

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису
УДК 541.1:669.017

ТУРКЕВИЧ
Володимир Зіновійович

**ТЕРМОДИНАМІКА ФАЗ І ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В
СИСТЕМАХ 3d-ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ VII ТА VIII ГРУП
З ВУГЛЕЦЕМ ПРИ ВИСОКИХ ТИСКАХ ТА
ТЕМПЕРАТУРАХ**

Спеціальність 02.00.04 - фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

КИЇВ - 1996

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана в Інституті

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00778284 (-)

Науковий консультант:

доктор хімічних наук
Перевертайло В.М.

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Белобородова О.А.
доктор хімічних наук, професор
Великанова Т.Я.
доктор технічних наук, с.н.с.
Шульженко О.О.

Провідна організація:

Інститут металофізики НАН України,
м. Київ

Захист відбудеться " 26 " лютого 1996 р. о 14-00 годині на
засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.01.11 при Національному
університеті України ім.Т.Шевченка за адресою: 252017, Київ, ГСП-601,
вул. Володимирська, 60, хімічний факультет, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотечі Національного
університету України ім. Т.Шевченка.

Автореферат розісланий "25" січня 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

В.Ф.Горlach

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми.

Весь обсяг промислового виготовлення алмазів, а також дослідні роботи по вирощуванню кристалів алмазу проводяться із застосуванням апаратів високого тиску в умовах термодинамічної стабільності алмазу. Як метали - розчинники для вирощування штучних алмазів широко використовують сплави систем 3d-перехідних металів. При цьому вуглець розчиняється у металевому розплаві, з якого у наступному кристалізується алмаз. Одними з головних вимог до ростових систем є достатньо велика розчинність вуглецю у розплаві та досить низькі p, T -параметри одержання алмазів, що значно підвищує ресурс роботи апаратів високого тиску. Тобто за даного тиску температура появи рідкої фази в системі повинна бути відносно низькою і обов'язково нижчою, ніж температура рівноваги графіт-алмаз. Тому побудова алмазного ліквідусу у діаграмах плавкості систем 3d-перехідних металів з вуглецем при високому тиску дає відповідь на питання - у яких межах температур, тисків та концентрацій компонентів конкретної системи є можливим одержання алмазу у термодинамічно стабільних умовах.

З літератури відомі декілька варіантів діаграм стану подвійних систем 3d-перехідних металів з вуглецем при високих тисках, а також термодинамічні властивості фаз, що утворюються у цих системах. Однак, вищезгадані результати недостатньо узгоджувались як між собою, так і з практикою одержання алмазів з застосуванням металевих розчинників. Щодо потрійних систем, то така інформація була дуже обмеженою. Все це свідчило про необхідність проведення систематичних досліджень фазових рівноваг в системах 3d-перехідних металів з вуглецем при високих тисках та температурах.

Крім того, побудова діаграм стану систем, що включають залізо, нікель, манган, кобальт і вуглець та вивчення термодинамічних властивостей сплавів цих систем при високих тисках має самостійне наукове значення у зв'язку з тим, що вони є основою для пошуку нових матеріалів та розробки технології їх одержання.

Проведення експериментальних досліджень фазових рівноваг за участю розплаву під високим тиском вимагає застосування приладів для вимірювання теплофізичних властивостей при високих тисках та температурах. Такі прилади як на Україні, так і в світі приладобудувальними фірмами не виготовляються. Тому є актуальною розробка

методик вимірювання і побудова дослідних зразків установок, за допомогою яких можливе визначення температур фазових перетворень та взаємодії під високим тиском, а також теплоємності, ентальпій та температур фазових перетворень при високих температурах.

Експериментальні дослідження фазових рівноваг при високих тисках та температурах відзначаються великою трудомісткістю. Тому доцільно їхні результати використовувати для знаходження параметрів моделей феноменологічної термодинаміки, а надалі виконувати термодинамічний розрахунок діаграм стану.

Мета роботи.

Побудова діаграм плавкості подвійних та потрійних систем вуглецю з 3d-перехідними металами VII та VIII груп під атмосферним та високим тиском та встановлення їхнього зв'язку з вирощуванням кристалів алмазу з розплавів цих систем; розробка методик вимірювання теплофізичних властивостей в екстремальних умовах високих тисків та температур та наукового обладнання для їхнього використання.

Було поставлено та вирішено такі завдання:

- експериментальні дослідження фазових рівноваг в подвійних та потрійних системах вуглецю з 3d-перехідними металами VII та VIII груп під атмосферним та високим тиском;
- визначення параметрів стабільності та взаємодії феноменологічних моделей фаз, що знаходяться у стані рівноваги в системах 3d-перехідних металів VII та VIII груп з вуглецем, та термодинамічний розрахунок діаграм плавкості згаданих систем під атмосферним та високим тиском;
- узагальнення відомої з літератури та одержаної у цій роботі інформації про фазові рівноваги та розробка прогнозу топології раніше не досліджених діаграм плавкості вуглецю з 3d-перехідними металами VII та VIII груп під високим тиском;
- розробка методик вимірювання теплофізичних властивостей, алгоритмів обробки експериментальної інформації та наукового обладнання для їхньої реалізації при атмосферному та високих тисках і температурах.

Наукова новизна роботи.

В роботі встановлено будову діаграм плавкості потрійних систем 3d-перехідних металів VII і VIII груп з вуглецем під високим тиском та їхній

зв'язок з виросуванням алмазів на основі термодинамічного розрахунку та експериментального дослідження фазових рівноваг під атмосферним та високим тиском і критичного аналізу літературних даних, що стосуються цього питання.

Побудовано діаграми плавкості потрійних систем Fe-Co-C, Fe-Ni-C, Mn-Ni-C під тиском до 6 ГПа та діаграми всіх подвійних систем, що їх утворюють. Побудову діаграми плавкості системи Fe-Co-C та термодинамічний розрахунок фазових рівноваг у системі Mn-Ni-C виконано вперше. Для системи Fe-Ni-C виконано уточнення діаграми плавкості під тиском до 6 ГПа і одержано взаємоузгоджені результати експериментальних досліджень фазових рівноваг, термодинамічних розрахунків, а також даних, одержаних при виготовленні алмазів.

Запропоновано модель, що дозволяє описати концентраційну залежність об'єму та баричного вкладу у термодинамічний потенціал Гібса (ТПГ) твердих розчинів проникнення, які утворюються вуглецем та двома металами, що необмежено розчиняються один в одному.

Запропоновано класифікацію карбідів 3d-перехідних металів VII та VIII груп і на її основі зроблено прогноз топології діаграм плавкості раніше не досліджених потрійних систем металів, що розглядалися, з вуглецем під високим тиском.

Розроблено методику та побудовано дослідну установку для похідного термічного аналізу при високих тисках та температурах.

Практична цінність.

Побудовані діаграми плавкості потрійних систем 3d-перехідних металів VII-VIII груп з вуглецем під високим тиском визначають діапазон тисків, температур та концентрацій компонентів, у межах якого існує стабільна рівновага алмазу з розплавом і, таким чином, визначають діапазон p , T , x - параметрів для розробки технологій одержання алмазів у термодинамічно стабільних умовах з використанням вищезгаданих металів як розчинників.

Взаємоузгоджена система термодинамічної інформації про фази, які конкурують у досліджених системах при високих тисках та температурах, дає можливість термодинамічного розрахунку фазових рівноваг у системах, що включають досліджені системи як складові.

За допомогою розроблених методик та приладів можливе проведення досліджень теплофізичних властивостей речовин при високих температурах (теплоємності, ентальпій та температур фазових перетво-

рель) та тисках (температур фазових перетворень).

До захисту представляються.

