

ERSH-TP67-0403

NOV 12 1968

АКАДЕМИИ НАУК СССР

NOV 22 1968

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

МЕТАЛЛЫ
METAL...

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

4

МОСКВА · 1967

3. Wood R. A., Ogden H. R. The All-Beta Titanium Alloys. Battelle Memorial Inst., DMIC, Report 110, April, 1959.
4. Williams D. N., Jaffee R. I. Relationships between Impact and Low-Strain-Rate Hydrogen Embrittlement of Titanium Alloys. *J. Less-Common Met.*, 1960, **2** (1).
5. Кунин Л. Л. Электронное состояние металлов, их взаимодействие с водородом и метод термоэкстракции. Новые методы испытания металлов. Сб. тр. ЦНИИЧМ, вып. 31, ч. I, 1963.
6. Ливанов В. А., Буханова А. А., Колачев Б. А. Водород в титане. М., 1962.
7. Крылов Б. С., Никаноров М. А. Водородная хрупкость титановых сплавов. Сб. Применение титановых сплавов. ВИАМ, ОНТИ, 1963.
8. McKinsey C. R., Stern M., Perkins R. A. Factors Affecting the Absorption and Distribution of Hydrogen in Titanium During Acid Pickling, TASM 1958, 50.
9. Коттерилл П. Водородная хрупкость металлов (пер. с англ.). Металлургиздат, 1963.
10. Morlet J. G., Johnson H. H., Troiano A. R. *J. Iron and Steel Inst.*, 1958, 529—534.
11. Morlet J. G., Johnson H. H., Troiano A. R. *Trans. AIME*, 1958, 529—534.
12. Крылов Б. С., Никаноров М. А. Влияние водорода на механические свойства сплавов титана со структурой альфа. Тр. НИИ, вып. 30, Ленинград, 1963.
13. Герцрикен С. Д. и др. Физические основы прочности и пластичности металлов. Металлургиздат, 1963, 227—248.
14. Jacquet P. A. *Acta Metallurgica*, 1954, **2**, 752.
15. Jonston W. G., Gilman I. I. *J. Appl. Phys.* 1959, **30** (2).
16. Mott N. E. *J. Iron and Steel Inst.*, 1956, **183** (3), 233—243.
17. Strowh A. N. *Proc. Roy. Soc., A*, 1954, № 1154, 223, 404.
18. Strowh A. N. *Proc. Roy. Soc., A*, 1955, № 1191, 232, 548.
19. Griffith A. A. *Phil. Trans. Roy. Soc., A*, 1920, 221.
20. Petch N. F., Stables P. *Nature*, 1952, **169**, 842.
21. Petch N. F. *Philos. Mag.*, 1956, **1**, 331.
22. Trapnell B. M. W. The Activities of Evaporated Metal Films in Gas Chemistry. *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **218**, 1134.
23. Колотыркин Я. М., Петров П. С. Электрохимическое поведение титана в водных растворах электролитов. ЖФТ, 1957, **31**, вып. 3.
24. Трубин К. Г. Газы в стали. М.—Л., 1937.
25. Брунауэр Ст. Адсорбция газов и паров. Изд. иностр. лит., М., 1948.

УДК 669.15'74

ДИАГРАММА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СИСТЕМЫ Fe-Mn ПРИ ВЫСОКИХ ВСЕСТОРОННИХ ДАВЛЕНИЯХ

Т. П. ЕРШОВА, Е. Г. ПОНЯТОВСКИЙ

Ershova (Москва)

Равновесная диаграмма сплавов Fe-Mn, богатых железом, состоит из широкой двухфазной области $\alpha + \gamma$, расположенной между двумя однофазными областями α и γ . Наиболее достоверной равновесной фазовой диаграммой богатых железом сплавов Fe-Mn в настоящее время считается диаграмма, построенная по экспериментальным данным в работе [1] (см. ниже фиг. 1, сплошные линии).

В связи с вялостью процессов диффузионного распада в сплавах Fe-Mn при температурах ниже $\sim 500^\circ\text{C}$ γ -фаза довольно легко переохлаждается и в зависимости от состава превращается без изменения концентрации (бездиффузионно) в фазы α' и ϵ , являющиеся перенасыщенными твердыми растворами марганца в железе. Превращения $\gamma \rightarrow \alpha'$ и $\gamma \rightarrow \epsilon$ протекают по мартенситному механизму. Фаза α' имеет объемноцентрированную кубическую, а ϵ -фаза — плотнейшую гексагональную кристаллическую решетку.

При закалке α' -фаза образуется в сплавах Fe-Mn, содержащих всего 3—4% Mn [1]. При более высоком содержании марганца мартенситные превращения протекают и при медленном охлаждении, а также в процессе холодной деформации сплавов. Для широкого интервала составов процессы, происходящие в сплавах Fe-Mn, в большой мере определяются термодинамическими условиями метастабильных фазовых равновесий при неизменном составе фаз, т. е. фазовой диаграммой, образуемой линиями T_0^1 для мартенситных реакций $\gamma \rightarrow \alpha'$, $\gamma \rightarrow \epsilon$ и $\alpha' \rightarrow \epsilon$. В дальнейшем такую фазовую диаграмму будем для краткости называть просто диаграммой метастабильных равновесий. Построение этой диаграммы сплавов Fe-Mn и явилось одной из задач настоящей работы.

Известно, что всестороннее давление довольно сильно понижает температуру $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ равновесия чистого железа [2]. Следовательно, давление должно заметно влиять и на линии фазовых равновесий $\alpha/\gamma + \alpha$ и $\gamma + \alpha/\gamma$. Кроме того, мартенситные $\gamma \rightarrow \alpha'$ и $\gamma \rightarrow \epsilon$ -превращения в этой системе сопровождаются значительными объемными эффектами, на основании чего можно было ожидать также заметного влияния давления и на метастабильные фазовые равновесия. Второй задачей предлагаемой работы является рассмотрение влияния давления на равновесную фазовую диаграмму богатых железом сплавов Fe-Mn, а также на положение линий метастабильного равновесия $\gamma - \alpha'$, $\gamma - \epsilon$ и $\alpha' - \epsilon$.

