

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 100 КБАР

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 24 VII 1972)

В работе (1) был произведен расчет границ равновесий в жидкой фазе с аустенитом, цементитом, графитом и алмазом для системы железо — углерод до давлений 50 кбар. Ограничение по давлению было связано с допущением линейной зависимости температуры плавления графита от давления. В настоящей работе излагаются результаты расчета $T-P-C$ -диаграммы состояния (д.с.) системы Fe—C до давления 100 кбар с учетом максимума на кривой плавления графита при 60–70 кбар (2, 3). Расчет ограничен давлением 100 кбар в связи с тем, что экспериментально кривая плавления железа известна до 96 кбар (4).

Для описания линии равновесия жидкий углерод—графит использована зависимость скачка объема при плавлении графита от давления в форме квадратичного полинома:

$$\Delta V_{\text{пл}}^{\text{ж-г}} = \Delta V_{\text{пл}_0}^{\text{ж-г}} + A_1 P + A_2 P^2. \quad (1)$$

Пренебрегая зависимостью скачка энтропии плавления графита от давления и интегрируя (1) по P , составляем выражение для изменения термодинамического потенциала при плавлении графита:

$$\Delta G_c^{\text{ж-г}} = (T_{\text{пл}_0} - T) \cdot \Delta S_{\text{пл}}^{\text{ж-г}} + 23,9P \left(\Delta V_{\text{пл}_0}^{\text{ж-г}} + \frac{A_1 P}{2} + \frac{A_2 P^2}{3} \right). \quad (2)$$

Для нахождения четырех неизвестных в этом уравнении $\Delta S_{\text{пл}}^{\text{ж-г}}$, $\Delta V_{\text{пл}_0}^{\text{ж-г}}$, A_1 и A_2 были использованы следующие данные из работы (2): 1) координаты точки максимума $P = 65$ кбар, $T = 4600^\circ \text{K}$; 2) теплота плавления графита, равная 25 ккал/моль при $P = 48$ кбар; 3) начальный наклон кривой плавления графита, который по нашей оценке составляет $11,6^\circ/\text{кбар}$; 4) учитывалось, что в точке максимума скачок объема при плавлении графита равен нулю. Тогда выражение, описывающее линию равновесия графит—жидкий углерод, принимает вид

$$\Delta G_c^{\text{ж-г}} = 22513 - 5,491T + 23,9P(2,665 - 0,00041P - 0,000206P^2) = 0. \quad (3)$$

Использование уравнения (3) и выражения для разности термодинамических потенциалов графита и алмаза по данным (5)

$$\Delta G_c^{\text{г-А}} = -300 - 1,14T + 23,9P \cdot 1,76 \text{ кал/моль} \quad (4)$$

позволяет получить уравнение кривой плавления алмаза

$$\Delta G_c^{\text{ж-А}} = 22213 - 6,631T + 23,9P(4,425 - 0,00041P - 0,000206P^2) = 0. \quad (5)$$

Из (5) видно, что метастабильная часть кривой плавления алмаза также имеет максимум. Такая форма кривой плавления алмаза дает отрицательный наклон этой кривой в области стабильного равновесия алмаз—жидкий углерод, что согласуется с экспериментальными данными (2). Пересечение линий попарных равновесий жидкость—графит, жидкость—алмаз и графит—алмаз, вычисленных соответственно по уравнениям (3), (5) и (4), дает тройную точку равновесия графит—алмаз—жидкий углерод с координатами $T = 4030^\circ \text{K}$, $P = 117$ кбар, которая находится между тройными точками, найденными экспериментально в (2) ($T =$

$= 4100^\circ \text{K}$, $P = 125\text{--}130$ кбар) и в ⁽³⁾ ($T = 3500\text{--}3700^\circ \text{K}$, $P = 110$ кбар). Соотношения, полученные для равновесия различных фаз углерода, были использованы при расчете $T - P - C$ д.с. железо—углерод до 100 кбар. Сжимаемость жидкого углерода, как видно из (3), на два порядка превышает сжимаемость даже графита и сильно возрастает с давлением, соответственно сжимаемость расплава железо—углерод предполагается линейно зависящей от концентрации; не учтена сжимаемость цементита, поскольку сжимаемость расплава железо—углерод с концентрацией 25 ат. % C, по нашим оценкам, во много раз превышает сжимаемости известных твердых фаз, поэтому последние в работе не учитывались.

