

Melting diagram of cobalt-rich alloys in the system C–Co–Nb

Galina DMITRIEVA^{1*}, Tetyana CHEREPOVA¹

¹ G.V. Kurdumov Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
Vernadsky Blvd. 36, 03142 Kyiv, Ukraine

* Corresponding author. Tel.: +380 44 4241220; e-mail: galina1225@gmail.com

Received October 13, 2015; accepted December 30, 2015; available on-line September 19, 2016

The melting diagram of cobalt containing up to 3 wt.% C and 40 wt.% Nb was investigated and the liquidus and solidus projections were determined. Alloys were prepared by arc melting and cast from the liquid state. No ternary phases were found. The investigated part of the C–Co–Nb phase diagram contains three isothermal three-phase planes, corresponding to the following four-phase invariant reactions with participation of liquid: $L \leftrightarrow \langle \text{Co} \rangle + \text{NbC} + \text{C}$ (1310°C), $L \leftrightarrow \text{NbC} + \langle \text{Co} \rangle + \text{Co}_3\text{Nb}$ (1230°C), $L + \text{NbC} + \text{Co}_2\text{Nb} \leftrightarrow \text{Co}_3\text{Nb}$ (1430°C). The eutectic temperature for the quasibinary system Co–NbC was determined to be 1420±10°C for an optimal niobium to carbon ratio of 9.5 (wt.%) in the carbide (NbC_{0.814}).

Cobalt / Niobium / Carbon / Melting diagram / Eutectic

Діаграма плавлення кобальтових сплавів системи C–Co–Nb

Галина ДМИТРИЄВА^{1*}, Тетяна ЧЕРЕПОВА¹

¹ Інститут металознавства ім. Г.В. Курдюмова НАН України, б-р Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна

* Контактна особа. Тел.: +380 44 4241220; e-mail: galina1225@gmail.com

З використанням експериментальних методів фізико-хімічного аналізу досліджено сплави системи C–Co–Nb і побудовано діаграму плавлення в межах до 3 мас.% C і до 40 мас.% Nb, яку представлено проєкціями поверхонь солідусу і ліквідусу. Сплави отримані дуговим плавленням і досліджені в литому стані. Тернарні сполуки, які брали б участь у рідкофазних реакціях, не виявлені. Діаграма плавлення має три ізотермічних площини трифазних рівноваг відповідно до чотирифазних інваріантних реакцій з участю рідини: $L \leftrightarrow \langle \text{Co} \rangle + \text{NbC} + \text{C}$ (1310°C), $L \leftrightarrow \text{NbC} + \langle \text{Co} \rangle + \text{Co}_3\text{Nb}$ (1230°C), $L + \text{NbC} + \text{Co}_2\text{Nb} \leftrightarrow \text{Co}_3\text{Nb}$ (1430°C). Для евтектичних сплавів квазібінарної системи Co–NbC з максимальною температурою плавлення 1420±10°C визначено оптимальне співвідношення ніобію до карбону в ніобій карбіді на рівні 9,5:1.

Кобальт / Ніобій / Карбон / Діаграма плавлення / Евтектика

Вступ

Ливарні евтектичні сплави на основі кобальту, зміцнені ніобій карбідом, використовують у сучасному машинобудуванні для захисту від зношування контактуючих поверхонь бандажних полиць робочих лопаток газотурбінних двигунів [1-3]. Основою таких сплавів є фазова діаграма системи C–Co–Nb в частині, багатій на кобальт, яка досі не побудована.

З літературних даних [4-8] відомо про існування в потрібній системі C–Co–Nb

термодинамічної рівноваги між кобальтом та ніобій карбідом, унаслідок чого утворюється близька до квазібінарної система Co–Nb–C з фазовою діаграмою евтектичного типу, склад евтектики в якій за даними різних досліджень встановлено в межах 10-15 мас. % NbC з температурою плавлення в межах від 1250 до 1360°C. Безпосередня кристалізація з розплаву утворює в сплаві евтектичного складу структуру природного композиту, в якому парне виростання двох фаз (твердого розчину на основі кобальту і ніобій карбід) формує структуру, яка забезпечує

сплаву насамперед високі міцність і твердість, і створює умови для отримання евтектичних зносостійких ливарних сплавів.

Мета роботи полягала в експериментальному дослідженні фазового складу і структури сплавів та побудові діаграми плавлення системи C–Co–Nb в частині, багатій на кобальт при вмісті карбону до 3 мас.% і вмісті ніобію до ~40 мас.%, а також у визначенні оптимального співвідношення базових складових (кобальту, ніобію, карбону) в евтектичних сплавах кобальту з ніобій карбідом, яке забезпечує найвищу температуру плавлення і порушення якого може викликати зміну фазового складу, зниження температури плавлення і втрату властивостей евтектичними сплавами промислового виробництва.