1. Методика та дослідний зразок установки для похідного термічного аналізу при високих температурах (до 2000 К) та тисках (до 7,7 ГПа). Результати експериментальних досліджень фазових рівноваг за участю розплаву під атмосферним та високим тиском у подвійних та потрійних системах 3d-перехідних металів VII-VIII груп з вуглецем.
2. Узгоджена з результатами досліджень фазових рівноваг система залежностей термодинамічного потенціалу Гібса фаз, що конкурують з розплавом у вивчених системах; від температури, тиску та концентрації компонентів. Використання моделі регулярних розчинів для рідкої фази та твердих розчинів заміщення, моделі з двома підґратками для твердих розчинів проникнення і карбідів, наближення Мурнагана як рівняння стану дозволяє задовільно описати фазові рівноваги у системах 3d-перехідних металів VII та VIII груп з вуглецем під високим тиском.
3. Зміна будови діаграм плавкості систем 3d-перехідних металів VII та VIII груп з вуглецем під високим тиском відбувається внаслідок стабілізації карбідів і поширення областей їх первинної кристалізації і може бути прогнозованою на підставі термодинамічних властивостей карбідів.
4. Вирощування кристалів алмазу з розплаву систем Fe-Co-C, Fe-Ni-C та Mn-Ni-C при відносно невисоких температурі і тиску можливе внаслідок плавлення потрійної евтектики за участю вуглецю. р,Т-параметри одержання алмазів у системах Co-Mn-C, Fe-Mn-C та Co-Ni-C значно вищі, тому що у системах Co-Mn-C та Fe-Mn-C вуглець не входить у склад потрійної евтектики і стабільна рівновага алмазу з рідиною існує при температурах вищих за температури плавлення карбідів, а у системі Co-Ni-C потрібна евтектика під тиском до 6 ГПа відсутня.

Апробація роботи.

Основні положення та результати роботи викладені на VIII та X Міжнародних конференціях з термічного аналізу (Братислава, 1985; Хетфілд, 1992), IX та X Всесоюзних нарадах з термічного аналізу (Ужгород, 1985; Ленінград 1989), VIII Всесоюзній конференції з теплофізичних властивостей речовин (Новосибірек, 1988), V Всесоюзній

нараді "Діаграми стану металічних систем" (Звенигород, 1989), III Міжреспубліканській школі-семінарі "Наукприлад-90" (Судак, 1990), XI Міжнародному симпозиумі з теплофізичних властивостей (Болдер, 1991), XXIX та XXXII конференціях Європейської групи з досліджень під високими тисками (Салоніки, 1991; Брно, 1994), XIII та XV конференціях Міжнародної асоціації з досліджень під високими тисками (Бангалор, 1991, Варшава, 1995), Міжнародному семінарі з розсіяння нейтронів під високими тисками (Дубна, 1994), а також на наукових семінарах Інституту надтвердих матеріалів НАН України, Інституту проблем матеріалознавства НАН України і семінарі лабораторій хімічної термодинаміки та термохімії Хімічного факультету МДУ.

Публікації.

По матеріалах дисертації опубліковано 45 робіт, в т.ч. 23 статті, 5 авторських свідощів.

Внесок автора у розробку проблеми.

В основу дисертації покладені результати досліджень, які були виконані під науковим керівництвом і при безпосередній участі автора в ІНМ НАН України в період з 1981 по 1994 роки. Металознавчі дослідження, термоаналітичні, металографічні, рентгенівські та мікрорентгено-спектральні експерименти під атмосферним тиском виконані спільно з к.т.н. Кулик О.Г., Крючковою А.Р. та Черепіною Є.С., роботи по побудові теплофізичних приладів - разом з к.т.н. Золотухінін О.В. та к.т.н. Василенко В.І. Всім їм автор висловлює ширю вдячність.

Окремо автор вважає приємним обов'язком подякувати своєму вчителю д.т.н., професору Кочержинському Ю.О. та науковому консультанту д.х.н. Перевергайло В.М. які брали зацікавлену участь в обговоренні результатів роботи.

Всі основні узагальнюючі положення дисертації сформульовані, а розробка методик вимірювань, дослідження під високим тиском і термодинамічні розрахунки виконані особисто автором.

Об'єм роботи.

Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, які містять виклад роботи, висновків, списку літературних джерел і долатків. Дисертація викладена на 279 сторінках, містить 7 таблиць, 86 рисунків. Список використаних літературних джерел нараховує: 327 назв.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність теми, мета, наукова новизна та практична цінність роботи.

У першому розділі зроблено аналіз всіх робіт, присвячених існуючим методикам вимірювання та приладам для визначення теплофізичних властивостей речовин при високих тисках та температурах.

Для експериментальної побудови діаграм плавкості під високим тиском основним методом є термічний аналіз, який дозволяє в одному експерименті визначити температури всіх фазових перетворень, що супроводжуються виділенням, чи поглинанням тепла. У зв'язку з повною відсутністю як на Україні, так і в світі приладів для термічного аналізу під високим тиском, у ведучих наукових центрах побудовані дослідні зразки таких установок. Аналіз недоліків та переваг різних конструкцій дозволив зробити висновок, що найбільш перспективною є розробка методики похідного термічного аналізу, яка дозволяє поєднати відносну простоту конструкції та високу чутливість.

Ведучі приладобудувальні фірми випускають декілька приладів, які дозволяють виконати вимірювання температур фазових рівноваг з рідиною в системах 3d-перехідних металів з вуглецем під атмосферним тиском. Але вони не здатні визначити такі термодинамічні властивості як теплосміяність двофазної системи та ентальпія фазового перетворення при температурах вищих ніж 1400 К, які використовуються при розрахунку параметрів термодинамічних моделей фаз, або перевірки коректності їх визначення.

Вищезгадане свідчило про необхідність розробки методик вимірювань та побудови комплексу приладів для визначення теплофізичних властивостей при високих тисках та температурах з метою їх використання для експериментальних досліджень фазових рівноваг у системах 3d-перехідних металів VII та VIII груп з вуглецем.

У другому розділі представлено результати розробки методик вимірювання та приладів для визначення теплофізичних властивостей речовин при високих температурах та тисках.

Комплекс теплофізичних приладів для вимірювань при атмосферному тиску та високих температурах включає два термоаналізатора ТА-2500 (датчик температури - термопара W / W-Re20%, максимальна робоча температура - 2500 К) та ТА-3000 (датчик температури - пірометр, максимальна робоча температура - 3000 К) і скануючий калориметр

КАДС-2000 (датчик температури - термопара W-Re5% / W-Re20%, максимальна робоча температура - 2000 К). Запропоновано алгоритм проведення досліджень та обробки їхніх результатів з метою визначення теплофізичних властивостей речовин у всьому робочому діапазоні температур експериментальних установок. Алгоритм передбачає на першому етапі вимірювання за допомогою термоаналізатора ТА-2500 температур фазових перетворень та інтервалів температур у яких вони відсутні. Нагрівання припиняється при появі значного за величиною ендотермічного термо ефекту, який, звичайно, відповідає плавленню досліджуваного зразка. Якщо після охолодження буде з'ясовано, що температуру появи рідини не було досягнуто, то передбачається продовження досліджень за допомогою установки ТА-3000 при більш високих температурах. Останньою стадією випробувань є вимірювання з використанням скануючого калориметра КАДС-2000 ентальпій фазових перетворень, а також теплосмності речовини в інтервалах температур, де фазові перетворення не відбуваються. Якщо не відбувається взаємодія між матеріалом тигля та зразком у розплавленому стані, то можливе визначення температурного розподілу ентальпії плавлення, а також теплосмності рідини.

Для того, щоб зменшити похибку вимірювання температури зразка при його плавленні, що супроводжується значним поглинанням тепла, нагрів у цьому випадку проводиться в режимі, який забезпечує підтримання постійної різниці температур між піччю та зразком. Для вимірювання теплосмності речовини використовується режим нагрівання, який складається з фрагментів нагріву з постійною швидкістю та ізотермічних витримок. Разом з досліджуванним зразком нагрівається еталонна речовина з добре відомими теплофізичними властивостями (Mo , Al_2O_3), реєструються різниці температур між досліджуваним зразком і порожньою калориметричною коміркою, а також між останньою і еталонном. Ентальпії фазових перетворень та теплосмність зразка визначено відносним методом за допомогою еталону. Теплофізична величина, що визначається, розраховується через теплосмність еталону і виміряні безпосередньо в експерименті різниці температур.

Конструктивні складності при розробці термоаналітичного обладнання, призначеного для роботи в умовах високого тиску, значно зростають. У разі використання методики диференційного термічного аналізу важко забезпечити ідентичні теплові умови для досліджуваного

зразка і еталона, особливо при високих швидкостях нагрівання. Крім того, з зони високого тиску необхідно виводити 4 термопарні провідники, що утворюють дві термопари, призначені для вимірювання температур зразка та еталону. Застосування похідного термічного аналізу дозволяє значно полегшити вирішення другої вищезгаданої проблеми і повністю усуває першу. У вимірювальній комірці розташовується лише зразок і, відповідно, одна термопара. З зони високого тиску виводяться лише 2 термопарних провідники, що значно зменшує ймовірність обривання при навантаженні пресу, особливо при використанні термопар з непластичних матеріалів, таких як сплави вольфраму та ренію. Подальша обробка сигналу термопари проводиться програмним або апаратним шляхом, в результаті чого будується залежність похідної від температури зразка по часу як функція температури зразка. Такий графік має свої особливості, але зовні нагадує криву ДТА. Відпадає необхідність утворення ідентичних теплових умов для зразка порівняння, зростання швидкості нагрівання викликає підвищення чутливості та покращує співвідношення сигнал-шум.