Влияние давления на линии $\alpha/\alpha + \gamma$ и $\alpha + \gamma/\gamma$ равновесий стабильной фазовой диаграммы Fe-Mn. При термодинамическом расчете влияния давления на линии $\alpha/\alpha + \gamma$ и $\alpha + \gamma/\gamma$ равновесий за основу берем равновесную диаграмму богатых железом сплавов Fe-Mn, построенную по экспериментальным данным [1], и полученные в работе [3] выражения для «относительных» свободных энергий α - и γ -фаз. В работе [3] в результате анализа термодинамических свойств сплавов Fe-Ni и Fe-Mn выведены аналитические выражения для «относительных» свободных энергий α - и γ -фаз как функций температуры и концентрации никеля или марганца

$$f_{\text{Fe-Mn}}^{\alpha}(T, C) = C\Delta H - TS_K(C) \quad (1)$$

$$f_{\text{Fe-Mn}}^{\gamma}(T, C) = (1 - C)\Delta F_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T) - TS_K(C) \quad (2)$$

¹ T_0 — температура, при которой равны термодинамические потенциалы соответствующих фаз данной концентрации.

где T — температура, °K; C — концентрация растворенного металла (Ni или Mn), атомные доли; ΔH — разность энергий, поглощенных при растворении *z*-атома вещества (Ni или Mn) в α - и γ -железе; $S_K(C)$ — конфигурационная энтропия, равная $(-R \{C \ln C + (1 - C) \ln (1 - C)\})$ и $\Delta F_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$ — разность свободных энергий γ - и α -фаз чистого железа как функция температуры. «Относительные» свободные энергии отличаются от «полных» свободных энергий тем, что в них опущены члены, одинаковые для обеих фаз: члены, не зависящие от концентрации, и члены, зависящие от концентрации линейно.

Авторы работы [3] показали, что выражения для «относительных» свободных энергий могут быть успешно использованы для расчета фазовых границ $\alpha/\alpha + \gamma$ и $\alpha + \gamma/\gamma$ систем Fe-Ni и Fe-Mn.

Условиями равновесия α - и γ -фаз сплавов Fe-Mn при некоторой температуре T являются равенства химических потенциалов железа и марганца в этих фазах

$$\begin{cases} \mu_{Fe}^{\alpha} |_{C_{\alpha}} = \mu_{Fe}^{\gamma} |_{C_{\gamma}} \\ \mu_{Mn}^{\alpha} |_{C_{\alpha}} = \mu_{Mn}^{\gamma} |_{C_{\gamma}} \end{cases} \quad (3)$$

где C_{α} — концентрация марганца на границе $\alpha/\alpha + \gamma$, а C_{γ} — концентрация на границе $\alpha + \gamma/\gamma$. Уравнения (3) справедливы и для «относительных» химических потенциалов, определяемых из «относительных» свободных энергий согласно соотношениям:

$$\mu_{Fe}^i = \overline{f}_{Fe}^i = f_{Fe-Mn}^i + (1 - C_i) \frac{\partial f_{Fe-Mn}^i}{\partial C_i} \quad (4)$$

$(i = \alpha, \gamma)$

$$\mu_{Mn}^i = \overline{f}_{Mn}^i = f_{Fe-Mn}^i - C_i \frac{\partial f_{Fe-Mn}^i}{\partial C_i} \quad (5)$$

Авторы работы [3] в своих расчетах полагали, что $\Delta H = 2700$ кал/моль и не зависит от температуры. Нами учтена температурная зависимость ΔH . Величины $\Delta H(T)$ и $\Delta F_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$ вычислены из уравнений равновесия (3) при определенных температурах и соответствующих им концентрациях C_{α} и C_{γ} , взятых из экспериментально полученной диаграммы равновесия [1] (см. табл. 1). Рассчитанные таким образом значения $\Delta F_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$ несколько отли-

Таблица 1

T, °K	Концентрация Mn, атомные доли по экспериментальным данным [1]		$\Delta H(T)$, кал/г-атом, по нашим расчетным данным	$\Delta F_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$, кал/г-атом	
	C_{α}	C_{γ}		по нашим расчетным данным	по данным работы [4]
1184	0	0	—	0	0
1100	0.013	0.032	1969	42	22
1000	0.023	0.075	2348	108	75
900	0.032	0.127	2465	184	180
800	0.033	0.195	2824	291	308
700	0.034	0.266	2861	382	449

чаются от данных работ [4,5] (см. табл. 1). Расчет кривых равновесия $\alpha/\alpha + \gamma$ и $\alpha + \gamma/\gamma$ по значениям $\Delta F_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$ [4] приводит к заметному отклонению (штриховые линии на фиг. 1) от экспериментальных кривых (сплошные

линии), поэтому и в дальнейших расчетах при высоких давлениях нам использовались величины $\Delta F_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$, вычисленные из диаграммы Fe-Mn [1].

Изменение «относительных» свободных энергий α - и γ -фаз в результате приложения давления рассчитываем по методу Кауфмана [6]

$$f_{\text{Fe-Mn}}^{\alpha}(C_{\alpha}, T, P) = C_{\alpha} \Delta H(T) - TS_{\kappa}(C_{\alpha}) + 23.9 PV_{\text{Fe-Mn}}^{\alpha}(C_{\alpha}, T) \quad (6)$$

$$f_{\text{Fe-Mn}}^{\gamma}(C_{\gamma}, T, P) = (1 - C_{\gamma}) \Delta F_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T) - TS_{\kappa}(C_{\gamma}) + 23.9 PV_{\text{Fe-Mn}}^{\gamma}(C_{\gamma}, T) \quad (7)$$

где P — давление, кбар; $V_{\text{Fe-Mn}}^{\alpha}$ и $V_{\text{Fe-Mn}}^{\gamma}$ — молярные объемы α - и γ -фаз Fe-Mn сплавов как функции концентрации марганца и температуры; 23.9 — коэффициент, учитывающий размерность. Изменениями объема, ΔH и S_{κ} с давлением пренебрегаем.