Методика дослідження

Зливки для дослідження вагою 25 г виплавляли в лабораторній печі методом дугової безтигельної плавки вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді, в атмосфері очищеного аргону з надмірним тиском, з використанням кобальту чистотою 99,98 мас. %, ніобію чистотою 99,7 мас. % та спектрально-чистого графіту. Хімічний склад одержаних литих зразків у % від маси контролювали методом рентгенівського флуоресцентного аналізу на спектрометрі VRA-30, за даними якого в межах похибки вимірювання ($\pm 0,3$ %) склад сплавів відповідає номінальному.

Диференційний термічний аналіз (ДТА) проведено на устаткуванні ВДТА-8МЗ із швидкістю нагріву та охолодження $60^\circ\text{C}/\text{хв}$ в атмосфері високочистого гелію з використанням W-W20Re термопари. Температуру солідусу і ліквідусу визначили за термічними кривими нагріву з похибкою $\pm 10^\circ\text{C}$. Для встановлення фазового складу сплавів методом рентгенівського фазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М здебільшого використовували Cr K_α випромінювання. Мікроструктурний аналіз (МСА) проведено з використанням мікроскопу Neophot-32. Зразки для металографічного дослідження виготовляли за стандартною методикою і в більшості випадків застосовували реактив, що містив 5 мл HNO_3 , 10 мл HF і 20 мл дистильованої H_2O . Хімічний склад фаз у сплавах визначали методом електронної скануючої мікроскопії на мікроскопі JSM-6490 LA і локальним рентгеноспектральним аналізом (ЛРСА) на устаткуванні SEM Superprobe-733. Надалі склад сплавів приведено в масових відсотках, оскільки результати роботи будуть використані для оптимізації властивостей промислових сплавів.

Результати та обговорення

При отриманні експериментальних даних для побудови діаграми плавлення кобальтових сплавів системи C–Co–Nb необхідна була експериментальна перевірка літературних даних про діаграми плавлення сплавів обмежувачих подвійних систем для встановлення відповідності умов експерименту. В системі Co–Nb [9] в межах до 40 % Nb за нашими даними фаза Лавеса Co_2Nb (C15) стехіометричного складу плавиться при $1500\pm 10^\circ\text{C}$, фаза Лавеса Co_3Nb (C36) утворюється за перитектичною реакцією $L \leftrightarrow \langle\text{Co}\rangle + \text{C36}$ при 1250°C і 21,5 % Nb. Максимальна розчинність ніобію в кобальті становить 7,26 % (ЛРСА). Експериментальні дані дослідження діаграми плавлення сплавів системи Co–C практично співпадають з літературними [10]: евтектична реакція $L \leftrightarrow \langle\text{Co}\rangle + \text{C}$ відбувається при температурі $1320\pm 10^\circ\text{C}$ і ~2,7 % C, розчинність карбону в кобальті при евтектичній температурі становить ~0,8 %.

У Табл. 1 наведені експериментальні дані, отримані при дослідженні литих сплавів для побудови діаграми плавлення системи C–Co–Nb в частині, багатій на кобальт.

Тернарні сполуки, які брали б участь у рідкофазних реакціях в кобальтовій частині системи C–Co–Nb, не виявлені. Дані Табл. 2 дають можливість оцінити взаємний вплив елементів системи на параметри кристалічних ґраток сполук, присутніх у сплавах за результатами експериментального дослідження цієї роботи. В останній колонці таблиці наведені літературні дані [11-16] для параметрів відповідних чистих сполук.

Поверхня солідусу кобальтових сплавів системи C–Co–Nb

Розташування фазових полів на поверхнях солідусу і ліквідусу і склад фаз, які беруть участь у нонваріантних реакціях, встановлені з використанням даних, отриманих усіма методами дослідження.

Поверхня солідусу сплавів (Рис. 1) містить області твердих розчинів на основі кобальту і сполук C36 та C15, які утворюються в обмежувачій системі Co–Nb. За даними ЛРСА поле твердого розчину на основі кобальту в потрійній системі витягнуте уздовж межі з подвійною системою Co–Nb до 5,6 % Nb. Максимальна розчинність ніобію в твердому розчині на основі кобальту на межі з обмежувачою системою Co–C за даними МСА становить приблизно 0,75 %. При температурі солідусу межа розчинності компонентів в кобальті складає 2,4 % Nb при 0,08 % C (ЛРСА). В сполуці C36 розчинність

Табл. 1 Температури солідус, ліквідус та фазовий склад сплавів системи C–Co–Nb.