Апарат для похідного термічного аналізу при тисках до 7,7 ГПа і температурах до 2000 К (ПТА-ВТ) побудований з використанням апаратів високого тиску типів "ковадло з заглибленням" та "тороїд". Як середовище, що передає тиск використані літографський камінь та сіль. Схему вимірювальної комірки представлено на рис. 1.

У апараті високого тиску існують значні градієнти тиску та температур. У зв'язку з цим, у комірці діаметром 12 мм розміщується зразок діаметром лише 3 мм, а нагрівник виконаний із молібдену у вигляді тонкостінного циліндру з співвідношенням діаметра та висоти



Рис. 1. Схеми вимірювальної комірки для похідного термічного аналізу під високим тиском

1:4. Зразок знаходиться у центрі нагрівника і комірки у точці з мінімальним градієнтом тисків та температур. Для того, щоб запобігти перетворенню при нагріванні у матеріалі контейнеру центральна частина нагрівника оточена теплоізолюючою керамічною втулкою. Спай термопари знаходиться безпосередньо під тиглем з зразком. У роботі використані термопары трьох типів: Pt / Pt-Rh10%, хромель / алюмель, W-Re5% / W-Re20%. Вивід термопарних проводів здійснено через задирку.

Блок електроніки дозволяє стабілізувати тиск масла у гідросистемі пресу на даному рівні, здійснити нагрівання за програмою, посилити сигнал термопары та знайти похідну від нього. На ресетруючий прилад надходить сигнал термопары зразка (абсциса) і його похідна по часу (ордината). На рис.2 представлено схему установки ПТА-ВТ.



Рис.2. Функціональна блок схема установки ПТА-ВТ.

Градування під тиском при кімнатній температурі виконано по стрибках електропровідності реперних речовин. Тиск у нагрітому стані визначався таким чином. Був виконаний запис плавлення реперної речовини, наприклад залі, з добре відомою залежністю температури плавлення від тиску. Температура, що відповідала термічному ефекту плавлення, визначалася за показаннями термопары з урахуванням поправок на тиск. По цій температурі і баричній залежності температури

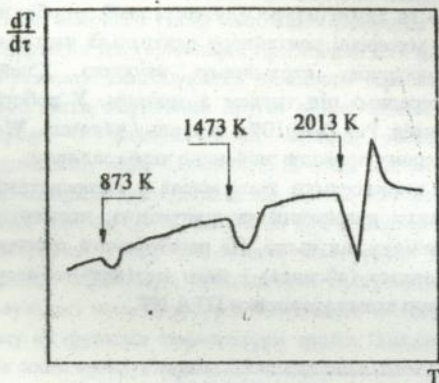


Рис.3 ПТА-крива плавлення заліза при 6 ГПа

ку. ПТА - криву плавлення заліза при 6 ГПа представлено на рис.3. На запису можна бачити термічні ефекти, які відповідають $\alpha \rightarrow \gamma$ (873 K) перетворенню та плавленню заліза (2013 K), між якими знаходиться термічний ефект (1473 K), що відповідає поліморфному перетворенню в оксиді гафнію - матеріалі тигля. Градування перевірено шляхом проведення похідного термічного аналізу інших реперних речовин: міді, срібла, нікелю під тиском 4 та 6 ГПа.

На окремі пристрої термоаналітичних приладів та спосіб вимірювання теплосмності матеріалів одержано авторські свідоцтва.

У третьому розділі зроблено аналіз всіх робіт, присвячених експериментальним дослідженням та термодинамічним розрахункам фазових рівноваг у системах 3d-перехідних металів з вуглецем під атмосферним та високим тиском.

Група 3d-перехідних металів, які переважно використовуються для вирощування кристалів алмазу, включає залізо, кобальт, нікель та манган. За їх допомогою можна утворити шість потрібних систем з вуглецем: Fe-Ni-C, Fe-Co-C, Mn-Ni-C, Mn-Co-C, Co-Ni-C та Fe-Mn-C.

Експериментальні дослідження діаграми плавкості системи Fe-Ni-C при тисках від 5,7 до 6,5 ГПа виконані Стронгом, а термодинамічні розрахунки - Манком. Однак ці результати недостатньо узгоджуються як між собою, так і з практикою одержання алмазів із застосуванням залізнікелевих розчинників. Дані про фазові рівноваги за участю

плавлення заліза визначався тиск. З точністю до похибки вимірювання температури $\pm 2\%$ тиск у нагрітому стані відповідав тиску при кімнатній температурі. Відсутність спаду тиску при нагріванні свідчить про надійність теплоізоляції контейнера та відсутність перетворення у його матеріалі. Підвищення тиску не відбувається внаслідок того, що об'єм, який нагрівається, є малий у порівнянні з об'ємом комірки високого тиску.

розплаву під високим тиском в системі Fe-Co-C на час виконання цієї роботи були відсутніми. Не було також термодинамічних розрахунків діаграми плавкості потрійної системи Mn-Ni-C; був опублікований варіант експериментально побудованої Бутиленком О.К. та Ігна'євою І.Ю. діаграми плавкості цієї системи при атмосферному тиску та 6 ГПа. Відомості про діаграми плавкості потрійних систем Fe-Mn-C, Co-Mn-C та Co-Ni-C під високим тиском в літературі відсутні.

У четвертому розділі представлено результати експериментальних досліджень фазових рівноваг у потрійних системах Fe-Co-C, Fe-Ni-C, Mn-Ni-C та подвійних системах, що їх утворюють, при атмосферному та високих тисках і температурах.

Для приготування сплавів використовувались графіт ГМЗ ОСЧ, карбонільне залізо та електrolітичні нікель, кобальт і манган. Зразки виготовляли сплавленням компонентів у тиглях з оксидів магнію чи гафнію у печі електроопору в атмосфері аргону. Фазові рівноваги у сплавах вказаних систем досліджували методами диференційного термічного (ТА-2500), металографічного (мікроскоп Neophot-21), рентгенівського (ДРОН-3) і мікрорентгеноспектрального (Microscan-5) аналізів. Дослідження під високим тиском виконували методами прямого та похідного термічного аналізів за допомогою установки ПТА-ВТ. Зразки після обробки високим тиском додатково вивчалися методами металографічного та рентгенівського аналізів.

Дослідження системи Fe-Co-C під атмосферним тиском показали, що у сплавах заліза з вуглецем, подібно до сплавів кобальту з вуглецем, кристалізується графітна евтектика $L \rightleftharpoons C + \gamma$. В системі Co-Fe за даними ДТА мінімальну температуру плавлення має сплав, який містить 50 мол.% Co. У потрійній системі Fe-Co-C реалізуються рівноваги з графітом аналогічно до стабільного варіанту діаграми Fe-C. У рівновазі з рідиною знаходяться дві фази - залізкокобальтовий аустеніт та графіт, моноваріантна евтектика $L \rightleftharpoons C + \gamma$ спостерігається в усьому інтервалі концентрацій кобальту. Мінімум температур на евтектичній кривій відсутній. Температура початку плавлення моноваріантної евтектики в усіх досліджених сплавах перевищувала температуру плавлення графітної евтектики у системі Fe-C. У вузькій області складів, що прилягає до залізного кута діаграми Fe-Co-C проходить моноваріантна крива, яка характеризує перитектичну рівновагу $L + \delta \rightleftharpoons \gamma$. Температура вздовж цієї кривої знижується монотонно від системи Fe-C (1773 K) до системи Fe-Co (1766 K).

Дослідження під високим тиском розпочато з визначення раніше невідомої залежності температури плавлення чистого кобальту від тиску. Методом ПТА було встановлено, що при $p = 4$ ГПа кобальт плавиться при температурі 1895 К, а поліморфне перетворення у кобальті ГП \rightarrow ГЦК ($\epsilon \rightarrow \gamma$) відбувається при температурі 880 К. Нахили dT/dp для вивченого інтервалу тисків становлять 30 та 46 К/ГПа відповідно.

