимости от давления.

Такую же стабилизацию карбидов типа Me_3C наблюдали в сплавах системы $Me_{VIII\text{a}}\text{ГР} - C$ при достижении определенного порогового давления [5].

Карбидообразующие элементы различаются пороговым давлением. Например, хром в сплавах системы Co-Fe-C стабилизирует карбид Me_3C при атмосферном давлении. В то же время, как показали исследования [3], в сплавах системы Co-Fe-C карбидообразующие элементы, такие как W, Ta и Nb, характеризуют высокой энтальпией образования монокарбидов, при давлении до 4,75 ГПа не приводят к стабилизации карбидов типа Me_3C .

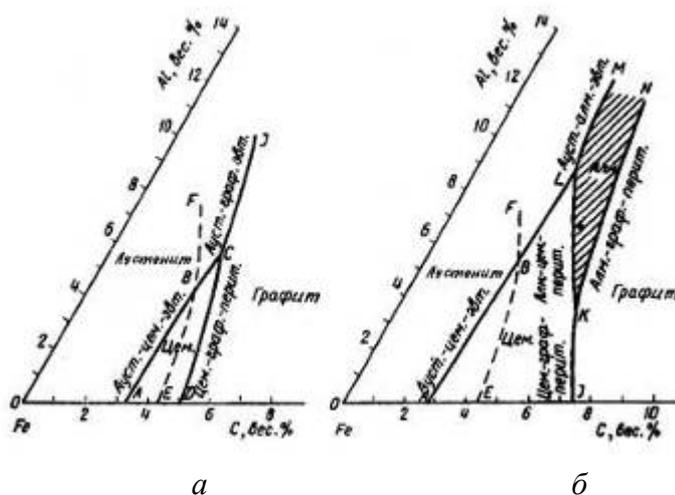


Рис. 1. Вычисленные проекции линий попарных пересечений цементитного, графитного, алмазного и аустенитного ликвидусов на плоскость концентрационного треугольника системы Fe-C-Al при давлении 30 кбар (а) и 60 кбар (б). Линия FE – аустенитно-графитная эвтектика при $p = 1\text{ атм}$ [4]

Цель настоящей работы – определить пороговые значения давления, необходимого для перевода сплавов системы Co–Fe–MeC, где Me – W, Ta, Nb с соотношением Co:Fe = 7:3 (по массе) в метастабильное состояние.

Методика экспериментов

Для проведения исследований использовали образцы, изготовленные методом порошковой металлургии из сплавов системы Co–Fe–MeC, где Me – W, Ta, Nb с соотношением Co:Fe = 7:3 (по массе). Содержание карбидов тантала и ниобия в сплавах составляло 6 и 12 % (по массе), а карбида вольфрама – 20 и 40 % (по массе).

Предварительно спрессованные из порошковых смесей выбранного состава цилиндрические заготовки диаметром 9 мм и высотой 4 мм спекали в атмосфере осушенного водорода при температуре 1343 К. Затем образцы подвергали *p*, *T*-обработке в реакционной ячейке аппарата высокого давления (АВД) [6].

В каждом эксперименте в реакционной ячейке АВД (рис. 2) одновременно устанавливали по 2 исследуемых образца, один из которых служил эталоном, что позволяло сравнивать взаимодействие исследовавшихся сплавов с графитом при одинаковых *p*, *T*, τ -условиях.

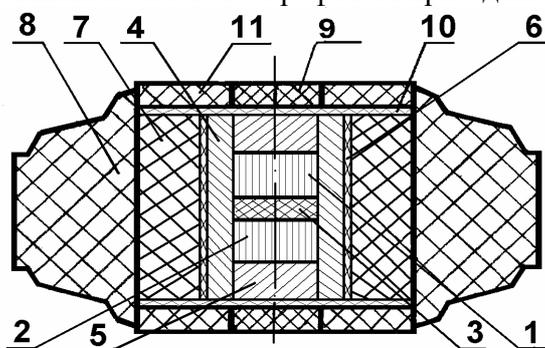


Рис. 2. Схема реакционной ячейки АВД: 1, 2 – исследуемые образцы; 3 – диски из графита; 4 – изоляционная втулка; 5 – пробки из NaCl; 6 – трубчатый нагреватель; 7 – промежуточная втулка; 8 – контейнер; 9 – токоподводы; 10 – диски из графита; 11 – торцовые шайбы

Реакционную ячейку в сборе с образцами помещали в АВД, после чего в ячейке создавалось высокое давление (4, 4,75 и 5 ГПа), а затем ячейку нагревали до 1600 К в течение 300 с.

Образцы исследовались методами металлографии, растрово-электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального и фазового рентгеноструктурного анализов.

Результаты

Эксперименты по взаимодействию образцов, изготовленных из указанных сплавов, с графитом при давлениях 4 и 4,75 ГПа не обнаружили существенных различий микроструктуры и фазового состава в слоях контактного взаимодействия сплав-графит (рис. 3).

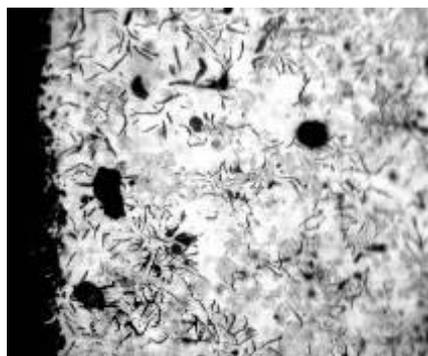


Рис. 3. Общий вид змейковидного графита в слое контактного плавления, образовавшегося на границе сплава системы Co–Fe–WC с графитом, $\times 500$

Повышение давления до 5 ГПа привело к качественному изменению структуры и фазового состава зоны контактного взаимодействия.

