

УДК 536.425

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ЖУКОВ, Л. Е. ШТЕРЕНБЕРГ, В. Д. КАЛЬНЕР, В. А. ШАЛАШОВ,
Н. А. БЕРЕЗОВСКАЯ, В. К. ТОМАС, Р. Л. СНЕЖНОЙ

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО — АЛМАЗ

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 26 II 1973)

Длительное время оставался открытым вопрос о виде диаграммы метастабильного равновесия железо — карбиды железа в зацементитной ее части. Выплавить и изучить соответствующие сплавы было практически невозможно из-за быстрой их графитизации. Диаграммы состояния $\text{Fe}-\text{C}$, соответствующие высоким давлениям, вплоть до давлений стабилизации алмаза предложены в работах (¹, ²). Некоторые экспериментальные данные получены в процессе исследований алмазообразования при высоких давлениях в присутствии железа как катализатора. В частности, было показано, что при содержании в $\text{Fe}-\text{C}$ -системе свыше 30 ат. % С начинается процесс образования алмаза (³). Поскольку цементит содержит 25 ат. % С, оставался неясным фазовый состав систем, содержащих 25–30 ат. % С.

В исследовании (⁴, ⁵) показано, что этот интервал соответствует подсистеме $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_7\text{C}_3$. Условия синтеза карбида Fe_7C_3 описаны в (⁴). Ниже приводятся дополнительные сведения об этой системе, полученные методами оптической и электронной (растровой) микроскопии, рентгеноструктурного и локального рентгеноспектрального анализа.

На рис. 1а показан участок микрошлифа, на котором хорошо видно, что шестигранные кристаллы избыточной фазы Fe_7C_3 имеют в основном одинаковую ориентацию. Сильная кристаллизационная текстура обнаружена также на рентгенограммах. Этот эффект наблюдался ранее при синтезе цементита (⁶) и приписывался росту неизотропных по свойствам кристаллов в условиях не вполне квазиизотропного всестороннего сжатия.

Фотографии микроструктуры получены на растровом электронном микроскопе «Стереоскан». На рис. 1б и в видны избыточные шестигранные кристаллы карбида железа Fe_7C_3 и эвтектика $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_7\text{C}_3$, имеющая в основном пластинчатое строение (б), а также участки с сотовидным строением (в). Кроме того, на рис. 1в можно наблюдать, что пластинку Fe_7C_3 эвтектики и избыточные кристаллы Fe_7C_3 образуют одну непрерывную фазу. На рис. 1б хорошо видно, что отдельные шестигранные кристаллы Fe_7C_3 имеют ободок из эвтектического карбида, который вырос в процессе эвтектического превращения.

Проведенный рентгеноструктурный анализ в камерах РКД и РКУ-114 на установке для рентгеноструктурных исследований УРС-60 в хромовом K_α -излучении показал, что в исследованном заэвтектическом сплаве присутствуют только две фазы — цементит и карбид Fe_7C_3 при преобладании последнего по количеству *. Зарегистрированные на рентгенограммах интерференции карбида Fe_7C_3 : (311), (321), (102), (112), (202), (511), (222), (431), (412), (531), их относительная интенсивность и данные межплоскостных расстояний показали, что кристаллическая решетка очень близка к решетке Cr_7C_3 .

* Обнаружены также одна линия графита (непрореагировавший углерод) и одна линия Fe_3O_4 . Очевидно, кислород проникает в систему при баротермической обработке вследствие большой его растворимости при высоких давлениях, обусловленной сдвигом равновесия реакции $[\text{C}] + [\text{O}] \rightleftharpoons \{\text{CO}\}$ влево.



Рис. 1. Микрофотографии заэвтектического сплава, полученные: а — на оптическом микроскопе (1000 $\times$); б, в — на растровом электронном микроскопе «Стереоскан», с участками эвтектики Fe_3C — Fe_7C_3 с пластинчатым (б — 2400 $\times$) и сотовидным строением (в — 2100 $\times$)

Исследование, проведенное на рентгеновском микроанализаторе CAMECA MS46, показало, что содержание углерода в избыточных карбидах Fe_7C_3 составляет 8,0–8,3 масс. % (при стехиометрическом составе, соответствующем 8,4 масс. %). Эталоном по углероду служили крупные пластины заэвтектического цементита в сплавах, содержащих 5–6 масс. % С (⁶).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что новая эвтектика действительно состоит из двух упомянутых карбидных фаз и является следующей после ледебурита в изучаемой диаграмме. Согласно (⁴, ⁵), температура ее плавления при 80 кбар равна примерно 1400°. Полученные данные были экстраполированы до атмосферного давления, что позволило построить в первом приближении диаграмму метастабильного равновесия желе-