Зависимость удельных молярных объемов α - и γ -фаз сплавов Fe-Mn от температуры и концентрации учитывается следующим образом. Аналитические выражения для атомных объемов этих фаз ($\text{\AA}^3$) как функций содержания марганца (в атомных долях) при 20°С из рентгеновских данных работ [1, 7–9] записываются в виде:

$$v_{\text{am}}^{\alpha}(C_{\alpha}) = 11.703 + 0.780 C_{\alpha} \quad (8)$$

$$v_{\text{am}}^{\gamma}(C_{\gamma}) = 11.334 + 1.115 C_{\gamma} \quad (9)$$

Из результатов работы [10] следует, что коэффициенты линейного расширения α -фазы сплавов Fe-Mn слабо повышаются с увеличением содержания марганца в сплаве, а γ -фазы для широкого интервала составов остаются практически постоянными. Поэтому для упрощения расчетов полагаем, что коэффициенты термического расширения α - и γ -фаз сплавов Fe-Mn равны соответствующим коэффициентам чистых α - и γ -Fe, т. е.

$$\alpha_{\text{лср}}^{\alpha\text{-Fe}} = 14.5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{град}}, \quad \alpha_{\text{лср}}^{\alpha\text{-Fe}} = 43.5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{град}}$$

$$\alpha_{\text{лср}}^{\gamma\text{-Fe}} = 23 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{град}}, \quad \alpha_{\text{лср}}^{\gamma\text{-Fe}} = 70 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{град}}$$

Используя выражения для атомных объемов α - и γ -фаз (8) и (9) и величины коэффициентов объемного расширения этих фаз, выводим следующие зависимости удельных молярных¹ объемов α - и γ -фаз от температуры и концентрации:

$$V_{\text{Fe-Mn}}^{\alpha}(C_{\alpha}, T) = 6.959 + 0.464 C_{\alpha} + 3.03 \cdot 10^{-4} T + 0.20 \cdot 10^{-4} T C_{\alpha} \quad (10)$$

$$V_{\text{Fe-Mn}}^{\gamma}(C_{\gamma}, T) = 6.689 + 0.657 C_{\gamma} + 4.68 \cdot 10^{-4} T + 0.46 \cdot 10^{-4} T C_{\gamma} \quad (11)$$

Подставляя выражения для V^{α} и V^{γ} в уравнения (6) и (7) и определяя по формулам (4) и (5) «относительные» химические потенциалы железа и марганца в α - и γ -фазах как функции концентрации, температуры и давления с помощью условий равновесия (3), получаем уравнения равновесия:

$$\Delta H(T) + 23.9 P (0.077 - 1.91 \cdot 10^{-4} T) + RT \ln \frac{C_{\alpha}}{C_{\gamma}} = 0 \quad (12)$$

¹ Для вычисления молярного объема атомный объем нужно умножить на число Авогадро ($N = 6.0228 \cdot 10^{23} [^{\circ}]$).

$$\Delta F_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T) + 23.9P(-0.270 + 1.65 \cdot 10^{-4}T) - RT \ln \frac{1 - C_{\alpha}}{1 - C_{\gamma}} = 0 \quad (12)$$

Решая совместно уравнения (12) относительно C_{α} и C_{γ} при определенных T и P и учитывая, что $R \ln N = 4.575 \lg N$, получаем:

$$C_{\alpha} = \frac{10^B - 1}{10^{A+B} - 1} \quad \text{и} \quad C_{\gamma} = \frac{10^{A+B} - 10^A}{10^{A+B} - 1} \quad (13)$$

где

$$A(T, P) = \frac{\Delta H(T) + 1.84P - 45.65 \cdot 10^{-4}TP}{4.755T}$$

и

$$B(T, P) = \frac{\Delta F_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T) - 6.453P + 39.43 \cdot 10^{-4}TP}{4.575T}$$

Таким образом, рассчитаны концентрации марганца C_{α} и C_{γ} , соответствующие фазовым границам $\alpha/\alpha + \gamma$ и $\alpha + \gamma/\gamma$ при давлениях 10, 20, 30, 40 и 50 кбар, и построены диаграммы, показанные на фиг. 2. Температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода чистого железа при соответствующих давлениях взяты из работы [11].

Как видно из фиг. 2, с увеличением давления границы области стабильной устойчивости α -фазы и двухфазной области $\alpha + \gamma$ сдвигаются в сторону более низких температур и меньших концентраций марганца. Следовательно, понижая кривые $\alpha/\alpha + \gamma$ и $\alpha + \gamma/\gamma$ равновесий, всестороннее давление препятствует равновесному диффузионному распаду γ -твердого раствора, в связи с чем с увеличением давления начинает все большую роль играть диаграмма метастабильных равновесий также и для сплавов с невысоким содержанием марганца.

Диаграмма метастабильных равновесий сплавов Fe-Mn. При построении диаграммы метастабильных равновесий пересыщенных твердых растворов γ , α' и ϵ использовались следующие данные:

- 1) значения «относительных» свободных энергий α - и γ -фаз, известные для широкой области температур и концентраций [3];
- 2) температурные интервалы протекания прямого $\gamma \rightarrow \epsilon$ и обратного $\epsilon \rightarrow \gamma$ мартенситных превращений, определенные в ряде экспериментальных работ¹ [12-14];
- 3) известные величины свободной энергии чистых α - и γ -Fe при атмосферном давлении [4];
- 4) фазовая P - T -диаграмма чистого железа [15, 16].

