

И. А. КОРСУНСКАЯ, Д. С. КАМЕНЕЦКАЯ, Т. П. ЕРШОВА

РАСЧЕТ $T-P-C$ -ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Fe—C
В ОБЛАСТИ РАВНОВЕСИЙ С РАСПЛАВОМ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ
ДО 50 КБАР

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 7 IX 1970)

В связи с тем, что в системе железо — углерод метастабильные при атмосферном давлении фазы — цементит и алмаз — под давлением стабилизируются, представлялось необходимым рассмотреть эволюцию линий стабильного и метастабильного равновесий с расплавом во всем интервале концентраций.

В настоящей работе проведен термодинамический расчет линий равновесия жидкой фазы с аустенитом, цементитом, графитом и алмазом в системе Fe—C до 50 кбар. Другие карбиды, кроме цементита, не рассматриваются, так как они не стабильны не только при атмосферном давлении (1), но и при давлениях ~60 кбар (2). Поскольку область твердого раствора на основе δ -Fe выклинивается при небольшом давлении (3), она не учтена.

Выражение для термодинамического потенциала жидкости $G_{Fe-C}^{ж}$ конструировалось на основе обобщенной модели регулярных растворов, учитывающей объем смещения (4). Для получения выражения термодинамического потенциала аустенита $G_{Fe-C}^{ауст}$ использовалась модель Темкина — Шварцмана (5) с добавлением члена, характеризующего энергию смещения (6). Параметры, входящие в выражения для G , определялись из экспериментальных данных; последние были критически проанализированы и из них были отобраны наиболее надежные и согласующиеся друг с другом. Термодинамические функции фаз при $P=0$ определены в (7), при их помощи построены стабильная при атмосферном давлении диаграмма состояния (д.с.) железо — графит и метастабильная железо — алмаз с инкогерентно плавящимся химическим соединением Fe_3C (рис. 1а). Ниже приведены выражения для термодинамических потенциалов всех фаз с учетом данных об объемах фаз, отнесенных к 1 молю Fe—C; в этих выражениях сжимаемость не учитывается, что можно обосновать незначительной кривой линий равновесия на $P-T$ -д.с. компонентов до давлений 50 кбар.

$$G_{Fe-C}^{ж} = (-1516 + 69,690T - 11,003T \ln T)(1 - N_C) + (19,010 + 36,417T - 6,004T \ln T)N_C + N_C(1 - N_C)(-26,286 + 8,785T) + RT [N_C \ln N_C + (1 - N_C) \ln (1 - N_C)] + 23,9P [6,15(1 + 162 \cdot 10^{-6}T)(1 - N_C) + 7,89(1 + 20 \cdot 10^{-6}T)N_C - 5,6N_C(1 - N_C)] \text{ кал/моль}, \quad (1)$$

$$G_{Fe-C}^{ауст} = (-583 + 49,967T - 8,442T \ln T)(1 - 5N_C) + (-1868 + 60,151T - 9,486T \ln T)5N_C + 5N_C(1 - 5N_C)453 - RT [1/4(1 - N_C) \ln [(1 - N_C)/(1 - 5N_C)] - N_C \ln [4N_C/(1 - 5N_C)]] + 23,9P [(6,77 - 2,73N_C)(1 + 70 \cdot 10^{-6}T)] \text{ кал/моль}, \quad (2)$$

$$G_C^{граф} = (-3130 + 41,817T - 6,004T \ln T) + 23,9P [5,23(1 + 30,5 \cdot 10^{-6}T)] \text{ кал/моль}, \quad (3)$$

$$G_C^{алм} = (-2830 + 42,957T - 6,004T \ln T) + 23,9P [3,40(1 + 11,3 \cdot 10^{-6}T)] \text{ кал/моль}, \quad (4)$$

$$G_{\text{Fe}_3\text{C}}^{\text{дем}} = (-537 + 47,422T - 7,847T \ln T) + 23,9P [5,71 (1 + 55,8 \cdot 10^{-6}T)] \text{ кал/моль}, \quad (5)$$

где N_c — атомная доля углерода, P — давление (кбар), а 23,9 — коэффициент при члене PV , учитывающий пересчет от размерности кбар·см³/моль к кал/моль.