Как и в работе ⁽¹⁾, приняты модель регулярных растворов для описания расплава и модель Темкина — Шварцмана для аустенита ⁽⁶⁾.

Использование выражений для термодинамических потенциалов расплава, аустенита, графита, алмаза и цементита, приведенных в ⁽¹⁾, с учетом соотношений (3) — (5) позволило получить следующие уравнения равновесий расплава с остальными фазами:

уравнение графитного ликвидуса:

$$22\,513 - 5,491T + 23,9P(2,665 - 0,00041P - 0,000206P^2) + 1,987T \ln N_c + (-26\,729 + 8,849T - 119,5P)(1 - N_c)^2 = 0; \quad (6)$$

уравнение алмазного ликвидуса:

$$22\,213 - 6,631T + 23,9P(4,425 - 0,00041P - 0,000206P^2) + 1,987T \ln N_c + (-26\,729 + 8,849T - 119,5P)(1 - N_c)^2 = 0; \quad (7)$$

уравнение цементитного ликвидуса:

$$4250 + 13,926T - 1,906T \ln T + 0,497T \ln N_c + 1,490T \ln(1 - N_c) + 23,9P(0,884 + 469 \cdot 10^{-6}T - 0,0001P - 0,0000515P^2) + (-26\,729 + 8,849T - 119,5P)(0,25 - 0,5N_c + N_c^2) = 0; \quad (8)$$

уравнения линий равновесия аустенит—расплав:

$$\begin{aligned} 933 - 19,723T + 2,561T \ln T + 10\,085N_{c_1}^2 - 0,497T \ln \frac{1 - N_{c_1}}{1 - 5N_{c_1}} - \\ - (-26\,729 + 8,849T)N_{c_2}^2 - 1,987T \ln(1 - N_{c_2}) + \\ + 23,9P(0,713 - 523,781 \cdot 10^{-6}T + 5,0N_{c_2}^2) = 0, \quad (9) \\ 18\,490 - 16,757T + 1,855T \ln T - 2017(1 - 10N_{c_1} + 5N_{c_1}^2) - \\ - 1,987T \ln \frac{4N_{c_1}}{1 - 5N_{c_1}} + (-26\,729 + 8,849T)(1 - N_{c_2})^2 + 1,987T \ln N_{c_2} + \\ + 23,9P[3,899 - 121,63 \cdot 10^{-6}T - 0,00041P - \\ - 0,000206P^2 - 5,0(1 - N_{c_2})^2] = 0. \quad (10) \end{aligned}$$

Решение уравнений равновесия (6) — (10) с использованием ЭВМ Минск-22 позволило построить $T - P - C$ д.с. до 100 кбар. Изменения приведенных в ⁽¹⁾ изобарических сечений $T - P - C$ д.с. железо—углерод незначительны. В связи с этим в настоящей работе показаны изобарические сечения, соответствующие давлениям 70 и 90 кбар (рис. 1).

С повышением давления наблюдаются сложные взаимные смещения линий равновесия, связанные с увеличением плотности жидкого углерода под давлением, что сказывается на свойствах расплава железо—углерод и, следовательно, на равновесиях всех фаз с расплавом. Расширяется температурный и концентрационный интервалы области двухфазного равновесия аустенит—расплав, значительно уменьшается растворимость углерода в аустените — до 1 ат. % при 100 кбар (рис. 1б). При давлениях выше 50 кбар цементит становится конгруэнтно плавящимся соединением.

Стабилизация цементита в эвтектоидной области была показана в ⁽⁷⁾. Как видно из рис. 2, температура и концентрация эвтектической точки равновесия аустенит—цементит—расплав изменяются с давлением немонотонно.

тонно. Согласно настоящему расчету при давлениях выше 65 кбар появляется область стабильного равновесия расплава с алмазом в некотором интервале температур (рис. 1 и 2). Этот интервал ограничен температурами перитектического равновесия графит — алмаз — расплав и эвтектического равновесия цементит — алмаз — расплав (рис. 1, 2а). При температурах выше перитектической стабильным остается равновесие жидкости с графитом.