Условиями рассматриваемых метастабильных равновесий $\gamma - \alpha'$, $\gamma - \epsilon$ и $\alpha' - \epsilon$ являются соответственно равенства свободных энергий пересыщенных твердых растворов данного состава: $F_{\gamma} = F_{\alpha'}$, $F_{\gamma} = F_{\epsilon}$ и $F_{\alpha'} = F_{\epsilon}$. Кривую $T_0^{\alpha' - \gamma}$ можно рассчитать, зная выражения для «относительных» свободных энергий α - и γ -фаз как функций температуры и концентрации [3]. Приравняв друг другу выражения (1) и (2), получаем

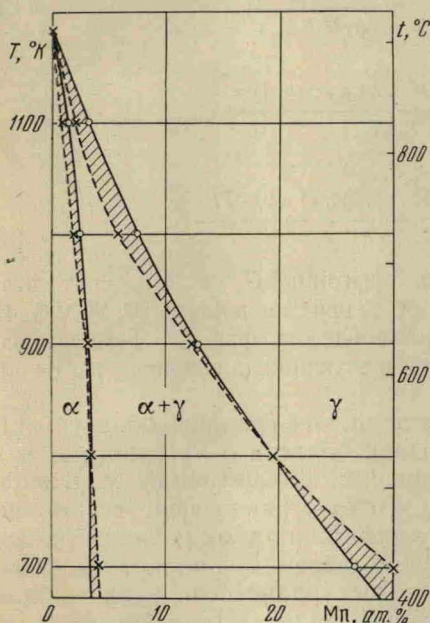
$$C_0 \Delta H(T) = (1 - C_0) \Delta F_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T_0)$$

откуда

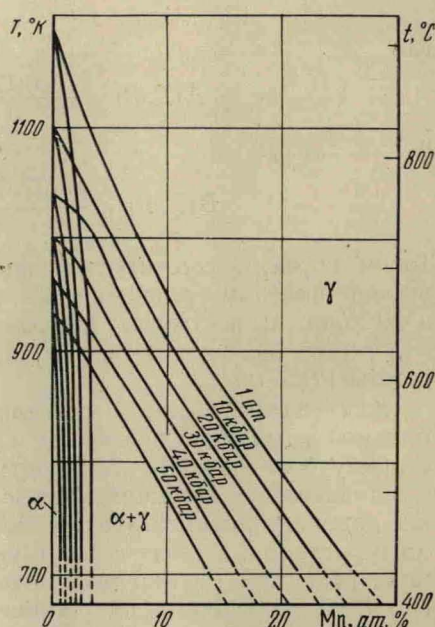
$$C_0 = \frac{\Delta F_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T_0)}{\Delta H(T_0) + \Delta F_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T_0)} \quad (14)$$

¹ Л. С. Ершова. Автореф. дис., Свердловск, 1962; В. Ф. Ерголаев. Автореф. дис., Свердловск, 1965.

Рассчитанная из уравнения (14) кривая $T_0^{\alpha-\gamma} = f(C)$, как и следовало ожидать, проходит между экспериментально полученными кривыми [1] зависимости мартенситных точек (T_m) для прямого $\gamma \rightarrow \alpha'$ и обратного $\alpha' \rightarrow \gamma$ мартенситных превращений и расположена ближе к кривой $T_m^{\alpha' \rightarrow \gamma}$ для превращений при нагреве (фиг. 3).



Фиг. 1. Стабильная фазовая диаграмма богатых железом сплавов Fe-Mn при 1 атм: штриховые линии — рассчитанная диаграмма при $\Delta F_{Fe}^{\gamma-\alpha}(T)$, взятых из работы [4]; сплошные линии — экспериментальная диаграмма [1]

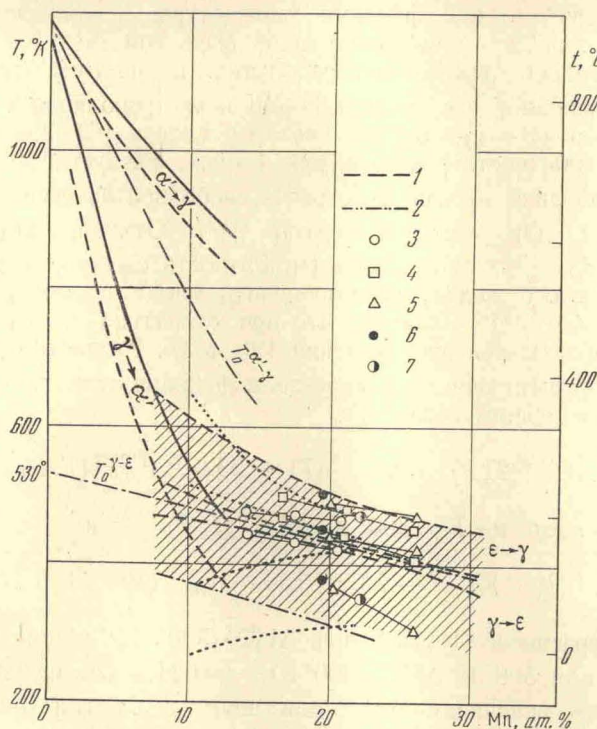


Фиг. 2. Влияние давления на линии $\alpha/\alpha+\gamma$ и $\alpha+\gamma/\gamma$ равновесий стабильной фазовой диаграммы Fe-Mn

К сожалению, данные о зависимости свободной энергии ϵ -фазы от температуры и концентрации отсутствуют, и прямой расчет кривых $T_0^{\gamma-\epsilon}$ и $T_0^{\alpha-\epsilon}$ невозможен. Поэтому линия метастабильного равновесия γ - и ϵ -фаз была проведена на основании имеющихся экспериментальных данных о температурных интервалах $\gamma \rightarrow \epsilon$ - и $\epsilon \rightarrow \gamma$ -превращений. Температурные интервалы $\gamma \rightarrow \epsilon$ - и $\epsilon \rightarrow \gamma$ -превращений в сплавах Fe-Mn различного состава, полученные рядом авторов, нанесены на диаграмму, изображенную на фиг. 3. Как видно из фиг. 3, данные отдельных авторов довольно сильно отличаются друг от друга, что объясняется, по-видимому, высокой чувствительностью γ — ϵ -превращения к предварительной обработке сплавов. Тем не менее все значения температурных интервалов прямого и обратного превращений образуют две широкие полосы, не налагающиеся друг на друга и отделенные узким интервалом в 20—40° С.

Естественно предположить, что кривая $T_0^{\gamma-\epsilon}$ лежит внутри этого интервала. Наиболее вероятное положение ее обозначено на фиг. 3 штрихпунктирной линией. Экстраполяция линии $T_0^{\gamma-\epsilon}$ к чистому железу дает на оси температур точку 530° К. Это — температура метастабильного равновесия γ - и ϵ -модификаций чистого железа. Как известно, ϵ -фаза в чистом железе возникает как стабильная модификация при высоких всесторонних давлениях.

