

В. Б. ФЕДОРОВ, М. Х. ШОРШОРОВ, Н. Н. ШИПКОВ,
О. В. ГУСЕВ, Д. К. ХАКИМОВА, Н. Г. ПРОЦЕНКО

О МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ДИАГРАММАХ СОСТОЯНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Рыкалинным 30 XII 1974)

В металлофизике известны метастабильные фазовые диаграммы со смещенными линиями солидуса в результате резкого охлаждения жидкости. Однако не только температурно-временные условия могут вызывать метастабильность состояний. Имеется широкий круг материалов, в которых высокодисперсное строение взаимодействующих компонентов вследствие дополнительного вклада границ фрагментов структуры в свободную энергию системы также обуславливает реализацию метастабильных состояний. В этом случае особенно ярко проявляются всевозможные эффекты Ребиндера⁽¹⁾, лимитирующие прочность и долговечность конструкций. При этом под действием поверхностно-активных сред в определенных условиях могут быть реализованы такие эффекты, как пластифицирование, охрупчивание или коррозионное разрушение. В связи с этим очень важно изучение смещения линий фазовых равновесий метастабильных диаграмм состояния (м.д.с.)

В настоящем сообщении в качестве примера рассмотрена бинарная система никель — углерод, выбор которой обусловлен тем, что различные углеродные материалы (у.м.) мелкодисперсны⁽²⁾ и в них наиболее ярко проявляются эффекты Ребиндера. Кроме того, анализ данной системы представляет практический интерес как при создании жаропрочных композиционных материалов, так и при изучении процесса перехода графита в алмаз.

Расчет м.д.с. никель — углерод. В соответствии с диаграммой состояния твердую фазу разделим на две области: область α -раствора и двухфазную область α +С. Термодинамический потенциал α -раствора можно записать в приближении растворов внедрения⁽³⁾

$$0 \leq x \leq x_{\text{нас}},$$

$$\Phi^\alpha = (1-x)\Phi_1^0 + x\Phi_2^0 + x(1-x)\Delta E^\alpha + RT \left[x \ln \frac{x}{1-2x} - (1-x) \ln \frac{1-x}{1-2x} \right].$$

В двухфазной области, согласно правилу «рычага», имеем

$$x_{\text{нас}} \leq x \leq 1,$$

$$\Phi^{\alpha+C} = (1-x)\Phi_1^0 + x\Phi_2^0 + \frac{1-x}{1-x_0} \Delta\Phi^\alpha|_{x=x_0},$$

где x — концентрация углерода, Φ_1^0 и Φ_2^0 — термодинамические потенциалы никеля и графита, ΔE^α — энергия смешения α -раствора, $\Delta\Phi^\alpha|_{x=x_0}$ — термодинамический потенциал смешения α -Ni при предельной концентрации углерода $x_{\text{нас}}=x_0$ на эвтектической линии.

Жидкую фазу представим в виде регулярных растворов

$$\Phi^L = (1-y)\Phi_1^L + y\Phi_2^L + y(1-y)\Delta L_0 + RT[y \ln y + (1-y) \ln (1-y)],$$

где y — концентрация углерода в жидкой фазе, ΔL_0 — энергия смешения жидкого раствора, Φ_1^L и Φ_2^L — термодинамические потенциалы Ni и С в жидком состоянии.

При нахождении ΔE^α и ΔL_0 использовали значения предельной концентрации углерода в α -фазе никеля на эвтектической линии ($T_3=1587^\circ\text{K}$, $x_0=0,027$), а также равенство термодинамических потенциалов твердых и жидких фаз в эвтектической точке ($x=y\approx 0,1$) и получили $\Delta E^\alpha\approx 11,9$ ккал/г-ат и $\Delta L_0=-9,8$ ккал/г-ат.

При расчете м.д.с. никель — углерод были рассмотрены фазовые равновесия трех типов $\alpha/\alpha+C$, α/L и $\alpha+C/L$. При этом принимали, что в двухфазной области углерод находится в метастабильном состоянии:

$$\Phi^{\alpha+C} = (1-x)\Phi_1^0 + x\Phi_2 + \frac{1-x}{1-x_0}\Delta\Phi^\alpha|_{x=x_0},$$

где $\Phi_2 = \Phi_2^0 + H_2^{\text{обр}}$.

Расчет линий фазовых равновесий проводили по методике, описанной в работе (4). Согласно полученным расчетным данным была построена м.д.с.

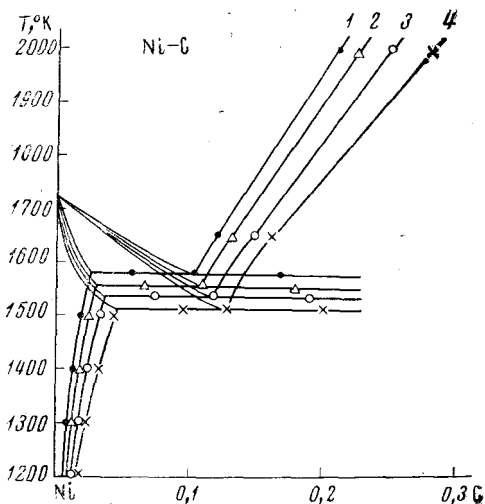


Рис. 1. Диаграмма состояния никель — графит (1) и м.д.с. никеля с алмазом (2), стеклоуглеродом (3) и коксом (4). 1 — графит, $\Delta H_{\text{обр}}=0$, $T_3=1579^\circ\text{K}$, $y_3=0,105$; 2 — алмаз, $\Delta H_{\text{обр}}=2,63$ кдж/моль, $T_3=1557^\circ\text{K}$, $y_3=0,109$; 3 — стеклоуглерод, $\Delta H_{\text{обр}}=5,43$ кдж/моль, $T_3=1536^\circ\text{K}$, $y_3=0,118$; 4 — кокс КНПС, $\Delta H_{\text{обр}}=8,36$ кдж/моль, $T_3=1510,6^\circ\text{K}$, $y_3=0,128$

ны характерные зоны взаимодействия никель-углеродной эвтектики со стеклоуглеродом, откуда отчетливо видно выпадение графита в виде пластинчатых включений.