| Склад сплаву, мас.% | | | Температура, $\pm 10^\circ\text{C}$ | | Фазовий склад сплаву на поверхні солідус | Первинна фаза |
|---------------------|-------|------|-------------------------------------|----------|--|---------------------|
| Co | Nb | C | солідус | ліквідус | | |
| 99,48 | – | 0,52 | 1400 | 1470 | Co | <Co> |
| 98,72 | – | 1,28 | 1320 | 1420 | Co + C | <Co> |
| 97,68 | 2,02 | 0,3 | 1370 | 1480 | Co + NbC | <Co> |
| 95,0 | 4,54 | 0,46 | 1420 | 1440 | Co + NbC | <Co> |
| 94,4 | 4,0 | 1,6 | 1300 | 1370 | Co + NbC + C | <Co> |
| 92,5 | 5,5 | 2,0 | 1320 | 1320 | Co + NbC + C | E ₁ (Co) |
| 92,32 | 6,5 | 1,18 | 1350 | 1430 | Co + NbC | <Co> |
| 92,05 | 7,7 | 0,25 | 1240 | – | Co + NbC | <Co> |
| 89,75 | 9,2 | 1,05 | 1430 | 1440 | Co + NbC | <Co> |
| 88,7 | 11,3 | – | 1250 | 1420 | Co + C36 | <Co> |
| 88,46 | 10,14 | 1,4 | 1400 | 1440 | Co + NbC | NbC |
| 87,93 | 10,92 | 1,15 | 1430 | 1430 | Co + NbC | e ₀ |
| 87,5 | 11,58 | 0,92 | 1350 | 1440 | Co + NbC | NbC |
| 87,5 | 12,1 | 0,4 | 1240 | 1430 | Co + NbC + (C36) | <Co> |
| 87,6 | 10,8 | 1,5 | 1370 | 1440 | Co + NbC | NbC |
| 87,0 | 11,0 | 2,0 | 1310 | 1450 | Co + NbC + C | NbC |
| 86,2 | 11,2 | 2,6 | 1310 | 1390 | Co + NbC + C | C |
| 86,4 | 1,8 | 1,8 | 1330 | 1440 | Co + NbC | NbC |
| 85,0 | 14,0 | 1,0 | 1300 | 1460 | Co + NbC | NbC |
| 83,3 | 15,05 | 1,65 | 1410 | 1480 | Co + NbC | NbC |
| 81,87 | 18,0 | 0,13 | 1250 | 1270 | Co + C36 | <Co> |
| 81,5 | 17,8 | 0,7 | 1230 | 1320 | Co + C36 + NbC | NbC |
| 80,0 | 19,0 | 1,0 | 1220 | 1440 | Co + NbC + C36 | NbC |
| 78,58 | 21,0 | 0,42 | 1220 | 1240 | Co + NbC + C36 | E ₂ |
| 78,2 | 21,8 | – | 1250 | 1250 | Co + C36 | e ₂ |
| 76,5 | 23,0 | 0,5 | 1230 | 1260 | Co + NbC + C36 | NbC |
| 74,9 | 23,6 | 1,5 | 1250 | – | Co + NbC + C36 | NbC |
| 72,0 | 27,5 | 0,5 | 1230 | – | Co + NbC + C36 | NbC |
| 72,0 | 27,0 | 1,0 | 1230 | 1440 | Co + NbC + C36 | NbC |
| 68,9 | 29,75 | 1,35 | 1240 | – | Co + NbC + C36 | NbC |
| 68,71 | 30,92 | 0,37 | 1240 | 1450 | Co + C36 + C15 | C15 |
| 68,82 | 31,0 | 0,18 | 1250 | 1420 | NbC + C36 | C36 |
| 65,56 | 34,44 | – | 1280 | 1490 | – | C36 |
| 61,7 | 37,8 | 0,5 | 1460 | 1470 | NbC + C15 + C36 | C15 |
| 58,86 | 40,9 | 0,24 | 1480 | 1500 | C15 + NbC | C15 |

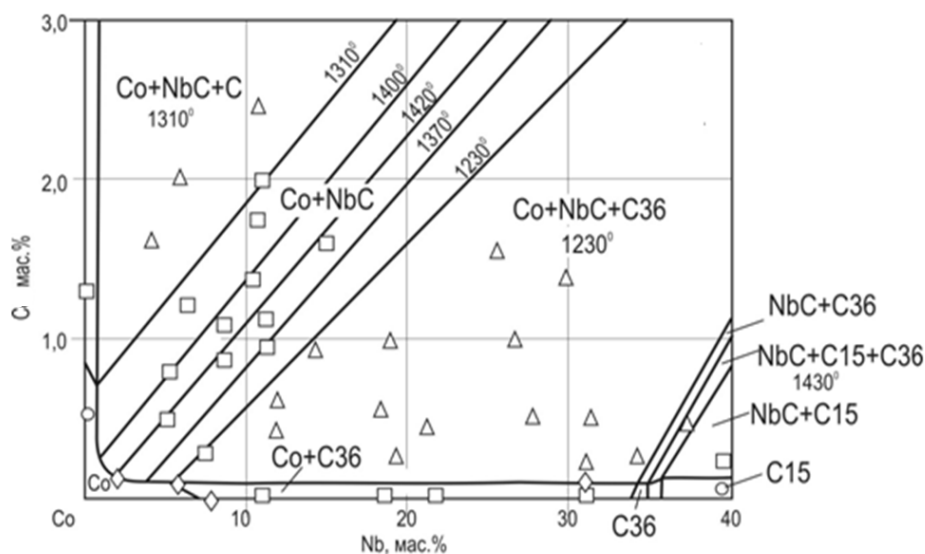


Рис. 1 Проекція поверхні солідус кобальтової частини системи C–Co–Nb: ○ – однофазні сплави, □ – двофазні сплави, Δ – трифазні сплави, ◇ – дані ЛРСА.