Вивчення сплавів системи Co-C показало, що при тисках 4 та 6 ГПа діаграма Co-C зберігає евтектичний тип, а карбід Co_3C не утворюється. За даними ПТА з підвищенням тиску зростає температура графітної евтектики із швидкістю 15 К/ГПа (до 5 ГПа). У сплаві, що містить 17 мол. % C, після нагрівання до 1800 К при $p = 6$ ГПа утворюються алмази, є графітна евтектика. Температури плавлення метастабільної (графітної) і стабільної (алмазної) евтектик при 6 ГПа відрізняються неістотно. Тиск, при якому стабілізується карбід Co_3C , за нашими даними перевищує 6 ГПа.

За даними ПТА залізокобальтовий сплав, який містить 50 мол. % Co, при 4 ГПа плавиться в інтервалі температур 1895 К (початок) - 1915 К (закінчення), що свідчить про зміщення мінімуму від еквіатомного складу на діаграмі плавкості системи Co-Fe при 4 ГПа у порівнянні з атмосферним тиском.

Дослідження трьохкомпонентних сплавів під високим тиском виявило, що у цьому випадку діаграма плавкості системи Fe-Co-C значно змінюється. При $p = 4$ ГПа у рівновазі з розплавом знаходиться графіт, легований кобальтом цементит та залізокобальтовий аустеніт. Виявлено

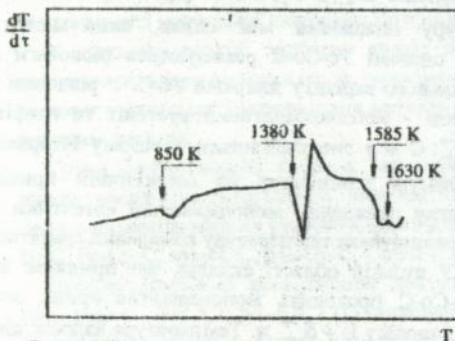


Рис. 4. ПТА-крива нагрівання сплаву, що містить 70 мол. % Fe, 10 мол. % Co, 20 мол. % C при тиску 6 ГПа

потрійну евтектику $L \rightleftharpoons C + (Fe,Co)_3C + \gamma$ з температурою плавлення 1380 К, до складу рідкої фази входить приблизно 30 мол. % Co, 19 мол. % C. При $p = 6$ ГПа помічено утворення нових фаз - карбиду Fe_7C_3 та алмазу - в області первинної кристалізації сплавів. Моноваріантне евтектичне перетворення $\gamma \rightleftharpoons \alpha +$

(Fe,Co)₃C починається при температурі 850 К (рис.4). При 1380 К відбувається плавлення потрібної евтектики $L \rightleftharpoons \gamma + (\text{Fe,Co})_3\text{C} + \text{C}$. Далі видно слабкий термічний ефект при 1530 К (розплавлення цементиту згідно з моноваріантною перитектичною реакцією $L + \text{C} \rightleftharpoons (\text{Fe,Co})_3\text{C}$), який при 1585 К переходить у чіткий ефект нонваріантної перитектичної реакції $L + \text{Fe}_7\text{C}_3 \rightleftharpoons (\text{Fe,Co})_3\text{C} + \text{C}$. При 1630 К починається плавлення кристалів карбіду Fe_7C_3 згідно з реакцією $L + \text{C} \rightleftharpoons \text{Fe}_7\text{C}_3$. Підняття сигналу вище базової лінії, що спостерігається після ефекту при 1380 К можна пояснити наступним чином. Швидкість росту температури зразка прямопропорційна різниці температур між ним та оточуючим середовищем. За час ендотермічного перетворення у зразку при 1380 К ця різниця зростає, а після закінчення перетворення, і пов'язаного з ним поглинання тепла, температура зразка "наздоганяє" температуру середовища. Швидкість нагрівання зразку стає вище середньої, що приводить до підняття кривої над базовою лінією.

Під впливом тиску температура плавлення сплаву із складом 60 мол.% Ni, 40 мол.% Fe, який відповідає мінімуму на діаграмі плавкості подвійної системи Fe-Ni, зростає від 1710 К при атмосферному тиску до 1915 К при 6 ГПа. У системі Ni-C до тиску 6 ГПа стабілізація карбіду Ni₃C не відбувається і діаграма плавкості зберігає евтектичний тип, який вона має при атмосферному тиску. Температура евтектичної реакції $L \rightleftharpoons \gamma + \text{C}$ становить 1590 К (0,1 МПа), 1650 К (4 ГПа) та 1660 К (6 ГПа) відповідно. Спостерігається значне зменшення темпу росту температури плавлення евтектики з тиском.

Як і у системі Fe-Co-C під атмосферним тиском у системі Fe-Ni-C у рівновазі з рідиною знаходяться дві фази: залізнікелевий аустеніт та графіт, моноваріантна евтектика $L \rightleftharpoons \text{C} + \gamma$ спостерігається в усьому інтервалі концентрацій нікелю. Дослідження сплаву потрібної системи Fe-Ni-C, який містить 30 мол.% Ni та 19 мол.% C методом ПТА при 6 ГПа виявило, що цей склад відповідає точці потрібної евтектики $L \rightleftharpoons \gamma + (\text{Fe,Ni})_3\text{C} + \text{C}$ з температурою 1370 К. При менших концентраціях Ni (до 5 мол.%) відмічається стабілізація карбіду Fe_7C_3 . Доведено, що температура та склад нонваріантних евтектичних рівноваг у межах похибки вимірювань (± 25 К за температурою, ± 5 % за складом) однакові у системах Fe-Ni-C та Fe-Co-C.

Дослідження впливу тиску на температуру мінімуму діаграми плавкості подвійної системи Mn-Ni виявили її підвищення з 1300 К при

0,1 МПа до 1510 К при 6 ГПа. Металографічний та рентгенівський аналізи сплаву потрійної системи Mn-Ni-C, який містив 52 мол.% Mn та 16 мол.% C до і після плавлення при високому тиску показали, що як при атмосферному тиску, так і при тисках до 8 ГПа у склад потрійної евтектики входить карбід Mn_7C_3 , γ -твердий розчин та графіт (при високому тиску - алмаз). Методом термічного аналізу виявлено, що температура чотирифазної неваріантної реакції евтектичного типу $L \rightleftharpoons Mn_7C_3 + \gamma + C$ змінюється від 1250 К при 0,1 МПа до 1410 К при 6 ГПа, а температура чотирифазної неваріантної реакції перитектичного типу $L + \varepsilon \rightleftharpoons Mn_7C_3 + \gamma$ становить 1500 К та 1620 К при 0,1 МПа та 6 ГПа відповідно.

Для перевірки результатів термодинамічних розрахунків за допомогою установки КАДС-2000 були виконані калориметричні експерименти по визначенню ентальпій плавлення сплавів евтектичного складу у подвійних системах Co-C, Ni-C, Fe-C та сплавів, склад яких відповідає температурі мінімуму на діаграмах плавкості подвійних систем Mn-C, Fe-Co, Fe-Ni, Mn-Ni. Згідно з результатами експерименту їх значення становлять $15 \pm 0,8$ кДж/моль (88,5 мол.%Co, 11,5 мол.%C); $16 \pm 0,8$ кДж/моль (91 мол.% Ni, 9 мол.% C); $11 \pm 0,6$ кДж/моль (83 мол.%Fe, 17 мол.%C); $18 \pm 0,9$ кДж/моль (93 мол.% Mn, 7 мол.%C); $15 \pm 0,8$ кДж/моль (32 мол.%Fe, 68 мол.% Co); $14,8 \pm 0,8$ кДж/моль (34 мол.%Fe, 66 мол.%Ni); $12 \pm 0,6$ кДж/моль (60 мол.%Mn, 40 мол.%Ni) відповідно.

У п'ятому розділі представлено результати термодинамічних розрахунків діаграм станів систем Fe-Ni-C, Fe-Co-C, Mn-Ni-C, Fe-Mn-Ni та подвійних систем, де їх утворюють в області рівноваги з розплавом під тиском 0,1 МПа, 4,7 та 6 ГПа; класифікацію карбідів 3d-перехідних металів VII та VIII груп і результати прогнозу топології діаграм плавкості систем Fe-Mn-C, Co-Mn-C, Co-Ni-C під високим тиском.

