

УДК 669.112.2:539.89

А. И. Боримский¹, В. Г. Делеви¹, П. А. Нагорный¹, кандидаты технических наук;
И. А. Боримский¹, Т. Ю. Чипенко¹, В. Б. Соболев²

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

²Технический центр НАН Украины, г. Киев

ВЛИЯНИЕ ХРОМА НА КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe–Al С ГРАФИТОМ ПРИ НАГРЕВЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

The effect has been studied of chromium added to the composition of Fe–Al alloys on the microstructure of the contact melting region, which forms in the interaction of Fe–Al alloys with graphite at 5 GPa and 1600 K. It has been found that the microstructure of the contact melting region corresponds to the horizontal section of the Fe–C metastable phase diagram. Fe₃C carbide that forms in the region of the contact melting of alloys of the Fe–Al system is shown to be unstable and with Al concentration above 4 mass % decomposes partially.

An addition of chromium to the composition of Fe–Al alloys does not change the structure and phase composition of the contact melting region but increases the Fe₃C carbide stability suppressing the carbide decomposition.

Введение

Синтез алмаза при высоких давлениях и температуре в области его термодинамической стабильности осуществляют с применением растворителей углерода различного состава.

Наиболее широкое распространение на практике при синтезе алмаза получили растворители углерода на основе сплавов систем Fe–Co, Fe–Ni и Ni–Mn [1]. Одним из недостатков указанных растворителей углерода является наличие в их составе дорогостоящих и экологически вредных Ni и Co. Разработка новых составов растворителей, обеспечивающих эффективный синтез алмаза и не содержащих в своем составе указанных выше элементов, является сложной научной и практической задачей.

Проведенный нами анализ показал, что среди перспективных растворителей углерода следует выделить сплавы на основе системы Fe–Al, применяемые для синтеза алмаза [2].

Сравнительно ограниченное использование растворителей углерода системы Fe–Al при синтезе алмаза связано, по-видимому, с недостаточной изученностью поведения сплавов при высоком давлении.

Известно, что при атмосферном давлении введение алюминия в сплавы системы Fe–C подавляет образование цементита, способствуя графитизации растворенного в железе углерода, и приводит к кристаллизации сплавов в соответствии со стабильной диаграммой состояния сплавов системы Fe–C.

Высокое давление снижает склонность сплавов системы Fe–Al–C к графитизации. Так при давлении, превышающем 6 ГПа, и концентрации Al в сплаве менее 10 % (по массе) выделение графита при кристаллизации сплавов подавляется, и они кристаллизуются в соответствии с метастабильной диаграммой состояния сплавов системы Fe–C [3].

Отметим, что перевод в метастабильное состояние сплавов систем Fe–Co–C и Fe–Ni–C, в составе которых не содержатся карбидообразующие элементы, возможен при введении в их состав активных карбидообразователей [4, 5].

Использование таких сплавов на основе металлов VIIIa группы, находящихся в метастабильном состоянии, в качестве растворителей углерода при синтезе алмаза позволяет снизить p , T -параметры процесса.

В настоящей работе изучено влияние хрома – более активного карбидообразующего элемента на микроструктуру и фазовый состав сплавов системы Fe–Al–C, образующихся при высоком давлении.

Методика исследования

Взаимодействие сплавов систем Fe–Al и Fe–Al–Cr с графитом изучали методом контактных пар [6]. Хром вводили в сплавы в виде карбида Cr_3C_2 .

Контактные пары представляли собой диски диаметром 9 и толщиной 1,5 мм, изготовленные методом токарной обработки из графита марки МГ ОСЧ-7-3 ТУ 48-20-90-82, и диски диаметром 9 мм и толщиной 4 мм, полученные прессованием из однородных смесей порошков-компонентов сплава (железо ПЖВ1.71.28 ГОСТ 9849-86, алюминий ПА-1 ГОСТ 6058-73, карбид хрома ТУ 6-09-03-10-75) с последующим спеканием в атмосфере осушенного водорода при температуре 1343 К.

При экспериментах применяли сплавы с содержанием алюминия 2; 3; 4; 5; 6 и 9 % (по массе) и содержанием карбида хрома 4; 10 и 15 % (по массе).