Аналогичная картина наблюдается и в твердой фазе. Так, после выдержки в течение 100 час. порошка никеля в контакте с мелкодисперсными у.м. при 1000°C результаты рентгеновских исследований показали переработку несовершенных форм у.м. в графит и увеличение параметра решетки α -никеля в зоне контакта с у.м. Используя подобие известных данных по изменению параметра решетки γ -Fe в зависимости от концентрации углерода (5) применительно к оценке концентрации углерода в α -растворе Ni, падающего в контакте с графитом и стеклоуглеродом при 1000°C , мы получили следующие значения: $x_{\text{нас}}(\alpha\text{-Ni+графит})=1,64$ ат. % C, $x_{\text{нас}}(\alpha\text{-Ni+стеклоуглерод})=2,0$ ат. % C.

Термографические исследования образцов $\alpha\text{-Ni+графит}$ и $\alpha\text{-Ni+стеклоуглерод}$ также показали, что если в первой системе имеем хорошо фиксированную температуру $T_3=1320^\circ\text{C}$, то во второй — скачки температуры плав-

никель — углерод (рис. 1), которая показывает, что если углерод находится в метастабильном состоянии, то наблюдается понижение эвтектической температуры, смещение эвтектической точки по концентрации и повышение предельной растворимости углерода в α -растворе. Именно этим следует объяснить известные экспериментальные данные о снижении эвтектической температуры в условиях контактного плавления ряда систем.

Экспериментальную проверку м.д.с. оценивали по взаимодействию различных углеродных материалов (графит, пироуглерод, кокс, стеклоуглерод и углеродное волокно) с никель-углеродной эвтектикой при температуре 1600°C . Для всех исследованных метастабильных у.м., в отличие от графита, происходила перекристаллизация и выпадение чешуек графита. Так, например, на рис. 2 представле-

ления при нагреве и охлаждении. Так, при нагреве температура эвтектики составляет 1310°C , а при охлаждении — 1290°C .

В заключение следует отметить, что проведенный полуквантитативный анализ м.д.с. дает возможность понять и объяснить некоторые наблюдаемые

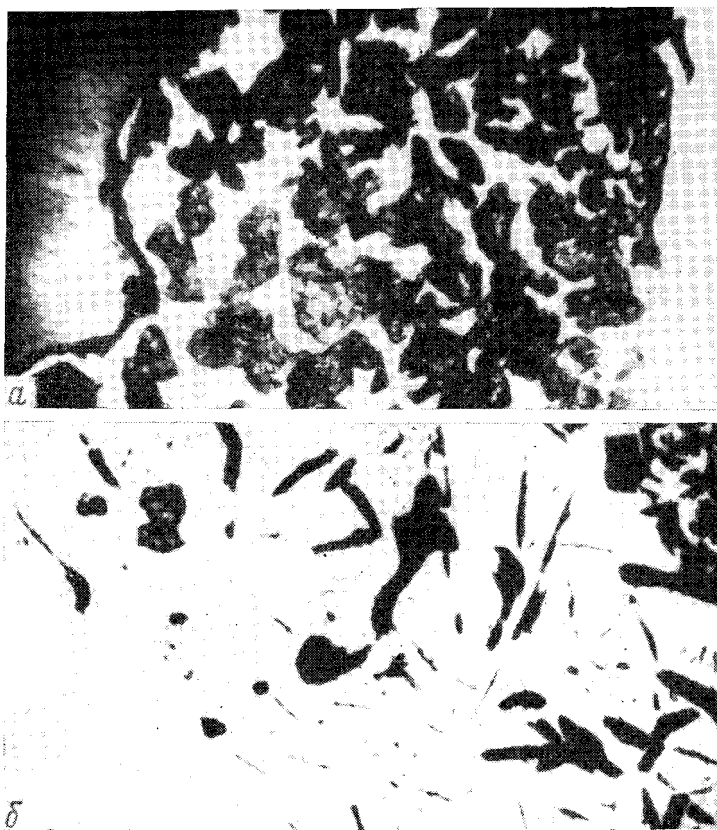


Рис. 2. Зоны взаимодействия стеклоуглерода с никель-углеродной эвтектикой (а) и выпадения кристаллов графита из жидкого α -раствора (б). $400\times$

эффекты относительно поведения неорганических материалов и, в частности, у.м. в различных средах и под действием различных факторов (например, пластифицирование, адсорбционное понижение прочности, каталитическая графитация, контактное плавление, рекристаллизация).

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. А. Ребиндер, Е. Д. Шукин, УФН, т. 108, в. 1, 3 (1972). ² В. Б. Федоров, Д. К. Хакимова и др., ДАН, т. 249, в. 3, 84 (1974). ³ В. Б. Федоров, Н. Н. Шипков, А. Я. Шиняев, ЖФХ, № 6 (1974). ⁴ Л. Кауфман, Х. Бернштейн, Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ, М., 1972. ⁵ В. К. Григорович, Электронное строение и термодинамика сплавов железа, «Наука», 1970.