Для опису термодинамічного потенціалу Гібса (ТПГ) ГЦК-твердого розчину вуглецю у металевих сплавах та ε -фази використано модель з двома піддратками:

$$\begin{aligned} {}^0G_m^{r(s)} &= y_{Me_1}^1 y_C^2 {}^0G_{Me_1C}^{r(s)} + y_{Me_1}^1 y_{Va}^2 {}^0G_{Me_1Va}^{r(s)} + y_{Me_2}^1 y_C^2 {}^0G_{Me_2C}^{r(s)} + y_{Me_2}^1 y_{Va}^2 {}^0G_{Me_2Va}^{r(s)} \\ &+ RT [y_{Me_1}^1 \ln y_{Me_1}^1 + y_{Me_2}^1 \ln y_{Me_2}^1 + cy_{Va}^2 \ln y_{Va}^2 + cy_C^2 \ln y_C^2] \\ &+ \Delta^E G_m^{r(s)} + \int_0^p V_m^{r(s)} dp, \end{aligned}$$

де змінна y_i^j ($z i = C, Co, Ni, Fe, Mn, Va$ та $j = 1, 2$) - доля компонента i в підгратках j . Тут і далі індекс Me_1 стосується Co або Ni, а Me_2 - Fe або Mn. Змінна y зв'язана з атомною концентрацією x_i наступним співвідношенням:

$$y_C^2 = x_C / [c(1 - x_C)]^2; \quad y_{Va}^2 = 1 - y_C^2;$$

$$y_{Me_1}^1 = x_{Me_1} / (1 - x_C); \quad y_{Me_2}^1 = 1 - y_{Me_1}^1.$$

Параметр ${}^oG_{iVa}$ - ТПГ компонента i , а ${}^oG_{FeC}$ - ТПГ такої гіпотетичної фази з ГЦК (ГПУ) гратками, в якій всі міжвузловини зайнято атомами вуглецю. Константа c дорівнює 1 для γ -твердого розчину і 0,5 для ϵ -фази на основі мангану. Величину надлишкового ТПГ визначено у вигляді:

$${}^E G_m^{\gamma(\epsilon)} = y_{Me_1}^1 y_{Me_2}^1 (y_C^2 L_{Me_1, Me_2, C}^{\gamma(\epsilon)} + y_{Va}^2 L_{Me_1, Me_2, Va}^{\gamma(\epsilon)})$$

$$+ y_C^2 y_{Va}^2 (y_{Me_1}^1 L_{Me_1, C, Va}^{\gamma(\epsilon)} + y_{Me_2}^1 L_{Me_2, C, Va}^{\gamma(\epsilon)}).$$

де параметри взаємодії $L_{l,n}^{\gamma(\epsilon)}$ описано поліномом Редліха Кістера:

$$L_{l,n}^{\gamma(\epsilon)} = \sum_{k=0}^m {}^k L_{l,n}^{\gamma(\epsilon)} (y_l - y_n)^k.$$

У вищезгаданих виразах комою розділяються індекси компонентів, які взаємодіють в одній підгратках, а двокрапкою - у різних підгратках.

Високотемпературна ОЦК-фаза в сплавах з залізом і кобальтом (або нікелем) не розглядалася як конкуруюча, оскільки її стабільність знижується під дією високого тиску.

ТПГ цементиту в системах Fe-Co-C та Fe-Ni-C описано як для регулярного розчину карбідів заліза й відповідного металу (Co або Ni):

$${}^oG_m^{cem} = y_{Me_1} {}^oG_{Me_1, C}^{cem} + y_{Fe} {}^oG_{Fe, C}^{cem} + y_{Me_1} y_{Fe} L_{Fe, Me_1, C}^{cem}$$

$$+ 3RT [y_{Me_1} \ln y_{Me_1} + y_{Fe} \ln y_{Fe}] + \int_0^p V_m^{cem} dp.$$

Для розрахунку рівноваги фаз з участю карбиду Fe_7C_3 використано припущення, зроблене на базі експериментальних даних, про відсутність розчинності в ньому кобальту, нікелю та вуглецю. ТПГ карбиду Fe_7C_3 описується виразом:

$${}^{\circ}G_m^{Fe_7C_3} = 7^{\circ}G_{Fe}^{\gamma} + 3^{\circ}G_C^{\beta} + C + BT + \int_0^p V_m^{Fe_7C_3} dp.$$

ТПГ карбиду $(Mn,Ni)_7C_3$ був описаний наступним виразом:

$$\begin{aligned} {}^{\circ}G_m^{Me_7C_3} &= y_{Ni} {}^{\circ}G_{Ni,C}^{Me_7C_3} + y_{Mn} {}^{\circ}G_{Mn,C}^{Me_7C_3} + y_{Ni} y_{Mn} L_{Ni,Mn}^{Me_7C_3} \\ &+ \frac{3}{7} RT [y_{Ni} \ln y_{Ni} + y_{Mn} \ln y_{Mn}] + \int_0^p V_m^{Me_7C_3} dp. \end{aligned}$$

Для опису ТПГ рідини використано модель регулярних розчинів:

$$\begin{aligned} {}^{\circ}G_m^L &= x_C {}^{\circ}G_C^L + x_{Me_1} {}^{\circ}G_{Me_1}^L + x_{Me_2} {}^{\circ}G_{Me_2}^L + RT [x_{Me_1} \ln x_{Me_1} \\ &+ x_{Me_2} \ln x_{Me_2} + x_C \ln x_C] + x_C x_{Me_1} L_{C,Me_1}^L + x_C x_{Me_2} L_{C,Me_2}^L \\ &+ x_{Me_1} x_{Me_2} L_{Me_1,Me_2}^L + x_C x_{Me_1} x_{Me_2} L_{C,Me_1,Me_2}^L + \int_0^p V_m^L dp, \end{aligned}$$

У цьому виразі x - звичайна атомна концентрація, а концентраційна залежність параметрів взаємодії $L_{C,Me_1}^L, L_{C,Me_2}^L, L_{Me_1,Me_2}^L, L_{C,Me_1,Me_2}^L$ має вигляд поліномів Редліха-Кісталя.

Аналогічним чином був описаний ТПГ γ -твердого розчину у потрійній системі Fe-Mn-Ni.

Для молярного об'єму рідкої фази обрано наступну модель:

$$\begin{aligned} V_m^L &= x_C V_C^L + x_{Me_1} V_{Me_1}^L + x_{Me_2} V_{Me_2}^L + x_C x_{Me_1} \text{mix} V_{C,Me_1}^L + x_C x_{Me_2} \text{mix} V_{C,Me_2}^L \\ &+ x_{Me_1} x_{Me_2} \text{mix} V_{Me_1,Me_2}^L + x_C x_{Me_1} x_{Me_2} \text{mix} V_{C,Me_1,Me_2}^L. \end{aligned}$$

Однак, такий вираз не дозволяє описати відомі експериментальні дані про залежність об'єму від концентрації для твердих розчинів вуглецю у сплавах заліза, кобальту та мангану, у зв'язку з чим було використано залежність іншого виду:

$$V_m^{\gamma(\epsilon)} = x_{Me_1} V_{Me_1, \gamma a}^{\gamma(\epsilon)} + x_C x_{Me_1} / (1 - x_C) V_{Me_1, C}^{\gamma(\epsilon)} + x_{Me_2} V_{Me_2, \gamma a}^{\gamma(\epsilon)} \\ + x_C x_{Me_2} / (1 - x_C) V_{Me_2, C}^{\gamma(\epsilon)} + x_{Me_1} x_{Me_2} \text{mix} V_{Me_1, Me_2}^{\gamma(\epsilon)} + x_C x_{Me_1} x_{Me_2} \text{mix} V_{C, Me_1, Me_2}^{\gamma(\epsilon)},$$

де $V_{Me_1, \gamma a}^{\gamma(\epsilon)}$ і $V_{Me_2, \gamma a}^{\gamma(\epsilon)}$ - молярні об'єми чистих металів відповідних поліморфних модифікацій, $V_{Me_1, C}^{\gamma(\epsilon)}$ і $V_{Me_2, C}^{\gamma(\epsilon)}$ - молярні об'єми металів з міжвузловинами, повністю зайнятими атомами вуглецю, $\text{mix} V_{Me_1, Me_2}^{\gamma(\epsilon)}$ і $\text{mix} V_{C, Me_1, Me_2}^{\gamma(\epsilon)}$ - подвійний та потрійний об'єми змішання.