Эксперименты по взаимодействию контактных пар проводили в реакционных ячейках аппарата высокого давления специальной конструкции [7] при следующих параметрах: давление – 5 ГПа; температура – 1600 К, время нагрева – 300 с.

Микроструктуру сплавов изучали методами металлографии на микроскопе «Neophot» и микрорентгеноспектрального анализа на микроанализаторе JXA8200 (Япония).

Результаты исследования

В работе [3] было показано, что закономерности формирования структуры и фазового состава сплавов в системах Fe–Si–C и Fe–Al–C близки.

Добавление к железу 2 % Al (по массе), как и кремния, приводит к снижению температуры плавления сплава и образованию на границе с графитом слоя контактного плавления (рис. 1), структура которого не отличается от аналогичного слоя на границе Fe–графит.

Влияния содержания алюминия в сплавах системы Fe–Al–C на коэффициент диффузии углерода (подобно установленному в [8, 9] в системе Fe–Si–C) нами не обнаружено. Также не обнаружено в сплавах системы Fe–Al–C наблюдавшегося ранее в системе Fe–Si–C увеличения доли доэвтектической области в слое контактного плавления.

При увеличении концентрации алюминия в сплаве до 4 % (по массе) состав слоя контактного плавления сохраняет соответствие горизонтальному разрезу диаграммы Fe–C (см. рис. 1) и состоит из доэвтектического, эвтектического и заэвтектического слоев. Фазовый состав слоя: твердый раствор и карбид Fe_3C .

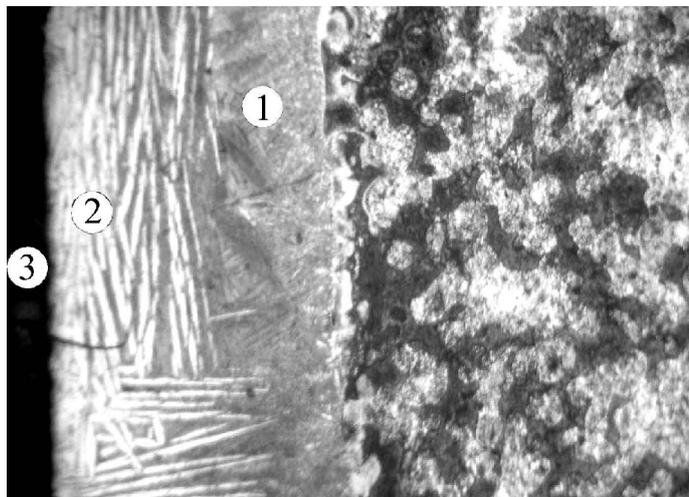


Рис. 1. Микроструктура слоя контактного плавления на границе графита со сплавом Fe–Al, содержащим 3 % (по массе) Al: 1 – доэвтектический слой; 2 – эвтектический слой, 3 – графит, $\times 125$

Дальнейшее повышение концентрации алюминия в сплаве приводило к процессам, не наблюдавшимся нами ранее в зоне взаимодействия сплавов системы Fe–Si с графитом при тех же условиях экспериментов.

Так увеличение содержания алюминия в сплаве до 5 % (по массе) сопровождалось образованием в слое контактного плавления кроме твердого раствора и Fe₃C дополнительных отдельных включений шаровидного графита.

При увеличении содержания алюминия в сплаве до 6 % (по массе) наряду с участками слоя с метастабильной структурой встречались участки графита и железа (результат вторичной графитизации) (рис. 2).