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): [12]—1, [13]—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 $\alpha-\gamma$:

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

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

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 $(\gamma - \varepsilon)$ -перехода чистого железа [15] дают температуру $(\gamma - \varepsilon)$ -превращения чистого железа при 1 атм, равную 530°K . При этой температуре свободная энергия γ -Fe равна свободной энергии ε -Fe. F_{Fe}^{γ} и F_{Fe}^{α} 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 $(\alpha - \varepsilon)$ -превращение наблюдается при давлении 130 кбар. Разность свободных энергий $(\alpha - \varepsilon)$ -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 $\Delta V_{\text{Fe}}^{\alpha-\varepsilon}(300^\circ, 130 \text{ кбар}) = 0.20 \text{ см}^3/\text{моль}$ [15], получаем для 300°K $\Delta F_{\text{Fe}}^{\alpha-\varepsilon}(300^\circ \text{K}) = -621.4$ кал/моль.

По известным величинам $\Delta F_{\text{Fe}}^{\alpha-\varepsilon}$ для двух температур 300 и 530°K с помощью уравнений (15) и (16) можно найти соответствующие этим темпе-

ратурам 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	0.1871
530	-693.0	0.2042

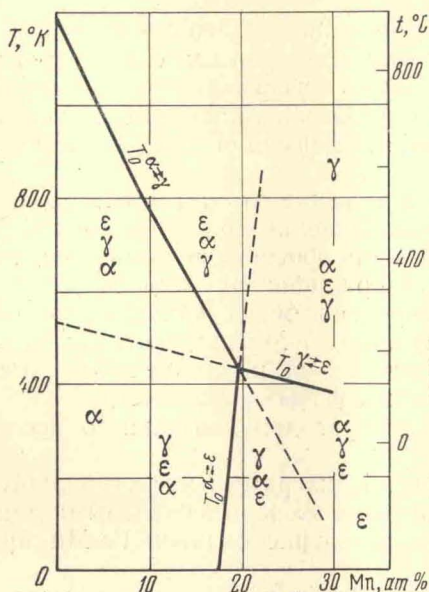
проведении кривой $T_0^{\alpha-\varepsilon} = f(C)$, результат можно считать очень хорошим.

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.

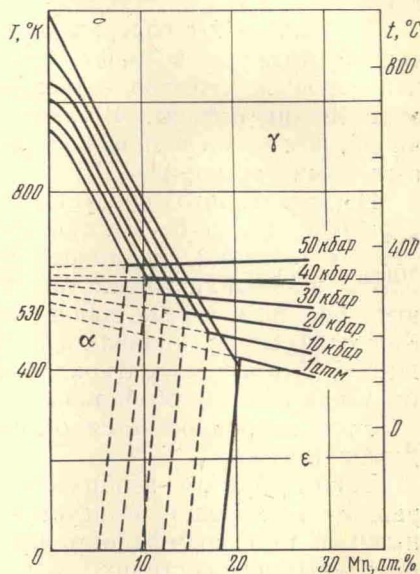
Наибольший интерес с этой точки зрения представляют области, примыкающие к кривой $T_0^{\alpha'-\varepsilon} = f(C)$. Слева от этой кривой наиболее устойчивой фазой является α' и ε -фазу можно рассматривать как переходную между γ

и α' : $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$. Таким образом, говорить об ϵ -фазе как о переходной структуре между γ и α' можно только для определенной области температур и составов, а не для всех сплавов Fe-Mn, как делали в работе [20]. Такой характер превращения наблюдался рядом авторов в Fe-Mn-сплавах [1, 21, 22] и в сплавах Fe-Ni [23].

Справа от кривой $T_0^{\alpha'-\epsilon}$ наиболее устойчивой является ϵ -фаза; в этой области ϵ не может переходить в α' -фазу. Как видно из фиг. 4, кривая



Фиг. 4. Диаграмма метастабильных равновесий сплавов Fe-Mn при 1 атм



Фиг. 5. Влияние давления на диаграмму метастабильных фазовых равновесий сплавов Fe-Mn

$T_0^{\alpha'-\epsilon} = f(C)$ почти параллельна оси температур и соответствует содержанию $\sim 20\%$ Mn. Поэтому в отличие от $(\gamma \rightleftharpoons \alpha')$ - и $(\gamma \rightleftharpoons \epsilon)$ -превращений $(\alpha \rightleftharpoons \epsilon)$ -превращение обычно можно наблюдать только при деформации, а не при изменении температуры. А если оно и происходит при изменении температуры, то только в очень узком интервале концентраций около 20% Mn.

Диаграмма метастабильных равновесий позволяет объяснить причину особенностей влияния пластической деформации на фазовый состав богатых железом сплавов Fe-Mn. Результаты различных работ в этом направлении на первый взгляд кажутся несколько противоречивыми. Например, в работах [1, 24] исследованы сплавы, содержащие до 20% Mn, и показано, что в результате пластической деформации и последующего отжига при $100-200^\circ\text{C}$ ϵ -фаза переходит в α -фазу. На основании полученных результатов авторы исследований [1, 24] сделали вывод о том, что ϵ -фаза является промежуточным состоянием в реакциях, и высказали даже предположение, что ϵ -фаза вообще не имеет области стабильности.

В работах же [10, 24-30] и др. показано, что ϵ -фаза в ряде сплавов, содержащих более 20% Mn, устойчива при деформации и количество ее монотонно возрастает с увеличением степени деформации. Из всех этих работ следует, что фазовые превращения, протекающие под воздействием холодной пластической деформации, определяются химическим

составом исследуемых Fe-Mn сплавов. Впервые на это обстоятельство обратили внимание Л. С. Ершова и И. Н. Богачев¹. Проанализировав имеющиеся литературные данные о влиянии холодной пластической деформации на фазовые превращения в Fe-Mn сплавах, они пришли к следующим выводам:

а) в сплавах, содержащих больше 20% Mn, где ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращение практически подавлено, деформация благоприятствует образованию ϵ -фазы;

б) в сплавах с содержанием марганца, не превышающим 20%, в исходной структуре которых наряду с ϵ -фазой и аустенитом, содержится и некоторое количество α -твердого раствора, деформация способствует образованию α -фазы. (В таких сплавах α -фаза оказывается более устойчивой, чем ϵ , последняя под воздействием деформации превращается в α -твердый раствор.)