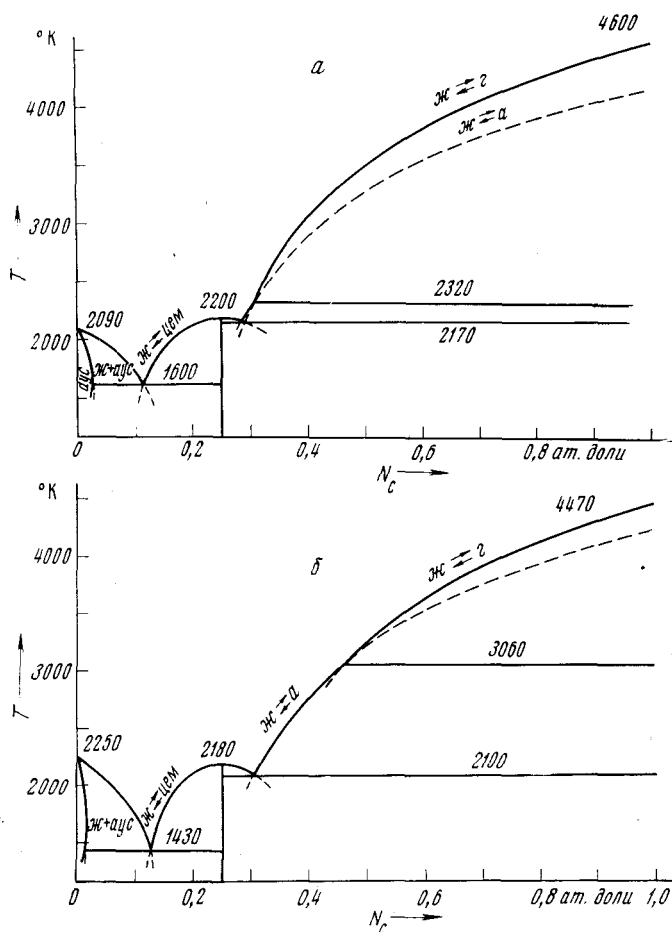


Рис. 1. Изобарическое сечение $T-P-C$ д.с. Fe—C при $P = 70$ (а) и $P = 90$ кбар (б)

Изобарические сечения $T-P-C$ д.с. Fe—C при давлениях свыше 50 кбар разбиваются цементитом на две диаграммы: Fe—Fe₃C и Fe₃C—C. При давлениях 50—65 кбар в системе Fe₃C—C образуется цементитно-графитная эвтектика, при давлениях свыше 65 кбар — цементитно-алмазная эвтектика и графитно-алмазная перитектика.

Результаты настоящей работы не подтвердили перитектического типа равновесия расплав—цементит—алмаз (^{8, 9}).

Результаты расчета находятся в удовлетворительном согласии с приведенными в литературе экспериментальными данными. Минимальные давления (65 кбар) и температура (1800°С) рассчитанной области стабильных равновесий расплава Fe—C с алмазом (рис. 2а) хорошо согласуются с известными из практики условиями синтеза алмаза в системе Fe—C ($P = 60-70$ кбар, $T = 1400-2000^\circ\text{C}$) (^{9, 10}). Стабилизация цементита под давлением при высоких температурах подтверждается данными работы (¹¹),