Молярний об'єм карбиду $(Mn, Ni)_7C_3$:

$$V_m^{Me_7C_3} = y_{Ni} V_{Ni, C}^{Me_7C_3} + y_{Mn} V_{Mn, C}^{Me_7C_3} + y_{Ni} y_{Mn} \text{mix} V_{Ni, Mn, C}^{Me_7C_3}.$$

Молярні об'єми компонентів описано за таких припущень: залежності ізотермічного коефіцієнту стисливості від температури ($k = k_1 + k_2 T$) та ізотермічного модуля стискання від тиску ($B = 1/k + np$) - лінійні, а коефіцієнт теплового розширення залежить від температури таким чином: $\alpha_T = \alpha_0 + \alpha_1 T - \alpha_2 T^2$. Тоді:

$$\int_0^p V_m' dp = V_0' \frac{\exp(\alpha_0' T + 0,5 \alpha_1' T^2 + \alpha_2' T^3)}{(k_0' + k_1' T + k_2' T^2)(n' - 1)} \left\{ \left[1 + n' p (k_0' + k_1' T + k_2' T^2) \right]^{(1 - \frac{1}{n'})} - 1 \right\}.$$

При обчисленні параметрів стабільності та взаємодії у моделях конкуруючих фаз враховано як термодинамічну інформацію, відому з літератури, так і результати власних експериментальних досліджень фазових рівноваг. Розрахунок виконано методом послідовних наближень, а критеріями були: задовільний результат експертної оцінки термодинамічної інформації і добре співвідношення результатів розрахунків та результатів експериментальних досліджень фазових рівноваг. У зв'язку з тим, що розв'язання задачі знаходження параметрів взаємодії у моделях фаз з використанням інформації про фазові рівноваги не є однозначним, було виконано перевірочні розрахунки ентальпії плавлення сплавів деяких складів, які були відомі в результаті незалежних калориметричних вимірювань (розділ 4). Перевіркою встановлено, що визначені параметри стабільності і взаємодії в моделях фаз є оптимальними.

Результати розрахунку діаграми плавкості системи Mn-Ni-C представлено на рисунку 5. В подвійній системі Mn-C згідно з результатами розрахунків під впливом тиску змінюється тип плавлення карбіду Mn_7C_3 з інконгруентного ($L + C \rightleftharpoons Mn_7C_3$) на конгруентний і при тисках більших ніж 4 ГПа утворюється евтектична рівновага $L \rightleftharpoons Mn_7C_3 + C$ (1760 К). Разом з тим тиск викликає збільшення розчинності Ni у карбіді Mn_7C_3 , в результаті чого поширюється поле первинної кристалізації Mn_7C_3 . При 4,7 ГПа температура неваріантної чотирифазної евтектичної рівноваги $L \rightleftharpoons \gamma + C + Mn_7C_3$ становить 1390 К, а температура неваріантної чотирифазної перитектичної рівноваги $L + \epsilon \rightleftharpoons Mn_7C_3 + \gamma$ - 1590 К. Збільшення тиску до 6 ГПа викликає підвищення температури вищезгаданих рівноваг: евтектичної - до 1410 К, перитектичної - до 1620 К. Вже при тиску 4,7 ГПа в інтервалі температур 1420 - 1510 К існує стабільна рівновага розплаву з алмазом, у той час як у подвійних системах Mn-C та Ni-C при цих параметрах рідка фаза відсутня.

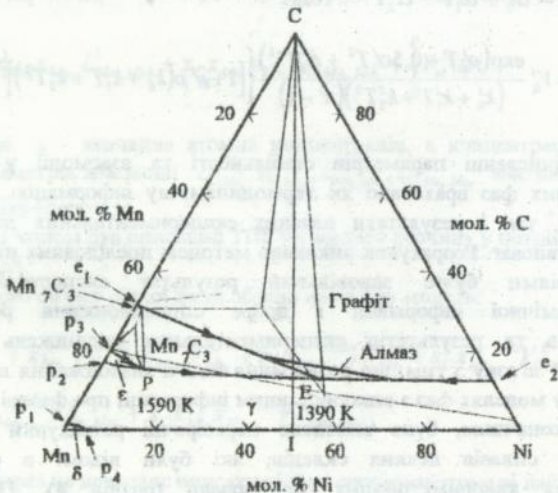


Рис.5 Діаграма плавкості потрійної системи Mn-Ni-C при 4,7 ГПа.

Результати розрахунку діаграм плавкості систем Fe-Ni-C та Fe-Co-C (температури та склад неваріантних рівноваг в обох останніх системах однакові) наводяться на рисунку 6.

Трифазні реакції $L + C \rightleftharpoons Fe_7C_3$ та $L + Fe_7C_3 \rightleftharpoons Fe_3C$ потрійних систем Fe-Ni-C та Fe-Co-C приводять до неваріантної чотирифазної перитектичної рівноваги $L + Me_7C_3 \rightleftharpoons Me_3C + C$, температура якої при 6 ГПа становить 1650 К. При зменшенні температури монотрифазна перитектична ($L + C \rightleftharpoons Me_3C$) та евтектична ($L \rightleftharpoons Me_3C + \gamma$, $L \rightleftharpoons \gamma + C$) рівноваги утворюють неваріантну чотирифазну евтектичну рівновагу $L \rightleftharpoons \gamma + C + Me_3C$ з температурою 1380 К. Зменшення тиску від 6 до 4,7 ГПа підвищує температуру потрійної евтектики до 1400 К. В інтервалі температур 1410-1510 К існує стабільний алмазний ліквідус, тобто є можливим вирощування алмазу у термодинамічно стабільних умовах при відносно невеликих р,Т - параметрах.

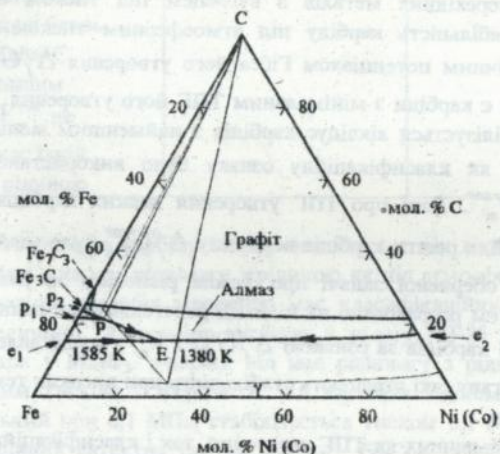


Рис.6. Діаграма плавкості системи C-Fe-Ni(Co) при 6 ГПа.

Діаграма плавкості потрійної системи Fe-Mn-Ni при тисках до 6 ГПа зберігає ту саму будову, яку вона мала під атмосферним тиском.

Мінімальною температурою появи рідини залишається температура точки мінімуму на діаграмі плавкості подвійної системи Mn-Ni. Легування залізом сплаву, склад якого відповідає точці мінімуму системи Mn-Ni викликає збільшення температури плавлення.

Експериментальні дослідження фазових рівноваг під високим тиском - дуже трудомісткий процес. Використання термодинамічних розрахунків без залучення експериментальних даних про фазові рівноваги може привести до перекручення не лише кількісних показників діаграми стану (тиску, температури, складу), але і її топології. Це обумовлено як відсутністю для багатьох фаз надійно встановлених рівнянь стану, так і низькою точністю визначення надлишкових величин. Тому є доцільними узагальнення відомої термодинамічної інформації та даних про фазові рівноваги у системах 3d-перехідних металів VII та VIII груп з вуглецем і розробка прогнозу топології діаграм плавкості раніше не досліджених під високим тиском систем.

Основним фактором, що обумовлює зміну топології діаграм плавкості систем 3d-перехідних металів з вуглецем під тиском є стабілізація карбідів. Стабільність карбіду під атмосферним тиском визначається термодинамічним потенціалом Гібса його утворення $\Delta_f^{\circ}G_{298}^{car}$, найбільш стабільними є карбіди з мінімальним ТПГ його утворення. Під високим тиском стабілізується ліквідус карбідів з найменшим мольним об'ємом V_m^{car} . Тому як класифікаційну ознаку було використано відношення $\Delta_f^{\circ}G_{298}^{car} / V_m^{car}$. Дані про ТПГ утворення деяких карбідів одержано з літератури. Для решти карбідів величину $\Delta_f^{\circ}G_{298}^{car}$ було знайдено шляхом розв'язання оберненої задачі про фазові рівноваги за участю карбідів. Мольний об'єм розраховано на підставі рентгенівських даних. Результати класифікації карбідів за ознакою $\Delta_f^{\circ}G_{298}^{car} / V_m^{car}$ представлено у таблиці. Карбіди мангану, які втрачають стабільність при високих температурах не розглядалися.