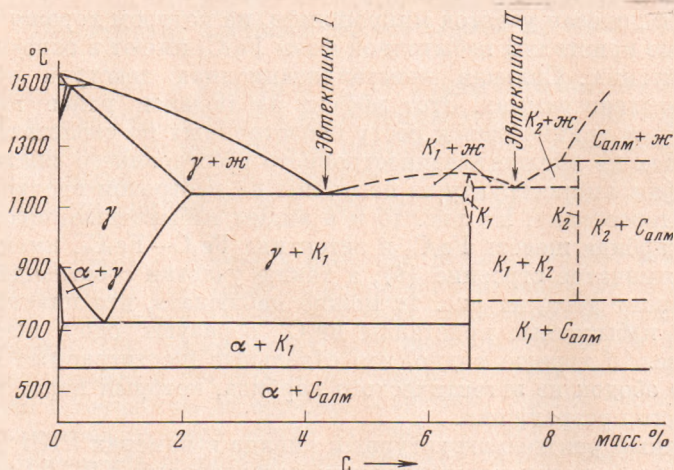
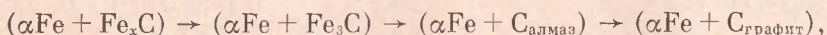


Рис. 2. Предложенный вариант левого угла диаграммы состояния железо — алмаз при атмосферном давлении

зо — алмаз при атмосферном давлении (рис. 2). При этом авторы вполне отдают себе отчет в том, что такая экстраполяция может быть не правомерной в ряде областей диаграммы и на ней могут появиться другие зацементитные карбиды железа (Fe_{20}C_9 и др.). Кроме того, нельзя считать решенным вопрос о наличии открытого максимума, соответствующего точке плавления цементита. Однако именно такой тип диаграммы получен в работах ХиллERTA и Стронга, обсужденных в статьях (^{7–10}). Не решен также вопрос о наличии или отсутствии открытого максимума у карбида Fe_7C_3 .

В соответствии с расчетами, приведенными в статье (¹¹), на рис. 2 показан фазовый переход $\alpha\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C} \rightleftharpoons \alpha\text{Fe} + \text{C}_{\text{алмаз}}$ при $\sim 580^\circ$. Это иллюстрирует то обстоятельство, что при температурах ниже 580° алмаз становится стабильнее цементита и по степени отдаления от стабильного равновесия железо — графит метастабильные состояния в системе железо — углерод располагаются в следующем порядке:



где Fe_xC — карбиды железа нецементитного типа.

Авторы выражают благодарность акад. Л. Ф. Верещагину, В. К. Григоровичу и В. Н. Слесареву за постоянный интерес к работе.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР
Академгородок Подольского р-на Моск. обл.

Поступило
8 II 1973

Завод-вуз
при Московском автомобильном заводе
им. И. А. Лихачева

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. К. Григорович, Изв. АН СССР, Металлы, № 1, 53 (1969). ² Н. М. Strong, R. M. Chrenko, J. Phys. Chem., 75, № 12, 1838 (1971). ³ Л. Ф. Верещагин, Л. Е. Штеренберг, В. Н. Слесарев, ДАН, 192, № 4, 768 (1970). ⁴ А. А. Жуков и др., Изв. АН СССР, Металлы, № 1, 181 (1973). ⁵ A. A. Zhukov et al., Acta metallurgica, 21, 195 (1973). ⁶ А. А. Жуков и др., Сборн. Диаграммы состояния металлических систем, «Наука», 1971, стр. 152. ⁷ M. Hillert, In: Recent Research on Cast Iron, 1968, p. 101. ⁸ M. Hillert, V. V. Subba Rao, Iron and Steel Inst. Publ., P. № 110, 1968, p. 204. ⁹ R. J. Brigham, G. R. Purdy, J. S. Kirkaldy, In: Crystal Growth, 1967, p. 161. ¹⁰ R. J. Brigham, G. R. Purdy, J. S. Kirkaldy, J. Phys. Chem. Solids, Suppl., 1, 161 (1967). ¹¹ A. A. Zhukov, R. L. S nez h n o i, Acta metallurgica, 21, 199 (1973).