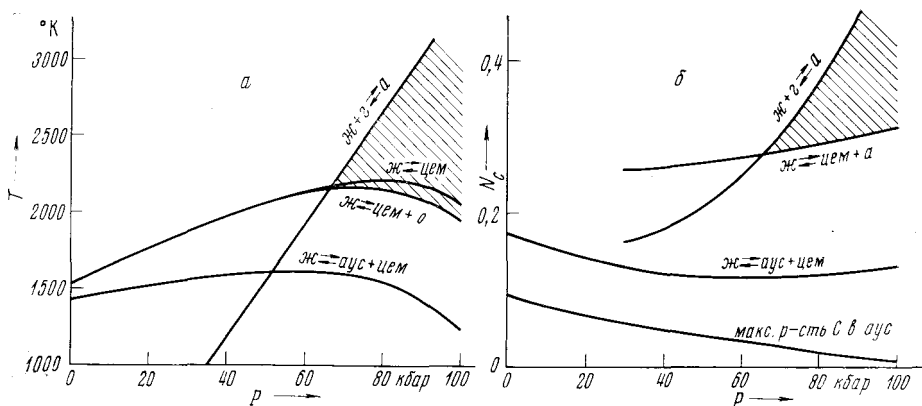


Рис. 2. Зависимость температур (а) и концентраций (б) характерных точек на д.с. Fe—C от давления

где показано, что цементит всегда сопутствует образованию кристаллов алмаза при давлении 60 кбар и не разлагается при этом давлении при нагреве. Согласно нашему расчету, образование первичных кристаллов алмаза возможно только в зацементитной части д.с. при концентрациях, больших эвтектической (30 ат. %), что согласуется с экспериментальными данными (¹¹), где образование алмазов при $P = 60$ кбар наблюдалось при концентрациях смеси железо—графит выше 30 ат. % C.

Относительно роли металлов при образовании алмазов в литературе существуют различные предположения; основные сводятся к следующим: 1) металл является катализатором (¹², ¹³); 2) выделение алмаза происходит за счет его меньшей растворимости в расплаве металл—углерод по сравнению с графитом (⁵, ¹⁴). Второе предположение находится в согласии с результатами нашей работы: при давлениях выше 65 кбар на д.с. Fe—C появляется область стабильных равновесий расплава с алмазом (рис. 1 и 2). Необходимость образования жидкой фазы для роста кристаллов алмаза подчеркивается в большинстве работ. На рис. 2 заштрихованы проекции области стабильных равновесий жидкость—алмаз на плоскости $T-P$ и $C-P$. В работах по выращиванию алмазов область синтеза на $(T-P)$ -проекциях обычно ограничивается линиями равновесия графит—алмаз и аустенитно-цементитной эвтектики. Как следует из результатов настоящей работы, важно исходить из положения не аустенитно-цементитной эвтектики, а цементитно-алмазной. Однако возможно, что при контактом способе на границе железо—графит в первую очередь образуется наиболее легкоплавкий расплав, соответствующий аустенитно-цементитной эвтектике, что облегчает дальнейший процесс растворения графита в расплаве.

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского института
черной металлургии им. И. П. Бардина
Москва

Поступило
17 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Корсунская, Д. С. Каменецкая, Т. П. Ершова, ДАН, 198, № 4, 837 (1971).
- ² F. P. Bundy, J. Chem. Phys., 38, 3, 618 (1963).
- ³ Н. С. Фатеева, Л. Ф. Верещагин, Письма ЖЭТФ, 13, 3, 157 (1971).
- ⁴ Н. М. Strong, J. Geol. Res., 64, 6, 653 (1959).
- ⁵ L. Kaufman, E. Clougherty, Metallurgy High Pressures and High Temperatures, N. Y.—London, 1964.
- ⁶ М. И. Темкин, Л. А. Шварцман, ЖФХ, 23, 6, 755 (1949).
- ⁷ Т. П. Ершова, Е. Г. Понятовский, ДАН, 151, № 6, 1364 (1963).
- ⁸ В. Р. Григорович, Литейное производство, 1, 28 (1969).
- ⁹ Н. М. Strong, R. M. Chrenko, J. Phys. Chem., 75, 12, 1838 (1971).
- ¹⁰ H. Liander, E. Lundblad, Ark. Kemi, 16, 9, 139 (1960).
- ¹¹ Л. Ф. Верещагин, Л. Е. Штеренберг, В. Н. Слесарев, ДАН, 192, № 4, 768 (1970).
- ¹² Н. М. Strong, J. Chem. Phys., 39, 8, 2057 (1963).
- ¹³ Г. Б. Бокий, А. И. Волков, Кристаллография, 14, 1, 147 (1969).
- ¹⁴ Ю. А. Литвин, Неорганические материалы, 4, 2, 175 (1968).