Объем жидкого железа и его зависимость от температуры взяты из работы (7). Использование концентрационной зависимости параметра

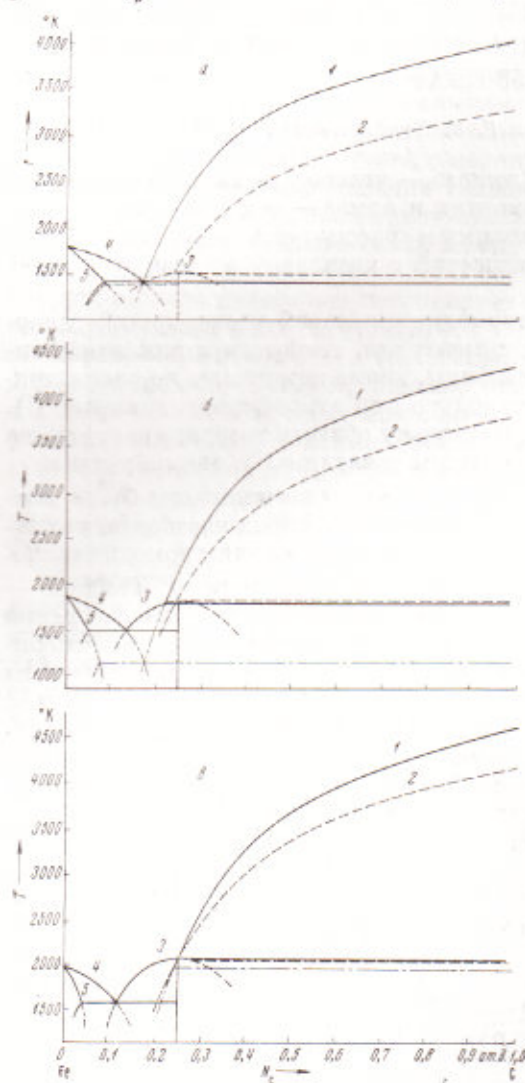


Рис. 1. Изобарические сечения $T-P-C$ -диаграммы состояния Fe—C при $P=0$ кбар (а), $P=30$ кбар (б) и $P=50$ кбар (в). 1 — графитный, 2 — алмазный, 3 — цементитный и 4 — аустенитный ликвидус; 5 — аустенитный солидус

с использованием данных о плотности при комнатной температуре (17, 18) и данных о к.т.р. (19, 20).

Параметром, характеризующим отклонение от аддитивности объема расплавов Fe—C, является объем смешения $V_{\text{см. Fe-C}}^{\text{ж}}$, который был определен из данных об объемах жидких Fe и C и плотности расплавов Fe—C,

решетки аустенита при комнатной температуре (8) и коэффициента термического расширения (к.т.р.), равного $70 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ (8), позволило получить выражение для молярного объема аустенита, удовлетворяющее экспериментальные данные при повышенных температурах (10).

Данные об объемах жидкого железа и γ -Fe позволяют определить скачок объема при плавлении γ -Fe, равный $0,33$ см³/моль. Эту же величину можно независимо определить при помощи уравнения Клапейрона — Клаузиуса из данных о наклоне линии плавления γ -Fe на $P-T$ -д.с. $dT/dP = 3,8$ град/кбар (11) и теплоты плавления γ -Fe, равной $3,6$ ккал/моль (12). Она оказалась равной $0,32$ см³/моль, что находится в согласии с приведенной выше оценкой.

В соотношении (3) были использованы данные о плотности графита при комнатной температуре (13) и к.т.р., равный $30,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, найденный из соотношения $\alpha_V = \alpha_{\perp} + 2\alpha_{\parallel}$, где $\alpha_{\perp} = 28,1 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ (14), а $\alpha_{\parallel} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ (15). Для объема жидкого углерода $V_c^{\text{ж}}$ принято выражение $V_c^{\text{ж}}(T) = V_c^{\text{гп}}(T) + \Delta V_c^{\text{гп} \rightarrow \text{ж}}$, где $\Delta V_c^{\text{гп} \rightarrow \text{ж}} = 2,6$ см³/моль найдено при помощи уравнения Клапейрона — Клаузиуса по наклону кривой плавления графита (до 50 кбар) $dT/dP = 11,6$ град/кбар и скачку энтропии $\Delta S_c^{\text{гп} \rightarrow \text{ж}} = 5,4$ кал/моль·град (16).

Выражения для объемов алмаза и цементита получены

известных до 20 ат. % С (²¹, ²²). $V_{\text{см. Fe-C}}^{\text{ж}}$ составляет — 5,6 см³/моль и принят независимым от температуры (в том интервале, для которого определены плотности, температурная зависимость не выявляется).

Подстановка выражений для термодинамических потенциалов фаз (1) — (5) в известные уравнения равновесия позволила получить уравнения линий равновесия фаз. С использованием для решения таких уравнений ЭВМ Минск-22 была рассчитана полная $T - P - C$ -д.с. Fe—C. На рис. 16 и в приведены изобарические сечения этой д.с. при $P = 30$ и 50 кбар.

При изменении давления меняется относительная термодинамическая стабильность фаз и соответственно относительное расположение линий равновесия. Повышение давления стабилизирует в системе Fe—C такие плотные фазы, как цементит и алмаз. Уже при небольших давлениях (~1 кбар) в области эвтектической концентрации равновесие жидкости с цементитом становится более стабильным, чем с графитом. Стабилизация цементита при сравнительно небольших давлениях наблюдалась также в твердом состоянии. Давление точки тройного равновесия аустенит — графит — цементит изменялось от 5 кбар при температуре эвтектоидного превращения до 2 кбар при температуре эвтектики (²³).