карбону не визначали, а в сполуці С15 при 40 % Nb може бути розчинено ~0,2 % карбону за даними МСА.

На поверхні солідусу системи існують три ізотермічні площини трифазних рівноваг при таких температурах ($\pm 10^\circ\text{C}$): Co+NbC+C (1310 $^\circ\text{C}$); Co+NbC+C36 (1230 $^\circ\text{C}$) і NbC+C36+C15 (1430 $^\circ\text{C}$). Поверхня солідусу діаграми плавлення дослідженої частини системи C–Co–Nb особлива тим, що фаза NbC, як найбільш термодинамічно стабільна в сплавах системи, знаходиться в рівновазі з усіма іншими фазами.

Сплави, що кристалізуються на площині Co+NbC+C мають в структурі первинні кристали кобальту, або ніобій карбід, або карбону та потрійну евтектику (Рис. 2а,б), і кількість структурних складових залежить від складу сплаву. Найнижчий за температурою термічний ефект на кривих нагріву при 1310 $\pm 10^\circ\text{C}$ (Рис. 3а,б) належить температурі солідусу сплавів, склад яких знаходиться на цій площині. Термічні ефекти при 1370 і 1390 $^\circ\text{C}$ відповідають ліквідусу цих сплавів.

У структурі сплавів, що кристалізуються на найбільшій за обсягом трифазній площині Co+NbC+C36 первинні зерна ніобій карбід, присутні у вигляді розвинутих дендритів, і кількість їх залежить від складу сплаву (Рис. 2в). На термічній кривій нагріву сплаву, який належить означеній трифазній площині (Рис. 3в), має місце термічний ефект, пов'язаний з кристалізацією

потрійної евтектики при 1230 $^\circ\text{C}$, та термічний ефект, пов'язаний з утворенням сполуки Co₇Nb₂ у твердому стані за реакцією Co + Co₃Nb \leftrightarrow Co₇Nb₂ при 1150 $^\circ\text{C}$. Вкрай обмежена область гомогенності сполуки Co₃Nb (С36) в подвійній системі Co–Nb викликає вузьку область твердого розчину на її основі в потрійній системі, а отже і незначну за розміром поверхню солідусу трифазних сплавів NbC+C36+C15.

Серед лінійчатих поверхонь солідусу, які оточують двофазні об'єми трикомпонентної системи та прилягають до ізотермічних площин, які є частинами інваріантних чотирифазних рівноваг за участю рідини, найбільшою за площею є та, що утворюється конодами, які з'єднують твердий розчин на основі кобальту з карбідом NbC. Вона є поверхнею солідусу сплавів квазібінарної системи Co–NbC з евтектичним плавленням і має температурний максимум при 1420 $^\circ\text{C}$. Конода, яка відповідає максимальній температурі солідусу, з'єднує твердий розчин на основі кобальту, що містить 2,81 % Nb та 0,26 % C, з ніобій карбідом, який містить 1,54 % Co (ЛРСА). Для визначення ширини поверхні солідусу сплавів системи Co–NbC були досліджені сплави, що за складом перетинають її поблизу складу евтектики при 11 ± 1 % Nb. Вміст карбону в сплавах змінювали від нуля до 2,25 мас.%. Співвідношення Nb:C таким чином виступає концентраційним критерієм визначення ширини поверхні солідусу сплавів Co+NbC на діаграмі

