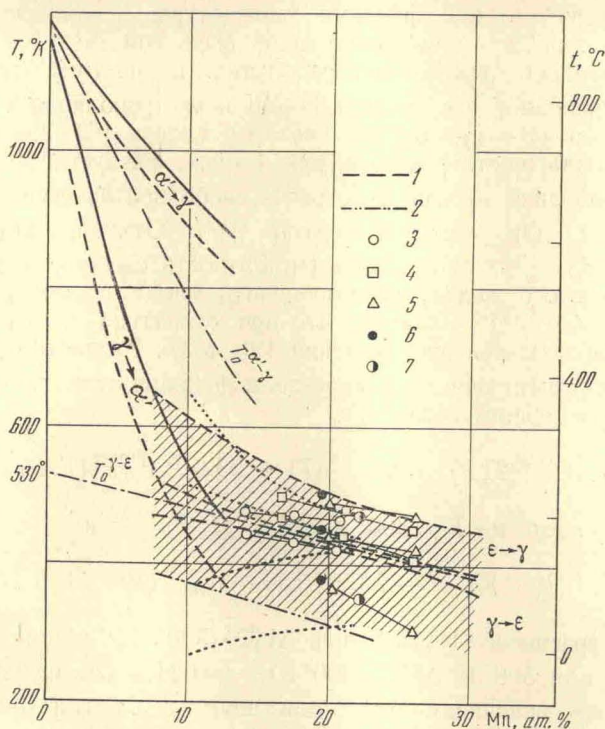


Исследованию фазовой диаграммы чистого железа в последние годы посвящен ряд работ (см., например, [15-17]), в которых определено положение кривых равновесия $\alpha-\gamma$, $\alpha-\epsilon$ и $\gamma-\epsilon$ в $P-T$ -области. Интересно, что экстраполяция кривой равновесия $\gamma-\epsilon$ для чистого железа, полученной в



Фиг. 3. Кривые $\alpha' \rightleftharpoons \gamma$ и $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ превращений в системе Fe-Mn; кривые $\gamma \rightarrow \alpha'$ и $\alpha' \rightarrow \gamma$ превращений построены по данным работы [1]; кривые $\gamma \rightarrow \epsilon$ и $\epsilon \rightarrow \gamma$ превращений построены по данным работы (см. обозначения 1-7): [2]-1, [3]-2; [1]-3, [14]-4, Ершовой Л. С.-5, Ерголаева В. Ф.-6, наши данные -7

работе [13], к атмосферному давлению также дает температуру, близкую к 530°K . В то же время в работе [16] приводится более низкое значение температуры $(\gamma-\epsilon)$ -равновесия для чистого железа при атмосферном давлении, равное $\sim 470^\circ \text{K}$.

Точка пересечения кривых $T_0^{\alpha-\gamma} = f(C)$ и $T_0^{\gamma-\epsilon} = f(C)$ на диаграмме метастабильного равновесия для сплавов Fe-Mn соответствует равновесию трех фаз: $\gamma-\epsilon-\alpha'$. Следовательно, через эту точку должна проходить третья кривая — кривая метастабильного равновесия $\alpha'-\epsilon$. Положение линии $T_0^{\alpha'-\epsilon} = f(C)$ определено независимо по двум точкам, координаты которых получены следующим образом. Примем, что для фазового равновесия $\alpha'-\epsilon$ можно записать уравнения «относительных» свободных энергий α' - и ϵ -фаз в таком же виде, как это было сделано [3] для фазового равновесия $\alpha-\gamma$:

$$f_{\alpha}(C, T) = C \Delta H^{\alpha-\epsilon} - T S_{\kappa}(C) \quad (15)$$

$$f_{\epsilon}(C, T) = (1 - C) \Delta F_{\text{Fe}}^{\alpha-\epsilon}(T) - T S_{\kappa}(C) \quad (16)$$

где $\Delta H^{\alpha-\varepsilon}$ — разность теплот растворения при добавлении 1 *г*-атома марганца к α - и ε -Fe. Считаем, что $\Delta H^{\alpha-\varepsilon} = \Delta H^{\alpha-\gamma} = 2700$ кал/*г*-атом [3], $\Delta F_{\text{Fe}}^{\alpha-\varepsilon}(T)$ — разность свободных энергий α - и ε -фаз чистого железа как функция температуры. Поскольку ε -Fe при атмосферном давлении не существует, свободная энергия его как функция температуры не определена. Тем не менее значения для двух температур могут быть найдены.