Из сказанного следует, что предположение о метастабильности ϵ -фазы в системе Fe-Mn при атмосферном давлении при любых концентрациях марганца, сделанное в работе [1], мало обосновано, тем более, что опыты проводили только на сплавах, содержащих 10—20% Mn, а для этих составов ϵ -фаза является, действительно, метастабильной фазой. Как выглядит стабильная фазовая диаграмма Fe-Mn при составах больше 20% Mn и температурах, близких к комнатной, и есть ли на ней хотя бы узкая область стабильной устойчивости ϵ -фазы — неизвестно.

Этот вопрос остается открытым и требует дополнительного исследования.

Таким образом, изображенная на фиг. 4 диаграмма метастабильных равновесий хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными и дает возможность предсказать поведение сплавов Fe-Mn при различных воздействиях.

Влияние давления на диаграмму метастабильных фазовых равновесий сплавов Fe-Mn. Зная из работы [3] выражения «относительных» свободных энергий α - и γ -фаз сплавов Fe-Mn [уравнения (1) и (2)] и учитывая их зависимость от давления [уравнения (6) и (7)], можно термодинамически рассчитать кривые $T^{\alpha-\gamma}$ как функции содержания марганца при различных давлениях.

Приравняв между собой выражения «относительных» свободных энергий α - и γ -фаз как функций C , T и P

$$f_{\text{Fe-Mn}}^{\alpha}(C, T) + 23.9 PV_{\text{Fe-Mn}}^{\alpha}(C, T) = f_{\text{Fe-Mn}}^{\gamma}(C, T) + 23.9 PV_{\text{Fe-Mn}}^{\gamma}(C, T) \quad (19)$$

подставив в это уравнение выражения (1) и (2), (10) и (11) для f^{α} , f^{γ} , V^{α} и V^{γ} и проведя упрощения, находим концентрацию марганца C_0 , соответствующую определенным T_0 и P

$$C_0 = \frac{\Delta F_{\text{Fe}}^{\gamma-\alpha}(T_0) - 23.9 (0.270 - 1.65 \cdot 10^{-4} T_0)}{\Delta H(T_0) + \Delta F_{\text{Fe}}^{\gamma-\alpha}(T_0) - 23.9 P (0.213 + 0.26 \cdot 10^{-4} T_0)} \quad (20)$$

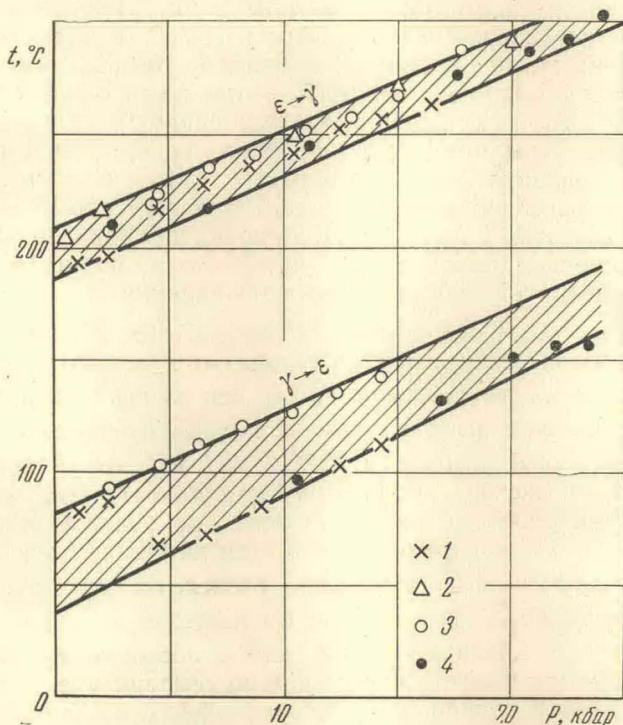
Таким способом рассчитаны и построены кривые $T_0^{\alpha-\gamma} = f(C)$ для давлений 10, 20, 30, 40 и 50 кбар (фиг. 5). Температуры чистого железа при указанных выше давлениях взяты из работы [11].

Как показал проведенный расчет, с повышением давления устойчивость γ -фазы увеличивается, температуры ($\gamma - \alpha'$)-превращения снижаются к более низким температурам, что и следовало ожидать, поскольку ($\gamma - \alpha'$)-превращение происходит с увеличением объема.

¹ Л. С. Ершова. Дис., Свердловск, 1962.

Ввиду того, что данные о свободной энергии ϵ -фазы как функции температуры и концентрации отсутствуют, нельзя термодинамически рассчитать влияния давления на линии $T_0^{\gamma-\epsilon}$ и $T_0^{\epsilon-\alpha}$.

Линии $T_0^{\gamma-\epsilon} = f(C, P)$ можно приближенно провести по двум точкам — температурам $(\gamma \rightarrow \epsilon)$ -превращения чистого железа и сплава с 22.44 ат. % Mn при соответствующих давлениях. Как указывалось выше, экстраполяция



Фиг. 6. Влияние давления на $\gamma \rightarrow \epsilon$ и $\epsilon \rightarrow \gamma$ превращения сплава железа с 22.44 ат. % Mn; 1, 2 — образцы из кованных прутков; 3, 4 — образцы из прутков, подвергнутых термической обработке

данных о $(\gamma \rightarrow \epsilon)$ -превращении чистого железа при высоком давлении [15] к атмосферному давлению дает температуру 530° К. Скорость повышения ее с давлением dT/dP равна 2 ± 1 град/кбар [15].