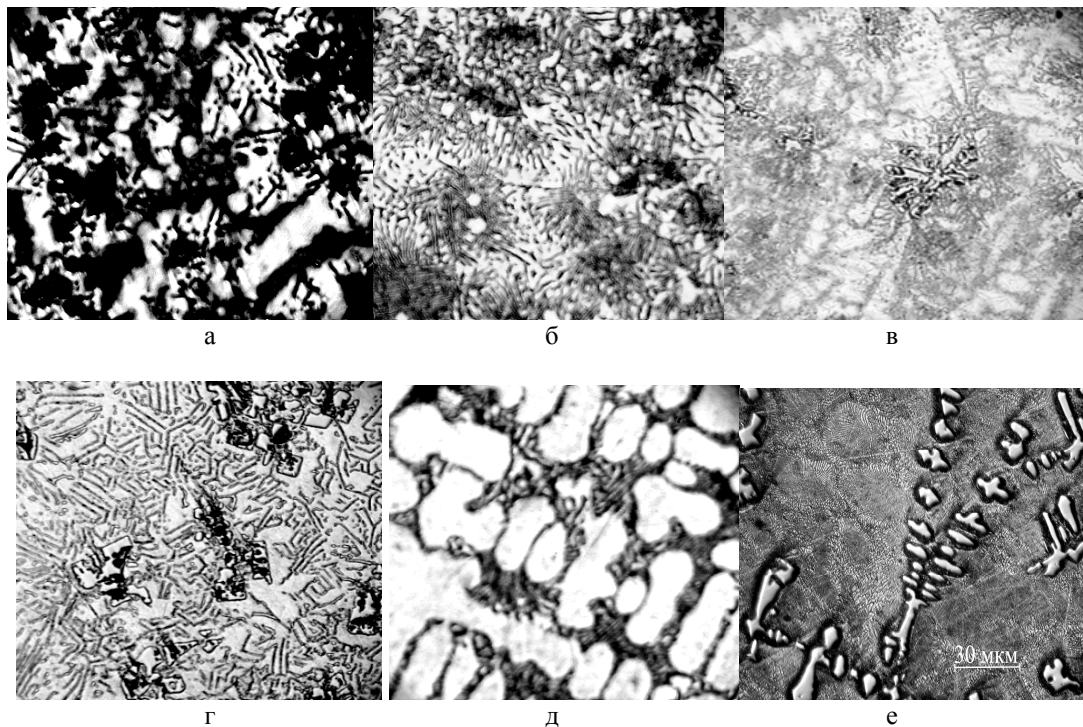


Рис. 2 Мікроструктура литих кобальтових сплавів системи C–Co–Nb ($\times 500$): (а) 11,2 % Nb–2,6 % C; (б) 4,0 % Nb–1,6 % C; (в) 20,48 % Nb–1,62 % C; (г) 10,92 % Nb–1,15 % C; (д) 4,54 % Nb–0,46 % C; (е) 15,05 % Nb–1,65 % C.

Табл. 2 Параметри ґратки фазових складових литих кобальтових сплавів системи C–Co–Nb.

| Склад сплаву, мас.% | | Фаза | Об'ємна частка, % | Параметри ґратки, Å | Параметри ґратки за літературними даними, Å |
|---------------------|------|---------------------------------|-------------------|--|---|
| Nb | C | | | | |
| 4,00 | 1,60 | Co _{ґщц} | 69,9 | $a = 2,5248_5$ $c = 4,0693_1$ | $a = 2,507$ $c = 4,069$ [11] |
| | | Co _{ґщк} | 19,4 | $a = 3,5846_1$ | $a = 3,570$ [12] |
| | | Nb ₆ C ₅ | 10,7 | $a = 5,4916_9$ $b = 9,5707_3$ $c = 5,4873_0$ $\beta = 109,51^\circ$ | $a = 5,447$ $b = 9,435$ $c = 5,447$ $\beta = 109,47^\circ$ [13] |
| 10,92 | 1,15 | Co _{ґщц} | 81,3 | $a = 2,5180_5$ $c = 4,0848_1$ | [11] |
| | | Co _{ґщк} | 2,4 | $a = 3,5526_9$ | [12] |
| | | Nb ₆ C ₅ | 16,3 | $a = 5,4715_1$ $b = 9,4886_5$ $c = 5,4835_2$ $\beta = 109,45^\circ$ | [13] |
| 14,0 | 1,0 | Co _{ґщц} | 75,5 | $a = 2,5160_7$ $c = 4,0812_1$ | [11] |
| | | Co _{ґщк} | 3,1 | $a = 3,5552_3$ | [12] |
| | | NbC | 18,2 | $a = 4,4677_5$ | $a = 4,47$ [14] |
| | | Co ₃ Nb | 3,2 | $a = 4,8074_5$ $c = 15,5584_5$ | $a = 4,74$ $c = 15,45$ [15] |
| 18,0 | 0,13 | Co _{ґщц} | 29,5 | $a = 2,523_6$ $c = 4,1017_9$ | [11] |
| | | Co _{ґщк} | 26,5 | $a = 3,5759_9$ | [12] |
| | | Co ₃ Nb | 42,0 | $a = 4,7504_4$ $c = 15,5251_9$ | [15] |
| | | NbC | 2,0 | $a = 4,4661_6$ | [14] |
| 21,8 | – | Co _{ґщц} | 38,4 | $a = 2,5199_1$ $c = 4,0656_9$ | [11] |
| | | Co _{ґщк} | 6,6 | $a = 3,5622_9$ | [12] |
| | | Co ₃ Nb | 55,2 | $a = 4,7490_9$ $c = 15,4649_6$ | [15] |
| 27,00 | 1,0 | Co ₃ Nb | 56,6 | $a = 4,7510_4$ $c = 15,4392_4$ | [15] |
| | | NbC | 17,8 | $a = 4,4697_3$ | [14] |
| | | Co ₇ Nb ₂ | 25,6 | $a = 4,7426_1$ $b = 8,3824_5$ $c = 6,1786_6$ $\beta = 110,41^\circ$ | $a = 4,587_4$ $b = 8,150_9$ $c = 6,222_3$ $\beta = 107,18^\circ$ [9] |
| | | Co ₃ Nb | 33,7 | $a = 4,5674_0$ $c = 16,5436_6$ | [15] |
| | | NbC | 4,5 | $a = 4,47$ | [14] |
| 31,00 | 0,18 | Co ₇ Nb ₂ | 61,8 | $a = 4,6260_2$ $b = 8,1386_4$ $c = 6,3130_1$ $\beta = 108,48^\circ$ | [9] |
| | | Co ₃ Nb | 33,7 | $a = 4,5674_0$ $c = 16,5436_6$ | [15] |
| | | NbC | 4,5 | $a = 4,47$ | [14] |
| 40,9 | 0,24 | NbC | 63,6 | $a = 4,4438_4$ | [14] |
| | | Co ₂ Nb | 36,4 | $a = 6,8176_2$ | $a = 6,774$ [16] |

плавлення системи C–Co–Nb при постійному вмісті ніобію, наближеному до його вмісту в евтектичних сплавах за літературними даними.