Одні з найменших як ТПГ утворення, так і класифікаційну ознаку має карбід мангану Mn_7C_3 . Він знаходиться у рівновазі з рідиною, під тиском 4 ГПа у подвійній системі Mn-C починає плавиться конгруентно, а у потрійних системах поле його первинної кристалізації поширюється і він входить до складу потрійної евтектики. Трохи більша величина $\Delta_f^{\circ}G_{298}^{car} / V_m^{car}$ у карбіда Mn_5C_2 . Але вміст вуглецю в цьому карбіді становить 28,6 ат.%, що дуже близько до 30 ат.% - вмісту вуглецю у карбіді Mn_7C_3

Класифікація деяких карбідів 3d-перехідних металів VII та VIII груп

за ознакою $\Delta_f^{\circ}G_{298}^{car} / V_m^{car}$

$\Delta_f^{\circ}G_{298}^{car} / V_m^{car} < 300 \cdot 10^6$, Дж/м ³	$-300 \cdot 10^6 < \Delta_f^{\circ}G_{298}^{car} / V_m^{car} < 100 \cdot 10^6$, Дж/м ³	$\Delta_f^{\circ}G_{298}^{car} / V_m^{car} > 100 \cdot 10^6$, Дж/м ³
Co ₂ Mn ₂ C Mn ₇ C ₃ Mn ₅ C ₂ ε-карбід Mn	Fe ₃ C Fe ₇ C ₃	Co ₃ C Ni ₃ C
Карбіди стабільні під атмосферним тиском. Їхні області первинної кристалізації під високим тиском поширюються, якщо лише близький за складом C карбід з меншим $\Delta_f^{\circ}G_{298}^{car} / V_m^{car}$ не перешкоджає їхній рівновазі з рідиною	Карбіди не стабільні під атмосферним тиском, але стабілізуються під тиском до 6 ГПа	Карбіди не стабільні під атмосферним тиском і не стабілізуються під тиском до 6 ГПа

В результаті ліквідус карбіду Mn₅C₂ знаходиться під ліквідусом карбіду Mn₇C₃ і Mn₅C₂ не має рівноваги з рідиною як під атмосферним так і під високим тиском. ε-карбід марганцю має класифікаційну ознаку значно більшої величини. Але вміст вуглецю у ньому (13-25 ат%) набагато менший, ніж у Mn₇C₃. ε-карбід Mn має рівновагу з рідкою фазою під атмосферним тиском і зберігає її під високим тиском. Карбід Fe₃C, метастабільний при 0,1 МПа, стабілізується тиском 0,1 ГПа і входять у склад потрібних евтектик систем Fe-Ni-C, Fe-Co-C та Fe-Mn-C. Карбід Fe₇C₃ стабілізується під тиском 6 ГПа і бере участь в неінваріантних перитектичних, але не в евтектичних реакціях у системах Fe-Ni-C, Fe-Co-C та Fe-Mn-C. Тиск стабілізації карбіду Co₃C становить 6,5 ГПа. При цьому він утворюється по перитектичній реакції C+L → C₃C. Тиск стабілізації карбіду Ni₃C перевищує 12 ГПа, але він може бути одержаний як і Co₃C під меншим тиском у випадку незначних

забруднень. Подвійний карбід $\text{Co}_2\text{Mn}_2\text{C}$ разом з Mn_7C_3 , γ -твердим розчином і рідкою фазою бере участь у нонваріантній чотирифазній евтектичній реакції у системі Co-Mn-C під атмосферним тиском. Величина класифікаційної ознаки цього карбиду ще менша ніж у Mn_7C_3 , тому $\text{Co}_2\text{Mn}_2\text{C}$ зберігає стабільний ліквідус і участь у нонваріантній евтектичній реакції і під високим тиском.

На рисунку 7 показано проекцію поверхні ліквідус шести потрійних систем 3d-перехідних металів VII та VIII груп з вуглецем під атмосферним та високим тиском. Дані про фазові рівноваги у системах Fe-Ni-C , Fe-Co-C та Mn-Ni-C було одержано експериментально і шляхом термодинамічного розрахунку. Топологію діаграм плавкості систем Fe-Mn-C , Co-Mn-C та Co-Ni-C під високим тиском наведено на підставі прогнозу.

З'явлення розплаву в потрійних системах при невисокій температурі можливе у випадку існування нонваріантної чотирифазної рівноваги евтектичного типу, в якій беруть участь розплав, вуглець, твердий розчин на основі металів та карбід. Якщо карбіди відсутні, то потрійна евтектика не утворюється, а рідина з'являється через те, що плавиться моноваріантна евтектика, в якій беруть участь розплав, вуглець і твердий розчин. Температура цієї моноваріантної евтектики може проходити через мінімум, але здебільшого плавно змінюється між температурами подвійних евтектик у граничних Me-C системах. Саме такий випадок спостерігасмо у системі Co-Ni-C , де при тисках до 6 ГПа не відбувається стабілізація карбідів Co_3C та Ni_3C . Експерименти по вирощуванню алмазів у системі Co-Ni-C показують, що p, T -параметри одержання алмазів у цій системі приблизно такі, як у подвійних системах Co-C та Ni-C .

В системах Fe-Mn-C та Co-Mn-C декілька карбідів утворюються вже під атмосферним тиском. До складу потрійної евтектики входять ці карбіди і не входить вуглець. Високі тиски сприяють стабілізації фаз високої густини, якими у згаданих системах є карбіди. Під високим тиском поля первинної кристалізації карбідів збільшуються, а розплав знаходиться у рівновазі з вуглецем при температурах вищих, ніж температура перитектичної реакції плавлення карбідів і значно вищих за температуру потрійної евтектики. Це обмежує можливість використання систем Fe-Mn-C та Co-Mn-C для промислового виготовлення алмазів.

У цьому розділі проаналізовано взаємозв'язок побудованих діаграм плавкості систем 3d-перехідних металів з вуглецем та одержання алмазу в умовах його термодинамічної стабільності.

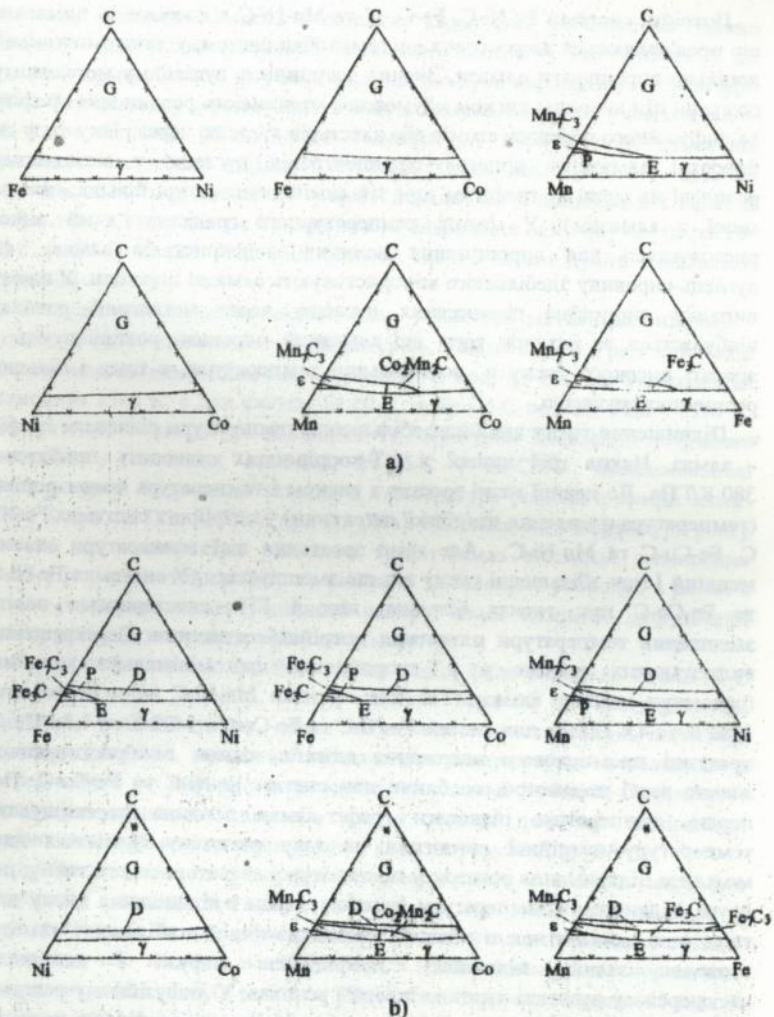


Рис. 7. Будова діаграм плавкості систем 3d-перехідних металів VII та VIII груп з вуглецем

а) під атмосферним тиском, б) 6 ГПа, * - результати прогнозу.