В зависимости от концентрации расплава цементит либо кристаллизуется непосредственно из расплава, либо образуется по перитектической реакции жидкости с графитом (рис. 16). По мере повышения давления температура перитектического превращения повышается и при $P = 50$ кбар вершина цементитного купола лежит на графитном ликвидусе (рис. 16). Согласно данному расчету, с повышением давления температура цементитной эвтектики возрастает на ~4 град/кбар, а графитной — понижается на ~9 град/кбар.

Таким образом, смещение линий равновесия под давлением приводит к изменению типа стабильной д.с.: она переходит от д.с. железо — графит эвтектического типа, стабильной при атмосферном давлении, в д.с. с инконгруэнтным химическим соединением Fe₃C, образующимся по перитектической реакции жидкости с графитом (рис. 1).

С повышением давления алмазный и графитный ликвидусы сближаются и при $P = 50$ кбар они пересекаются при температуре, соответствующей сравнительно небольшому переохлаждению относительно стабильного цементитного ликвидуса (рис. 16). Из расчета следует, что при давлениях вплоть до 50 кбар ни при каких концентрациях углерода в системе Fe—C стабильных равновесий с алмазом нет. Это находится в согласии с тем фактом, что необходимые условия синтеза алмаза в системе Fe—C соответствуют более высоким давлениям ~60 кбар (²). Рассмотрение результатов настоящей работы об эволюции д.с. Fe—C под давлением позволяет ожидать появления в некоторой области концентраций при давлениях больших 50 кбар стабильного равновесия расплава Fe—C с алмазом, а при низких температурах — цементита с алмазом. Об этом говорят и данные об объемах; в доцементитной области наибольшей плотностью обладает смесь γ -железа с цементитом, а в зацементитной области — смесь цементита с алмазом, поэтому последняя и образуется при высоких давлениях при концентрациях, больших 25 ат. % С (²).

Центральный научно-исследовательский
институт черной металлургии
им. И. П. Бардина
Москва

Поступило
28 VIII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Вертман, В. К. Григорович и др., Литейное производство, № 2, 27 (1965). ² Л. Ф. Верещагин, Л. Е. Штеренберг, В. Н. Слесарев, ДАН, 192, № 4, 768 (1970). ³ Т. П. Ершова, И. А. Корсунская, Изв. АН СССР, Металлы, № 4, 150 (1970). ⁴ Д. С. Каменецкая, ЖФХ, 38, № 1, 73 (1964). ⁵ М. И.

Темкин, Л. А. Шварцман, ЖФХ, 23, № 6, 755 (1949). ⁶ Т. П. Ершова, Д. С. Каменецкая, И. А. Корсунская, ЖФХ, 44, № 8, 2096; № 11, 2930 (1970). ⁷ T. Saito, J. Sakuma, J. Japan Inst. Metals, 31, № 10, 1140 (1967). ⁸ Б. Г. Лившиц, Физические свойства металлов и сплавов, 1959. ⁹ N. Ridley, H. Stuart, L. Zwell, Trans. Met. Soc. AIME, 245, 1834 (1969). ¹⁰ H. Esser, G. Müller, Arch. Eisenhüttenwesen, H. 4, 264 (1933—1934). ¹¹ K. F. Sterrett, W. Klement, G. C. Kennedy, J. Geophys. Res., 70, № 8, 1979 (1965). ¹² R. L. Orr, J. Chipman, Trans. Met. Soc. AIME, 239, № 5, 630 (1967). ¹³ С. Е. Вяткин и др., Ядерный графит, 1967. ¹⁴ W. H. Martin, F. Entwistle, J. Nucl. Materials, 10, № 1, 1 (1963). ¹⁵ E. A. Kollettt, B. P. Richards, J. Nucl. Materials, 12, № 2, 184 (1964). ¹⁶ F. P. Bundy, Science, 137, 1055 (1962). ¹⁷ R. Mykolajewycz, J. Kalnajs, A. Smakula, J. Appl. Phys., 35, 1773 (1964). ¹⁸ С. Ф. Юрьев, Удельные объемы фаз в мартенситном превращении аустенита, 1950. ¹⁹ И. И. Кожина, С. С. Толкачев, Вестн. Ленингр. ун-в., сер. физ. и хим., № 10, в. 2, 91 (1965). ²⁰ Ф. К. Ткаченко, А. Я. Майструк, Изв. высш. учебн. завед., Черная металлургия, № 6, 118 (1965). ²¹ L. D. Lucas, Mem. Sci. Rev. Metallurgic, 61, № 2, 97 (1964). ²² В. И. Нижешко, Л. И. Флока, в кн. Поверхностные явления в расплавах, Киев, 1968, стр. 130. ²³ Т. П. Ершова, Е. Г. Понятовский, ДАН, 151, № 6, 1364 (1963).