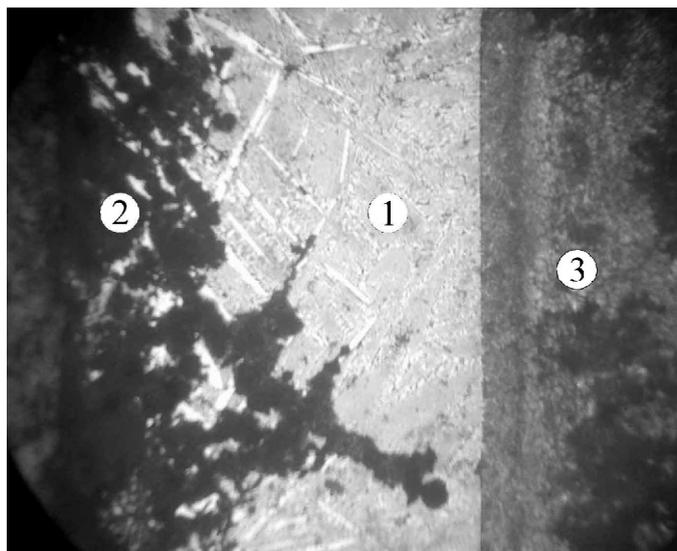


Рис. 2. Микроструктура слоя контактного плавления на границе сплава Fe–Al, содержащего 6 % (по массе) Al: 1 – метастабильная структура; 2 – зона вторичной графитизации, 3 – исходная структура сплава, $\times 100$

Увеличение концентрации алюминия в сплаве до 9 % (по массе) приводило к соответствующему увеличению содержания в слое указанных выше участков. По существу, формировался слой со сложной структурой. Непосредственно с графитом контактировал неровный субслой из графита и обезуглероженного твердого раствора, а к исходной структуре примыкал субслой со структурой метастабильного слоя контактного плавления. Граница между субслоями была неровной. По-видимому, это связано с тем, что при давлении 5 ГПа графитизирующее влияние алюминия в системе Fe–Al–C ослабевало, но не исчезало полностью. При концентрации алюминия в сплаве более 4 % (по массе) наиболее насыщенные углеродом области слоя контактного плавления графитизировались.

Введение в состав сплавов системы Fe–Al карбида Cr₃C₂ существенно изменяло характер границы слоя контактного плавления с графитом. Так полностью исчезал указанный выше слой вторичной графитизации (2) (см. рис. 2, темная оторочка).

При взаимодействии сплавов системы Fe–Al с графитом в изученном нами интервале концентраций хрома отсутствовала характерная для сплавов металлов VIIIa группы с хромом интрузия расплава в графит, что указывает на меньшую, по сравнению со сплавами систем Fe–Co–Cr–C и Fe–Ni–Cr–C, поверхностную активность расплава Fe–Al–Cr–C к углероду.

В изученном нами интервале концентраций хрома и алюминия структура слоя контактного плавления сплавов системы Fe–Al–Cr–C имела вид, характерный для заэвтектической области метастабильной диаграммы состояния сплавов системы Fe–C.

Таким образом, введение хрома в сплавы системы Fe–Al–C при высоком давлении переводит их в устойчивое метастабильное состояние. При этом микроструктура слоя контактного плавления сохраняется практически идентичной микроструктуре метастабильной части

безхромистого слоя контактного плавления сплава с содержанием 9 % (по массе) алюминия (рис. 3, 4).

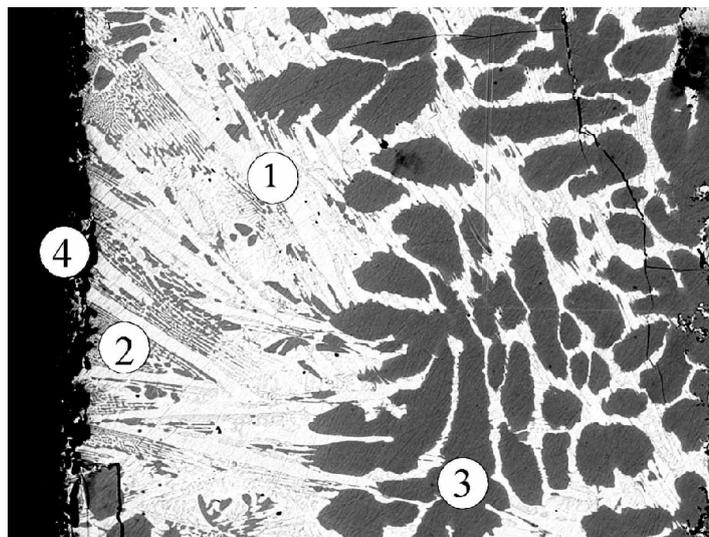


Рис. 3. Микроструктура слоя контактного плавления на границе сплава Fe–Al (содержание Al – 9 % (по массе)) с графитом: 1 – карбиды Me_3C ; 2 – эвтектика (карбид Me_3C + твердый раствор); 3 – исходная структура сплава, 4 – зона вторичной графитизации, $\times 400$