Встановлено, що оптимальне співвідношення ніобію і карбону в ніобій карбіді на рівні ~9,5:1 забезпечує квазібінарним евтектичним сплавам

температуру солідусу $\geq 1400^\circ\text{C}$ і характерну структуру з первинними кристалами карбідів в оточенні евтектики (Рис. 2г). Температура плавлення евтектичних сплавів знижується від 1420 до 1310°C , а відношення вмісту ніобію до вмісту карбону в карбіді знижується до ~8,5:1 при

відхиленні складу евтектичних сплавів від коноди з максимальною температурою плавлення на межі з трифазною площиною Co+NbC+C. При відхиленні складу евтектичних сплавів у бік підвищення відношення ніобію до карбону з ~9,5 до ~10,5 температура солідусу знижується від 1420 до 1230°C на межі з трифазною площиною Co+NbC+C36. Таким чином, ширина двофазної області Co+NbC для сплавів евтектичного складу визначається співвідношенням вмісту ніобію до карбону в карбідній фазі, яке змінюється в межах від ~10,5 до ~8,5 зі зміною евтектичної температури від 1230 до 1310°C з максимумом при 1420°C і Nb:C ≈ 9,5.

Лінійчата поверхня, що є поверхнею солідусу двофазної системи NbC+C36 і розділяє дві ізотермічні трифазні площини Co+NbC+C36 і NbC+C15+C36, дуже вузька, відповідно до області гомогенності сполуки C36 (від 33,94 до 35,5 % Nb за літературними даними).

Поверхня ліквідусу кобальтових сплавів системи C–Co–Nb

Проекція поверхні ліквідусу системи C–Co–Nb в дослідженому інтервалі концентрацій компонентів, яку представлено на Рис. 4, має п'ять

поверхонь первинної кристалізації фаз: твердого розчину на основі кобальту <Co>, карбіду NbC, вуглецю та фаз Лавеса: Co₃Nb (C36) і Co₂Nb (C15). Область первинної кристалізації ніобій карбіду найбільша на поверхні ліквідусу системи і обмежена лінією mE₁e₀E₂P₂k.

Трифазні реакції кристалізації відповідних фаз з рідини, лінії яких обмежують вказані поля, такі: L ↔ Nb + C по лінії mE₁ до температури 1310°C (E₁); L ↔ <Co> + C по лінії e₁E₁ від 1320 до 1310°C; L ↔ <Co> + NbC по лінії E₁e₀E₂ від 1310 до 1230°C з перевальною точкою e₀ (1420°C), яка належить водночас до поверхонь солідусу і ліквідусу; L ↔ <Co> + C36 по лінії e₂E₂ від 1250 до 1230°C; L ↔ NbC + C36 по лінії E₂P₂ від 1430 до 1230°C; L ↔ C36 + C15 по лінії P₂P₁ від 1430 до 1280°C і L ↔ NbC + C15 по лінії kP від ~1450 до 1430°C.

Точки E₁, E₂, P₂ відповідають складу рідини, яка відповідно кристалізується за чотирифазними нонваріантними реакціями: L ↔ <Co> + NbC + C (1310°C), L ↔ NbC + <Co> + C36 (1230°C), L + NbC + C15 ↔ C36 (1430°C). Реакцію кристалізації при 1310°C віднесено до евтектичних. Температура її лише на 10 градусів нижча за температуру евтектичної кристалізації