Температура $T_0^{\gamma-\epsilon}$ при атмосферном давлении для сплава с 22.44% Mn, определенная по кривой $T_0^{\gamma-\epsilon} = f(C)$, равна $\sim 420^\circ$ К (фиг. 3). Сплав с 22.44% Mn выбран ввиду того, что на нем удалось экспериментально исследовать влияние давления до 25 кбар на прямое ($\gamma \rightarrow \epsilon$)- и обратное ($\epsilon \rightarrow \gamma$)-превращения. Использован метод дифференциального термического анализа с фотозаписью [31] в условиях высоких гидростатических давлений. Применение этого метода к сплавам с более высоким (29.54 и 36.7% Mn) и более низким (14.7% Mn) содержанием марганца не увенчалось успехом.

Эталоном служил сплав Fe-Mn с 10.3% Mn, в котором в исследуемом температурном интервале превращение не наблюдалось. Давление создавали сжатием изопентана или силиконовых жидкостей (№ 5, ПМС-1,5). Давление измеряли с помощью манганинового манометра с точностью ± 150 атм. Температуру — термопарой хромель-алюмель с точностью до $\pm 2^\circ$ С; поправку на влияние давления на термо э.д.с. не ввели.

Образцы исследовали в двух различных исходных состояниях:

1) выточенные из кованных прутков — (опыты 1, 2); 2) выточенные из прутков, подвергнутых диффузионному гомогенизирующему отжигу при 1100°C в течение 10 час с охлаждением на воздухе и затем отжигу при 1100°C в течение 20 мин также с охлаждением на воздухе (для снятия напряжений от механической обработки образцов) — опыты 3, 4. Термообработки прутков и образцов проводили в атмосфере аргона.

Результаты исследования показаны на фиг. 6. Температуры превращения для обеих групп образцов (независимо от исходного состояния) ложатся в полосу шириной около 15° — при нагревании (превращение $\epsilon \rightarrow \gamma$) и $30\text{--}40^\circ$ — при охлаждении (превращение $(\gamma \rightarrow \epsilon)$). Как видно из графика, температуры прямого и обратного превращений повышаются с увеличением давления. Наклон кривых $(\gamma \rightarrow \epsilon)$ - и $(\epsilon \rightarrow \gamma)$ -превращений к оси давлений примерно одинаков и составляет 4.5 град/кбар . При применявшихся скоростях нагрева и охлаждения порядка $20\text{--}30 \text{ град/мин}$ $(\gamma \rightleftharpoons \epsilon)$ -превращение происходит с гистерезисом около 140° , величина которого в пределах 25 кбар не зависит от давления.

Линии $T_0^{\gamma-\epsilon} = f(C, P)$ построены для давлений 10, 20, 30, 40 и 50 кбар (см. фиг. 5). С увеличением давления повышаются температуры $(\gamma \rightarrow \epsilon)$ -превращения, уменьшается наклон линий $T_0^{\gamma-\epsilon}$ к оси концентраций и, вероятно, при достаточно высоком давлении знак их должен измениться.

Что касается линий равновесия $T_0^{\alpha-\epsilon} = f(C, P)$, то, с одной стороны, из-за отсутствия выражения свободной энергии для ϵ -фазы невозможно провести термодинамический расчет, с другой стороны, не удастся непосредственно наблюдать фазовое $(\alpha \rightarrow \epsilon)$ -превращение в этом интервале давлений. Поэтому линии $T_0^{\alpha-\epsilon} = f(C, P)$ на фиг. 5 условно проведены через тройные точки, параллельно линии $T_0^{\alpha-\epsilon}$ для атмосферного давления.

Из построенных диаграмм видно, что с повышением давления область устойчивости α -фазы сужается как по температуре, так и по составу, а область относительной стабильности ϵ -фазы, наоборот, расширяется. Тройные точки смещаются к более высоким температурам и более низким содержаниям марганца.

Из этих же диаграмм следует, что легирование железа марганцем снижает давление образования ϵ -фазы.

Авторы благодарят Д. С. Каменецкую и И. Л. Аптекаря за интерес к работе, ценные советы и замечания.

Поступило 10 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Troiano A. R., McGuire F. T. A Study of the Iron-rich Iron-manganese Alloys. Trans. ASM, 1943, **31**, 340.
2. Davis R. S. Phase Transformations in Iron at High Pressures. Iron and its Dilute Solid Solutions. New York — London, Interscience, 1963, p. 61.
3. Jones F. W., Pumphrey W. I. Free Energy and Metastable States in the Iron-Nickel and Iron-Manganese Systems. J. Iron and Steel Inst., 1949, **163**, 121.
4. Fisher I. C. The Free Energy Change Accompanying the Martensite Transformation in Steels. J. Metals, 1949, **1**, № 10, 688.
5. Kaufman L., Clougherty E. V., Weiss R. J. The Lattice Stability of Metals. III. Iron, Acta Metallurgica, 1963, **11**, № 5, 323.
6. Kaufman L., Leyenaar A., Harvey J. S. The Effect of Hydrostatic Pressure on the f. c. c. $\rightleftharpoons$ b. c. c. Reactions in Iron-base Alloys. Progress in Very High Pressure Research. Wiley, New York, 1961, p. 90.
7. Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys, 1958, 4. Pergamon Press, London, New York, Paris, Los Angeles, p. 125.