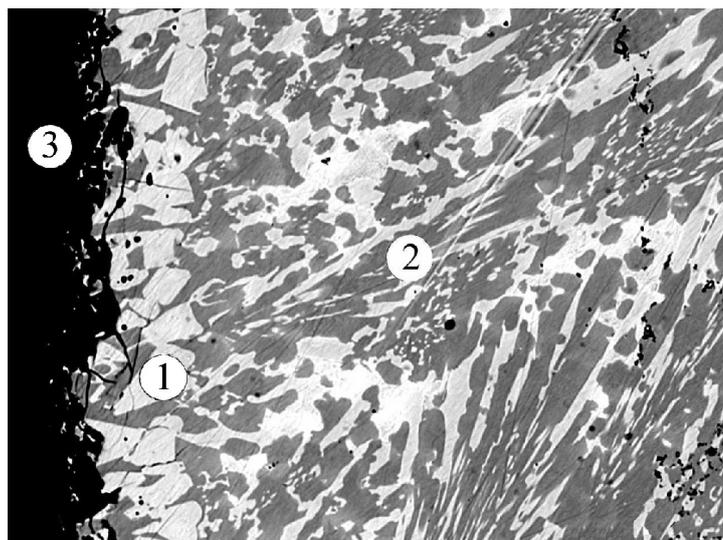


Рис. 4. Микроструктура слоя контактного плавления на границе сплава Fe–Al–Cr (содержание Al – 9 % (по массе), Cr_3C_2 – 10 % (по массе)) с графитом: 1 – карбиды Me_3C ; 2 – твердый раствор, 3 – графит, $\times 750$

Установлено, что в системе Fe–Al–Cr–C хром входит в состав карбидов Me_3C и твердого раствора.

Выводы

1. При p , T -условиях синтеза алмаза (5 ГПа, 1600 К) на границе сплавов системы Fe–Al с графитом образуется слой контактного плавления с метастабильной структурой, соответствующей горизонтальному разрезу диаграммы состояния сплавов системы Fe–C.

Образующиеся в слое контактного плавления карбиды Me_3C не стойки и при затвердевании сплавов частично распадаются.

2. Введение хрома в состав сплавов системы Fe–Al–C, так же как и в состав других сплавов на основе Fe (Fe–Co–C, Fe–Ni–C), стабилизирует карбид Me_3C . В результате в зоне контактного плавления сплавов системы Fe–Al–Cr–C формируется слой со структурой, соответствующей горизонтальному разрезу метастабильной диаграммы состояния сплавов системы Fe–C.

3. В изученном интервале концентраций хрома в сплавах системы Fe–Al–Cr–C новых фаз, не свойственных диаграмме состояния для сплавов системы Fe–C, не обнаружено.

Литература

1. Физические свойства алмаза: Справ. / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наук. думка, 1987. – 188 с.
2. Пат. 2320404, RU, МПК В01J3/06. Способ выращивания монокристаллов алмаза / С. А. Терентьев, В. Д. Бланк, С. А. Носухин, М. С. Кузнецов. – № 2005136894/15; Заявл. 10.06.2007; Опубл. 27.03.2008, Бюл. 9.
3. 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.
4. 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. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2000. – С. 39–48.
5. 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 et al. // Diamond Relat. Mater. – 2001. – 10. – P. 1602–1606.
6. Взаимодействие кремния и углерода в сплавах железа при высоком давлении / А. И. Боримский, В. Г. Делеви, А. В. Демянчук и др. // ФММ. – 1988. – Т. 65, вып. 4. – С. 796–800.
7. 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.
8. Диффузия и массоперенос углерода в зоне контакта графит–сплав–железо–кремний при высоком давлении / А. И. Боримский, В. Г. Делеви, Л. В. Труневич и др. // Физика и физическая химия сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ АН УССР, 1992. – С. 89–93.
9. Контактное взаимодействие сплавов Fe–Si с графитом при высоких давлениях и температуре / А. И. Боримский, В. Г. Делеви, П. А. Нагорный, Т. Ю. Чипенко // Сверхтв. материалы. – 1994. – № 1. – С. 13–17.

Поступила 13.07.10