Так, независимо от состава и концентрации карбидов WC, TaC или NbC, вводимых в сплавы системы Co–Fe, формировали слои контактного плавления, идентичные по структуре слоям, которые образовывались на границе сплавов системы Co–Fe–Cr с графитом. В слоях отсутствовал графит, и они состояли из эвтектики твердый раствор + карбид Me_3C . Единственное их отличие от сплавов, содержащих в составе хром, состояло в наличии в слоях контактного плавления нерастворившихся первичных монокарбидов WC, TaC или NbC (рис. 4, 5).



Рис. 4. Микроструктура слоя контактного плавления, образовавшегося на границе сплав системы Co–Fe–TaC–графит при давлении 5 ГПа, $\times 500$

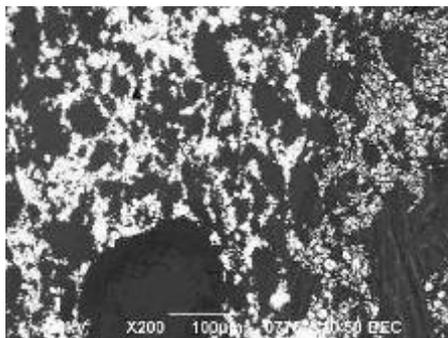


Рис. 5. Первичные карбиды WC (светлые) в слое контактного плавления, образовавшемся на границе сплав системы Fe–Co–WC–графит при давлении 5 ГПа (снимок в отраженных электронах)

В исследуемых образцах, содержащих карбиды WC, TaC или NbC, как и в образцах, содержащих хром, структура слоя контактного плавления соответствовала горизонтальному разрезу метастабильной диаграммы состояния системы Fe–C. Характерно, что в слое контактного плавления, как и при введении хрома, наблюдался сдвиг эвтектической точки в сторону меньших концентраций углерода, и увеличивалась доля заэвтектической области.

Сохранившиеся зерна первичных карбидов WC, TaC или NbC равномерно распределялись в слое контактного плавления. В образцах, полученных при давлении 5 ГПа, в отличие от образцов, полученных при давлении 4,75 ГПа, исходная форма частиц карбидов не сохранялась. Форма границы этих частиц с твердым раствором указывала на более интенсивное, чем при давлении 4,75 ГПа, их растворение в расплаве (см. рис. 5).

По данным микрорентгеноспектрального анализа, повышение давления до 5 ГПа увеличивало до 3–5 % (по массе) растворимость W, Nb и Ta в твердом растворе. Однако это практически не отражалось на поверхностной активности расплавов к углероду. В результате интрузия расплавов в графит при давлении 4 и 5 ГПа была практически одинаковой.

Выводы

Карбидообразующие элементы W, Ta и Nb, характеризующиеся высокой (более 100 кДж/моль) энтальпией образования монокарбидов, при давлении ≥ 5 ГПа стабилизируют карбиды типа Me_3C в сплавах системы Co–Fe–C и переводят сплавы в метастабильное состояние.

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. Сер. Материаловедение: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2000. – С. 39–48.
2. Смитлз К. Дж. Металлы: Справоч. изд.: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1980. – 448 с.
3. Влияние легирования сплавов системы Co–Fe карбидами TaC, NbC и WC на их взаимодействие с графитом при нагреве под высоким давлением / А. И. Боримский, П. А. Нагорный, 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 НАН Украины, 2006. – Вып. 9. – С. 278–285.
4. Каменецкая Д. С., Корсунская И. А., Литвин Ю. А. Влияние графитизирующих элементов на равновесие с расплавом в системе железо–углерод при высоких давлениях // ФММ. – 1978. – Т. 45. – Вып. 3. – С. 569–579.
5. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе Co–Fe–C при высоких давлениях / Ю. А. Кочержинский, О. Г. Кулик, В. З. Туркевич, В. И. Василенко // Сверхтв. материалы. – 1994. – № 3. – С. 6–11.
6. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: Моногр.: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ “АЛКОН” НАН Украины, 2003. – Т. 1: Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А. А. Шульженко. – 320 с.

Поступила 24.06.09

УДК 539.89:66.083

А. П. Чепугов¹, В. В. Лысаковский¹, М. А. Серга¹, кандидаты технических наук,
С.А. Ивахненко¹, д-р. техн. наук, **В. В. Калаев², С. Е. Демина²**, кандидаты физико-математических наук

¹ *Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

² *ООО «Софт-Инпакт», С. Петербург, Россия*

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МАССОПЕРЕНОС УГЛЕРОДА В МЕТАЛЛЕ-РАСТВОРИТЕЛЕ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

In this paper we examined the influence of electromagnetic fields created by resistive elements of the assembly to the temperature fields distribution in the metal-solvent. The AC used to heat leads to a Lorentz force impacting to the motion of carbon particles in the reaction container cell volume. To evaluate influence of the electromagnetic field to the mass transfer of carbon we considered a few examples of a tension of electromagnetic field creating by using different ratios of electrical resistive elements. A computer simulation of the temperature fields distribution and the