8. Gensamer M., Ecket J. F., Walters F. M. Alloys of Iron, Manganese and Carbon—Part III. An X-ray Study of the Binary Iron-Manganese Alloys. Trans. Amer. Soc. Steel. Treating, 1932, **19**, № 7, 599.
9. Schmidt W. Röntgenographische Untersuchungen über das System Eisen-Mangan. Arch. Eisenhüttenwesen, 1929, **3**, 293.
10. Walters F. M., Gensamer M. Alloys of Iron, Manganese and Carbon.—Part IV. A Dilatometric Study of the Binary Iron-Manganese Alloys.
11. Ершова Т. П., Понятовский Е. Г. Влияние высоких давлений на линии фазовых равновесий эвтектичной части диаграммы железо—углерод. Физ. металлов и металловед., 1964, **17**, № 4, 584.
12. Walters F. M., Wells C. Alloys of Iron and Manganese.—Part XIII. The Constitution of the Binary Alloys of Iron and Manganese. Trans. ASME, 1935, **23**, 727.
13. Scheil E. Arch. Eisenhüttenwesen, 1935—1936, **9**, 115.
14. Соколов О. Г., Сахин С. И., Мелькер А. И. Заявка на изобретение «Аномалия термического расширения Fe-Mn сплавов».
15. Takahashi T., Bassett W. A. The polymorphism of Iron at High Pressure. Science, 1964, **145**, 483.
16. Bundy F. P. Pressure-Temperature Phase Diagram of Iron to 200 kbar, 900°C. J. Appl. Phys., 1965, **36**, № 2, 616.
17. Clendenen R. Z., Drickamer H. G. The Effect of Pressure on the Volume and Lattice Parameters of Ruthenium and Iron. J. Phys. Chem. Solids, 1964, **25**, 865.
18. Bancroft D., Peterson E. L., Minshall S. Polymorphism of Iron at High Pressure. J. Appl. Phys., 1956, **27**, 291.
19. Balchan A. S., Drickamer H. G. High Pressure Electrical Resistance Cell, and Calibration Points above 100 kilobars. Rev. Scient. Instrum., 1961, **32**, № 3, 308.
20. Лашко Н. Ф. К вопросу о промежуточной фазе при мартенситном превращении аустенита. Физ. металлов и металловед., 1961, **12**, № 5, 773.
21. Ohman E. Z. Phys. chem. (B), 1930, **8**, 81.
22. Bain E. C., Davenport E. S., Waring W. S., Keany N. I. The Equilibrium Diagram of Iron-Magnese-Carbon Alloys of Commercial Purity.
23. Гуляев А. П., Санчук Я. Э. Образование ϵ -мартенсита при пластической деформации. Научн. докл. Высшей школы. Metallurgizdat, 1959, № 2.
24. Cina B. A. Transitional h. c. p. Phase in the $\gamma \rightarrow \alpha$ Transformation in Certain Fe-base Alloys. Acta metallurgica, 1958, **6**, № 12.
25. Акимов Г. В., Сергеев С. В. Исследование в области аустенитных сталей. ОНТИ, 1936.
26. Гуревич М. А., Лившиц В. Г. Изв. сектора физ.-хим. анализа, 1949, **19**, стр. 476.
27. Сачавский А. Ф., Богачев И. Н. Упрочнение сталей. Metallurgizdat, 1960, стр. 16.
28. Богачев И. Н., Сачавский А. Ф. Металловедение и литейное производство. НИИТЯЖМАШ, 1960.
29. Богачев И. Н., Сачавский А. Ф. Упрочнение сталей. Metallurgizdat, 1960, стр. 57.
30. Богачев И. Н., Сачавский А. Ф. Влияние α - и ϵ -фаз на упрочнение аустенитных сталей при деформации. Изв. ВУЗов, Черная металлургия, 1961, № 2.
31. Понятовский Е. Г. Кристаллография, 1960, **5**, вып. 1, 154.

УДК 669.293.5

**УПРУГИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СПЛАВОВ НИОБИЯ
С ВОЛЬФРАМОМ, МОЛИБДЕНОМ, ЖЕЛЕЗОМ И НИКЕЛЕМ****И. М. НЕДЮХА, В. Г. ЧЕРНЫЙ**

(Киев)

Возросшие требования к материалам, вызванные развитием новой техники, обусловили широкий круг исследований, посвященных изучению сплавов на основе тугоплавких и редких металлов: вольфрама, молибдена, тантала, ниобия, рения и др. Значительный интерес представляет изучение физико-механических характеристик сплавов этих металлов и, в частности, упругих свойств, позволяющих производить оценку сплавов как конструкционных материалов, а также дающих сведения о прочности их междоузловой связи и ее изменении при легировании.

В настоящей работе изучены упругие постоянные сплавов ниобия с вольфрамом (0—100 ат. % W), молибденом (0—100 ат. % Mo), железом (0—45.4 ат. % Fe) и никелем (0—40.4 ат. % Ni). Сплавы систем Nb-W и Nb-Mo во всем концентрационном интервале образуют непрерывный ряд твердых растворов [1, 2]. Железо и никель обладают незначительной растворимостью в ниобии при пониженных температурах [3, 4]. Были определены следующие характеристики: модули нормальной упругости E , сдвига G , объемного сжатия Q , коэффициент Пуассона μ , характеристическая температура θ и среднеквадратичные отклонения атомов от положения равновесия в узлах кристаллической решетки $\sqrt{u^2}$.

Сплавы были приготовлены в идентичных условиях в дуговой электропечи в атмосфере аргона. В качестве шихтовых материалов были использованы металлы чистотой: ниобий — 99.4%, вольфрам — 99.95%, молибден — 99.9%, железо — 99.99% и никель — 99.8%. Все сплавы исследовались в литом состоянии. Шихтовку сплавов производили с учетом угара их составляющих в процессе выплавки. Прямые и косвенные методы определения химического состава показали, что методика выплавки обеспечила получение сплавов, отличающихся от заданного состава не более, чем на 0.1 вес. %.

Упругие свойства определяли динамическим импульсным методом на установке, аналогичной описанной в работе [5]. Модули упругости и коэффициент Пуассона рассчитывали по известным формулам [6, 7]. С учетом возможных ошибок эксперимента точность измерения упругих характеристик составляла 1—2%.

Характеристическую температуру вычисляли с использованием данных о модулях упругости [6, 8]; величину среднеквадратичных отклонений от положения равновесия вычисляли из соотношения Дебая — Веллера.

На фиг. 1 приведены кривые изменения E , G , Q , μ , θ и $\sqrt{u^2}$ сплавов Nb-W и Nb-Mo в зависимости от содержания вольфрама и молибдена. Из этих данных видно, что увеличение в сплавах содержания вольфрама и молибдена приводит к увеличению их модулей нормальной упругости, сдвига, объемного сжатия, характеристической температуры, уменьшению коэффициента Пуассона и среднеквадратичных отклонений атомов от положения равновесия.

Следует отметить, что в сплавах систем Nb-W и Nb-Mo модуль нормальной упругости и среднеквадратичные отклонения атомов от положения равновесия аналогичным образом характеризуют изменение проч-