Как указывалось выше, экстраполяция к чистому железу кривой $T_0^{\gamma-\varepsilon} = f(C)$ перехода γ — ε сплавов Fe-Mn и экстраполяция к атмосферному давлению кривой (γ — ε)-перехода чистого железа [15] дают температуру (γ — ε)-превращения чистого железа при 1 атм, равную 530° К. При этой температуре свободная энергия γ -Fe равна свободной энергии ε -Fe. F_{Fe}^{γ} и $F_{\text{Fe}}^{\varepsilon}$ протабулированы для всех температур [4,5]. Откуда, $\Delta F_{\text{Fe}}^{\alpha-\varepsilon}(530^\circ \text{K}) = \Delta F_{\text{Fe}}^{\alpha-\gamma}(530^\circ \text{K}) = -693$ кал/моль [4]. Разность свободных энергий между α - и ε -фазами чистого железа можно оценить также и для комнатной температуры. Из работ [18,19] известно, что при комнатной температуре (α — ε)-превращение наблюдается при давлении 130 кбар. Разность свободных энергий (α — ε)-превращения чистого железа как функция температуры и давления записывается следующим образом:

$$\Delta F_{\text{Fe}}^{\alpha-\varepsilon}(T, P) = \Delta F_{\text{Fe}}^{\alpha-\varepsilon}(T) + 23.9 P \Delta V_{\text{Fe}}^{\alpha-\varepsilon}(T, P) \quad (17)$$

При $P = 130$ кбар и $T = 300^\circ \text{K}$ $\Delta F_{\text{Fe}}^{\alpha-\varepsilon}(T, P) = 0$ и

$$\Delta F_{\text{Fe}}^{\alpha-\varepsilon}(300^\circ \text{K}) = -23.9 \cdot 130 \cdot \Delta V_{\text{Fe}}^{\alpha-\varepsilon}(300^\circ, 130 \text{ кбар}) \quad (18)$$

Подставляя в уравнение (18) значение $\Delta V_{\text{Fe}}^{\alpha-\varepsilon}(300^\circ, 130 \text{ кбар}) = 0.20$ см³/моль [15], получаем для 300° К $\Delta F_{\text{Fe}}^{\alpha-\varepsilon}(300^\circ \text{K}) = -621.4$ кал/моль.

По известным величинам $\Delta F_{\text{Fe}}^{\alpha-\varepsilon}$ для двух температур 300 и 530° К с помощью уравнений (15) и (16) можно найти соответствующие этим температурам концентрации марганца на кривой $T_0^{\alpha'-\varepsilon} = f(C)$. Значения их приведены в табл. 2. Проведенная через эти точки прямая линия $T_0^{\alpha'-\varepsilon} = f(C)$ проходит через точку пересечения кривых $T_0^{\alpha'-\gamma}$ и $T_0^{\gamma-\varepsilon}$. Учитывая грубые допущения, принятые как при расчете соответствующих точек, так и при

Таблица 2

$T_0, ^\circ\text{K}$	$\Delta F_{\text{Fe}}^{\alpha-\varepsilon}(T),$ кал/моль	C_0 , атомные доли Mn
300	-621.4	0,4871
530	-693.0	0,2042

проведении кривой $T_0^{\alpha'-\varepsilon} = f(C)$, результат можно считать очень хорошим.

Линии $T_0^{\alpha'-\gamma}$, $T_0^{\gamma-\varepsilon}$ и $T_0^{\alpha'-\varepsilon}$ делят T — C -плоскость на три области метастабильной устойчивости α' -, γ - и ε -фаз. Если эти линии продлить за тройную точку (штриховые кривые на фиг. 4), получим кривые метастабильных равновесий в α' -, γ - и ε -областях. Сплошные и штриховые линии делят диаграмму на шесть областей, в каждой из которых можно расположить все три фазы в порядке увеличения их термодинамической устойчивости (понижения свободной энергии). Вверху обозначена самая термодинамически неустойчивая для данной области фаза, обладающая наибольшим значением свободной энергии, ниже — более устойчивая, а внизу — наиболее термодинамически устойчивая из рассматриваемых трех метастабильных фаз.

Наибольший интерес с этой точки зрения представляют области, примыкающие к кривой $T_0^{\alpha'-\varepsilon} = f(C)$. Слева от этой кривой наиболее устойчивой фазой является α' и ε -фазу можно рассматривать как переходную между γ