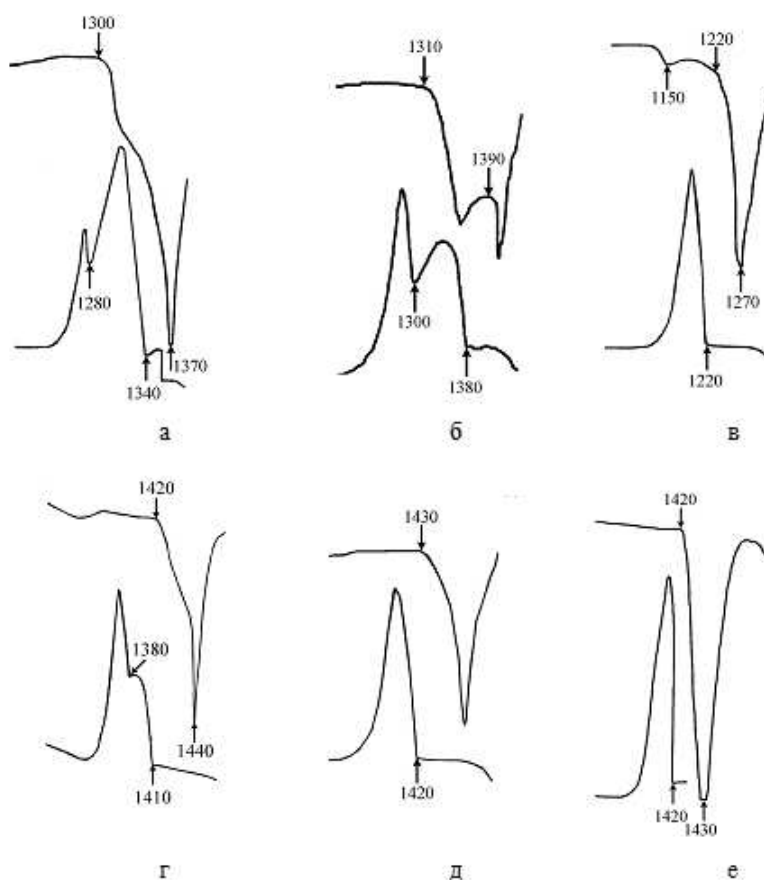


Рис. 3 Термічні криві нагріву та охолодження кобальтових сплавів системи C–Co–Nb: (а) 4,0 % Nb–1,6 % С; (б) 11,2 % Nb–2,6 % С; (в) 19,0 % Nb–1,0 % С; (г) 4,54 % Nb–0,46 % С; (д) 9,2 % Nb–1,05 % С; (е) 10,92 % Nb–1,15 % С.

сплавів в обмежуючий подвійній системі Co–C і знаходиться в межах похибки при визначенні даних термоаналізу.

Положення точки e_0 на діаграмі плавлення сплавів визначили з урахуванням даних МСА, ДТА і ЛРСА. На термічних кривих нагріву до- або заевтектичних сплавів присутні два ефекти, пов'язані з температурами солідусу і ліквідусу (Рис. 3г). На термічних кривих сплавів, які мають евтектичну структуру, присутній один тепловий ефект плавлення, який дає можливість уточнити положення точки e_0 і скорегувати оптимальне відношення ніобію до карбону в ніобій карбіді, який бере участь в евтектичній реакції. Так, наприклад, температурний інтервал кристалізації сплаву 89,75 % Co, 9,2 % Nb, 1,05 % C (Nb:C = 8,7) (Рис. 3д) має більший температурний інтервал кристалізації евтектики, ніж сплав 87,93 % Co, 1,92 % Nb, 1,15 % C зі співвідношенням Nb:C = 9,5:1 (Рис. 3е), а отже останній більше відповідає складу евтектики в перевальній точці e_0 на поверхні ліквідусу. Склад евтектики за структурою в точці e_0 може бути встановлено лише приблизно внаслідок того, що квазіевтектичну структуру мають сплави в деякому інтервалі концентрацій, що пов'язано з існуванням зони кооперативного росту фаз при кристалізації евтектики між різко різними за температурою плавлення компонентами [17,18]. У

мікроструктурі сплаву, близького за складом до евтектичного з оптимальним співвідношенням ніобію і карбону, є невелика кількість первинних кристалів ніобій карбіді (Рис. 2г). В мікроструктурі доевтектичних сплавів, розташованих в межах двофазної області Co+NbC, присутні надлишкові кристали твердого розчину на основі кобальту (Рис. 2д), а в заевтектичних сплавах – надлишкові кристали ніобій карбіді (Рис. 2е). Евтектичні карбіди мають пластинчато-волоконисту форму.

Висновки

Діаграма плавлення сплавів системи C–Co–Nb в межах до 3 мас.% C і 40 мас.% Nb має на поверхні солідусу три площини трифазних рівноваг відповідно до нонваріантних реакцій кристалізації: $L \leftrightarrow \langle Co \rangle + NbC + C$ при $1310^\circ C$, $L \leftrightarrow NbC + \langle Co \rangle + Co_3Nb$ (C36) при $1230^\circ C$ та $L + NbC + Co_2Nb$ (C15) $\leftrightarrow Co_3Nb$ (C36) при $1430^\circ C$. Тернарні сполуки в умовах експерименту відсутні. Оптимальне співвідношення ніобію і карбону в ніобій карбіді на рівні ~9.5:1 забезпечує квазібінарним евтектичним сплавам системи Co–NbC температуру солідусу на рівні $1420^\circ C$ і характерну структуру з первинними кристалами карбіді в оточенні евтектики.

