

Действительно, экстраполяции линии метастабильного равновесия ($T_0^{\gamma-\varepsilon}$) мартенситных γ - и ε -фаз* и линии концентрационной зависимости удельного объема железомарганцевых сплавов при атмосферном давлении к чистому железу дают значения $T_{Fe}^{\gamma-\varepsilon} = 530^\circ \text{K}$ и $V_{Fe}^{\varepsilon} = 6,73 \text{ см}^3/\text{моль}$ [14]. Эти данные удовлетворительно согласуются с соответствующими значениями, полученными при экстраполяции к атмосферному давлению свойств чистого железа в $P-T$ -области ($T_{Fe}^{\gamma-\varepsilon} = 470^\circ \text{K}$ [13] и $V_{Fe}^{\varepsilon} = 6,81 \text{ см}^3/\text{моль}$ [12]).

Результаты исследований при высоких давлениях дают возможность не только отождествить ε -фазу железомарганцевых сплавов с ε -модификацией железа, но и позволяют определить свободную энергию ε -фазы чистого железа $F_{Fe}^{\varepsilon}(T)$, что открывает путь для термодинамического анализа $T-c-P$ -фазовой диаграммы системы железо — марганец с учетом ε -фазы.

Свободная энергия ε -фазы чистого железа. Свободная энергия ε -модификации чистого железа определялась нами с помощью специально проведенного расчета $T-P$ -диаграммы чистого железа, результаты которого будут подробно изложены в отдельной статье. В основу расчета были положены экспериментальная $T-P$ -диаграмма чистого железа [13], значения свободных энергий α - и γ -модификаций железа $F_{Fe}^{\alpha}(T)$ и $F_{Fe}^{\gamma}(T)$ [15], а также допущение о независимости объемных эффектов $\alpha-\gamma$, $\gamma-\varepsilon$ и $\alpha-\varepsilon$ -превращений железа от температуры и давления. При этом использовался метод разбиения свободной энергии на дебаевскую, магнитную и электронную части [16]; магнитная часть свободной энергии ε -Fe, как и в работе [16], принималась равной нулю. Найденная таким путем свободная энергия ε -Fe описывается выражением

$$F_{Fe}^{\varepsilon}(T), [\text{кал/моль}] = H_0^{\varepsilon} + f\left[\frac{\theta^{\varepsilon}}{T}\right] - \frac{1}{2} \gamma^{\varepsilon} T^2 \quad (1)$$

при следующих значениях параметров: энтальпии ε -Fe при абсолютном нуле $H_0^{\varepsilon} = 1053 \text{ кал/моль}$, дебаевской температуре $\theta^{\varepsilon} = 388^\circ \text{K}$, коэффициенте электронной теплоемкости $\gamma^{\varepsilon} = 12 \cdot 10^{-4} \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$; $f[\theta^{\varepsilon}/T]$ — табулируемая дебаевская функция свободной энергии [17].

Выполненный расчет позволил также определить усредненные по температурам и давлениям объемные эффекты $\alpha-\gamma$, $\gamma-\varepsilon$ и $\alpha-\varepsilon$ -превращений чистого железа:

$$\Delta V_{Fe}^{\alpha-\gamma} = -0,138 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (2a)$$

$$\Delta V_{Fe}^{\gamma-\varepsilon} = -0,164 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (2б)$$

$$\Delta V_{Fe}^{\alpha-\varepsilon} = -0,302 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (2в)$$

Расчет $T-c-P$ -диаграммы системы железо — марганец. Проведем в приближении совершенных растворов расчет линий фазовых равновесий при атмосферном давлении и исследуем влияние давления на положение этих линий.

Термодинамический потенциал G i -фазы ($i-\alpha, \gamma, \varepsilon$) сплавов железо — марганец как функция концентрации марганца c , температуры T и давления P записывается в принятом приближении следующим образом:

$$G_{Fe-Mn}(c, T, P) = G_{Fe}^i(T, P) \cdot (1-c) + G_{Mn}^i(T, P)c - RT[(1-c)\ln(1-c) + c\ln c], \quad (3)$$

* За температуру метастабильного равновесия мартенситных γ - и ε -фаз в системе железо — марганец приближенно принимали среднюю температуру между температурами прямого и обратного превращений.

где

$$G^i(T, P) = F^i(T, P) + PV^i(T, P). \quad (4)$$

В этих уравнениях R — универсальная газовая постоянная, F^i и V^i — свободная энергия и объем i -фазы.