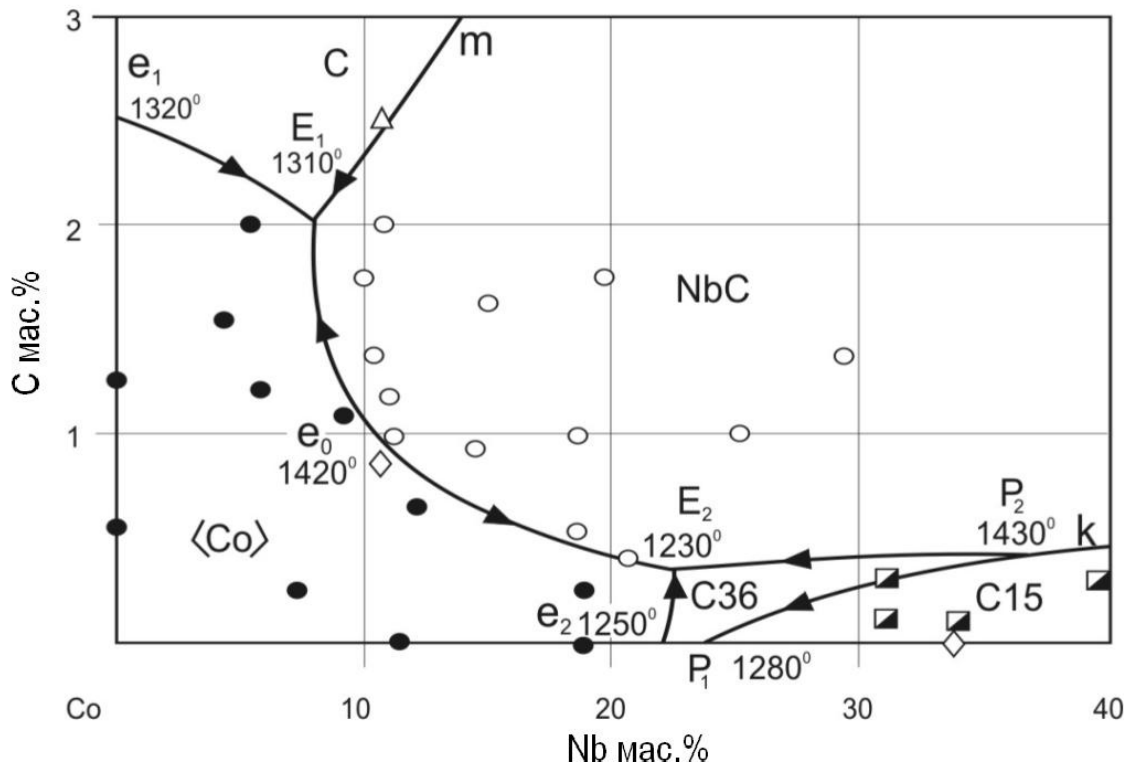


Рис. 4 Проекція поверхні ліквідус кобальтової частини системи C–Co–Nb: первинні фази: \circ – карбід ніобію NbC, \bullet – твердий розчин на основі кобальту $\langle Co \rangle$, Δ – вуглець C, \blacksquare – фаза Лавеса Co_2Nb (C15), фаза Лавеса Co_3Nb (C36), \diamond – дані ЛРСА.

Літературні посилання

- [1] Г.П. Дмитриева, Т.С. Черепова, *Металлофиз. новейшие технол.* 35(10) (2013) 1383.
- [2] Т.С. Черепова, Г.П. Дмитриева, А.В. Носенко, О.М. Семирга, *Наука інновації* 10(4) (2014) 22.
- [3] Г.П. Дмитриева, Т.С. Черепова, Т.А. Косорукова, *Металлофиз. новейшие технол.* 37(7) (2015) 973.
- [4] А.К. Шурин, Г.П. Дмитриева, Т.С. Черепова, *Порошковая металлургия* (11/12) (1996) 44.
- [5] F.D. Lemkey, E.R. Thompson, *Metall. Trans.* 6 (1971) 1537.
- [6] J.P. Guha, D. Kolar, *J. Less-Common Met.* 29 (1972) 33.
- [7] А.К. Шурин, Г.П. Дмитриева, *Диаграммы фазовых равновесий нитрид- и карбид содержащих систем*, Киев: Наукова думка, 1981.
- [8] Г.П. Дмитриева, З.В. Краснокутская, Н.Н. Белявина, А.К. Шурин, *Порошковая металлургия* (3) (1989) 80.
- [9] F. Stein, D. Jiang, M. Palm, G. Sauthoff, D. Grüner, G. Kreiner, *Intermetallics* 16 (2008) 785.
- [10] K. Ishida, T. Nishizawa, *J. Phase Equilib.* 12 (1991) 417.
- [11] A. Taylor, R.W. Floyd, *Acta Crystallgr.* 3 (1950) 285.
- [12] A.N. Shen, I.P. Jones, J.N. Pratt, *Proc. 4th Int. Conf. Rapidly Quenched Met.*, 1981, p. 1553.
- [13] B. Khaenko, O.P. Sivak, *Sov. Phys. Crystallogr.* 35 (1990) 653.
- [14] T.G. Utkina, *Inorg. Mater.* 31 (1995) 854.
- [15] S. Saito, P.A. Beck, *Trans. Metall. Soc. AIME* 218 (1960) 670.
- [16] J.K. Pargeter, W. Hume-Rothery, *J. Less-Common Met.* 12 (1967) 366.
- [17] А.К. Шурин, О.М. Барабаш, Г.П. Дмитриева, Т.Н. Легкая, В.Е. Панарин, *Металлофиз.* 59 (1975) 83.
- [18] В. Мазур, С. Осетров, Ю. Таран, *Металлы* 8 (1976) 126.