Используя основное условие фазовых равновесий — равенство химических потенциалов данного компонента в фазах равновесного состава и термодинамические соотношения

$$\mu_{\text{Fe}}^i(c_i, T, P) = G_{\text{Fe-Mn}}^i(c_i, T, P) + (1 - c_i) \frac{\partial G_{\text{Fe-Mn}}^i(c_i, T, P)}{\partial c_i}, \quad (5a)$$

$$\mu_{\text{Mn}}^i(c_i, T, P) = G_{\text{Fe-Mn}}^i(c_i, T, P) - c_i \frac{\partial G_{\text{Fe-Mn}}^i(c_i, T, P)}{\partial c_i}, \quad (5b)$$

получаем уравнения равновесия i - и j -фаз в виде

$$\Delta F_{\text{Mn}}^{i-j}(T, P) + RT \ln \frac{c_j}{c_i} + P \Delta V_{\text{Mn}}^{i-j}(T, P) = 0, \quad (6a)$$

$$\Delta F_{\text{Fe}}^{i-j}(T, P) + RT \ln \frac{1 - c_j}{1 - c_i} + P \Delta V_{\text{Fe}}^{i-j}(T, P) = 0. \quad (6b)$$

В этих соотношениях $\Delta F_{\text{Fe}}^{i-j}$, $\Delta F_{\text{Mn}}^{i-j}$ и $\Delta V_{\text{Fe}}^{i-j}$ и $\Delta V_{\text{Mn}}^{i-j}$ — разности свободных энергий и удельных объемов α -, γ - и ε -фаз железа и виртуальных состояний марганца, имеющих структуру α -, γ - и ε -фаз железа соответственно.

Анализ данных различных авторов о периодах решеток α -, γ - и ε -фаз сплавов железо — марганец, проведенный в работе [14], показал, что $\Delta V_{\text{Fe-Mn}}^{\alpha-\gamma}$, $\Delta V_{\text{Fe-Mn}}^{\alpha-\varepsilon}$ и $\Delta V_{\text{Fe-Mn}}^{\gamma-\varepsilon}$ при комнатной температуре практически не зависят от состава. Допуская, что этот вывод справедлив для всех температур и давлений можно принять, что

$$\Delta V_{\text{Fe-Mn}}^{i-j} \approx \Delta V_{\text{Fe}}^{i-j} \approx \Delta V_{\text{Mn}}^{i-j}. \quad (7)$$

На основании этого в соотношении (6a) величину $\Delta V_{\text{Mn}}^{i-j}$ можно заменить величиной $\Delta V_{\text{Fe}}^{i-j}$. Поскольку зависимости $\Delta V_{\text{Fe}}^{i-j}$ от температуры и давления для всех трех фазовых превращений чистого железа ($\alpha - \gamma$, $\gamma - \varepsilon$ и $\alpha - \varepsilon$) не известны, пришлось допустить также, что $\Delta V_{\text{Fe}}^{i-j}$ от T и P не зависят, и в расчете диаграммы Fe — Mn использовать усредненные значения объемных эффектов [см. (2a), (2б) и (2в)].

Поскольку мы не учитываем сжимаемости фаз, имеют место соотношения

$$\Delta F_{\text{K}}^{i-j}(T, P) \approx \Delta F_{\text{K}}^{i-j}(T, 0) \equiv \Delta F_{\text{K}}^{i-j}(T), \quad (8)$$

где K — это Fe или Mn. Выражение (8) дает возможность использовать при расчете значения разностей свободных энергий различных фаз железа, определенные при атмосферном давлении [15].

Принимая, что $\Delta F_{\text{Mn}}^{\alpha-\gamma}$ является линейной функцией температуры, и, используя данные, взятые из равновесной диаграммы системы Fe — Mn [1], получим

$$\Delta F_{\text{Mn}}^{\alpha-\gamma}(T) [\text{кал/моль}] = -4550 + 2,25T. \quad (9)$$

Рассчитанные при помощи соотношений (2a), (3), (4), (6), (7) и (8) и данных для $\Delta F_{\text{Fe}}^{\alpha-\gamma}(T)$ из работы [15] линии $\alpha/\alpha + \gamma$ и $\alpha + \gamma/\gamma$ равновесий при $P = 1$ атм, 30 и 40 кбар показаны на рис. 1—3.