Потрійні системи Fe-Ni-C, Fe-Co-C та Mn-Ni-C відповідають вимогам, що пред'являються до ростових систем; тобто систем, у яких можливо і доцільно вирощувати алмази. Значна розчинність вуглецю у металевому розплаві під високим тиском обумовлює можливість розчинення графіту та дифузійного переносу атомів або кластерів вуглецю через рідку фазу до поверхні алмазного кристалу (концентрація вуглецю у металевому розплаві на межі з графітом при тій самій температурі більша, ніж на межі з алмазом). У методі температурного градієнту, який використовується для вирощування великих монокристалів алмазу, як вуглець-сировину здебільшого використовують алмазні порошки. У цьому випадку дифузійне перенесення вуглецю через металевий розплав відбувається за рахунок того, що алмазний порошок, розташовують у апараті високого тиску в зоні більшої температури, а тому і більшої розчинності вуглецю.

Підвищення тиску викликає збільшення температури рівноваги графіт - алмаз. Нахил цієї кривої у р,Т-координатах становить приблизно 380 К/ГПа. До певної межі зростає з тиском і температура появи рідини (температура плавлення потрійної евтектики) у потрійних системах Fe-Ni-C, Fe-Co-C та Mn-Ni-C. Але темп зростання цієї температури значно менший і при збільшенні тиску він ще зменшується. У системах Fe-Ni-C та Fe-Co-C при тисках більших, ніж 4 ГПа спостерігаємо навіть зменшення температури плавлення потрійної евтектики. Перехрещення вищезгаданих кривих у р,Т-координатах дає мінімально можливі параметри синтезу алмазу. Так для системи Mn-Ni-C вони становлять 1380 К та 4,4 ГПа, а для систем Fe-Ni-C та Fe-Co-C - 1400 К та 4,5 ГПа. У практиці промислового одержання алмазів, однак, використовуються значно вищі параметри, особливо для систем Fe-Ni-C та Fe-Co-C. По-перше, температура рівноваги графіт-алмаз повинна перевищувати температуру потрійної евтектики на таку величину, у межах якої можливе підтримання розподілу температур у апараті високого тиску; по-друге, підвищення температури (а разом з ним і підвищення тиску для того, щоб залишитися в області термодинамічної стабільності алмазу) дозволяє значно підвищити коефіцієнти дифузії і швидкість масопереносу вуглецю через металевий розплав. У дифузійному режимі, коли швидкість росту кристалів алмазу визначається дифузією вуглецю через розплав, це дозволяє значно підвищити швидкість росту кристалів алмазу.

Під час росту кристал алмазу захоплює частки металевого розплаву.

Металеві включення мають коефіцієнт термічного розширення значно більший, ніж алмаз (особливо включення мангану). Це приводить до низької термостійкості штучних алмазів, що були вирощені у системі Mn-Ni-C. Значно вишу термостійкість мають алмази, одержані у системах Fe-Co-C та Fe-Ni-C. Підвищення температури вирощування кристалів викликає зменшення кількості металевих включень. Для того, щоб не вийти в область стабільності графіту доводиться підвищувати і тиск. В результаті, р,Т-параметри промислового одержання алмазів у системах Fe-Ni-C та Fe-Co-C (5,3 ГПа, 1600-1650 К) значно перевищують мінімально можливі.

Температури з'явлення рідкої фази у системі метали-розчинники - вуглець с тією мінімальною температурою, нижче від якої ріст кристалів алмазу неможливий. Для системи Mn-Ni-C при 4,5 ГПа ця температура становить 1385 К, а для систем Fe-Ni-C та Fe-Co-C при 5,3 ГПа - 1390 К. Вищезгадана температура відповідає температурам плавлення потрійних евтектик у системах Mn-Ni-C, Fe-Ni-C і Fe-Co-C. Максимальною температурою одержання алмазів є температура рівноваги графіт-алмаз (1430 К при 4,5 ГПа і 1730 К при 5,3 ГПа). Наближення температури росту алмазів до температури рівноваги графіт-алмаз викликає зменшення різниці розчинностей графіту та алмазу в металевому розплаві, а разом з тим зменшення концентраційного напору, який визначає дифузійний масопереніс вуглецю від графіту до алмазу.

Припущення про можливість появи рідкої фази у системі Fe-Mn-Ni-C при температурі меншій, ніж у системі Mn-Ni-C не підтвердилось. Легування залізом сплаву, склад якого відповідає потрійній евтектиці системи Mn-Ni-C викликає збільшення температури плавлення, а експерименти по вирощуванню алмазів у системі Fe-Mn-Ni-C дали р,Т-параметри одержання алмазів, які у межах похибки вимірювань дорівнюють параметрам вирощування алмазів у системі Mn-Ni-C.

Найбільш доцільним з позицій термодинаміки є використання для одержання алмазів металевого сплаву, склад якого знаходиться у політермічному перерізі, що проходить через вуглець та точку потрійної евтектики, або містить на 10-20 мол.% більше некарбідоутворюючого компонента (Ni,Co). Для системи Mn-Ni-C це інтервал складів: 45 мол.% Ni, 55 мол.% Mn - 60 мол.% Ni, 40 мол.% Mn; а для систем Fe-Ni-C та Fe-Co-C : 30 мол.% Ni(Co), 70 мол.% Fe - 50 мол.% Ni(Co) - 50 мол.% Fe. Зменшення кількості Ni(Co) у складі сплаву-розчинника приведе до появи карбідного ліквідусу у відповідному політермічному перерізі, а

збільшення - підвище температуру появи рідкої фази. В апараті високого тиску існують значні градієнти температур і тисків. Хоч у промисловому виробництві алмазів використовуються р,Т-параметри, значно більші від мінімальних, у відносно холодних зонах апарату високого тиску можлива кристалізація карбідів, або відсутність рідкої фази. В зонах з меншим тиском можливий перехід в область термодинамічної стабільності графіту.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено методики вимірювань і алгоритми обробки інформації експериментів для визначення теплофізичних властивостей матеріалів при високих температурах. Методики і алгоритми використано в приладах ТА-2500, ТА-3000 та КАДС-2000 для визначення температур і ентальпій фазових перетворень у сплавах систем 3d-перехідних металів VII та VIII груп з вуглецем.
2. Розроблено методику вимірювань і побудовано установку для похідного термічного аналізу під високим тиском, за допомогою якої можливе визначення температур фазових перетворень при температурах до 2000 К і тисках до 7,7 ГПа.
3. Виконано експериментальні дослідження фазових рівноваг за участю рідкої фази в системах 3d-перехідних металів VII та VIII груп з вуглецем під атмосферним та високим тиском. Визначено вплив тиску на температури плавлення сплавів, склад фаз, що беруть участь у неваріантних чотирифазних реакціях, та температури останніх. Калориметричним шляхом проведено вимірювання ентальпій плавлення сплавів, склад яких відповідає мінімуму на діаграмах плавкості подвійних систем Mn-C, Fe-Ni, Fe-Co, Mn-Ni та евтектикам у системах Ni-C, Fe-C, Co-C.
4. Запропоновано модель, що дозволяє описати залежність молярного об'єму твердих розчинів вуглецю від складу у сплавах з 3d-перехідними металами VII та VIII груп. Модель використано для опису баричної залежності термодинамічного потенціалу Гібса вищезгаданих твердих розчинів.
5. Виконано термодинамічні розрахунки фазових рівноваг за участю рідкої фази в системах 3d-перехідних металів VII та VIII груп з вуглецем під атмосферним та високим тиском. Параметри стабільності і взаємодії в моделях фаз знайдено з використанням як літературних даних, так і

результатів власних експериментальних досліджень фазових рівноваг. Для перевірки коректності знаходження параметрів взаємодії виконано термодинамічні розрахунки ентальпій плавлення сплавів, що були визначені в незалежних калориметричних експериментах. Зіставлення результатів експериментів та розрахунків підтвердило, що використана система термодинамічних моделей фаз, параметрів стабільності і взаємодії є оптимальною та взаємоузгодженою.

6. Установлено будови діаграм плавкості систем 3d-перехідних металів VII та VIII груп з вуглецем під високим тиском. Під впливом тиску в потрійних системах Fe-Ni-C та Fe-Co-C, внаслідок стабілізації карбідів (Me_3C та Me_7C_3) та поширення області їхньої первинної кристалізації, утворюються нонваріантні чотирифазні реакції перитектичного та евтектичного типу. Діаграма плавкості потрійної системи Mn-Ni-C зберігає будову, яку вона мала при атмосферному тиску.

7. Запропоновано класифікацію карбідів 3d-перехідних металів VII та VIII груп, на підставі якої виконано прогноз топології діаграм плавкості систем Fe-Mn-C, Co-Mn-C, Co-Ni-C під високим тиском.

8. Проаналізовано діаграми плавкості систем 3d-перехідних металів VII та VIII груп з вуглецем під високим тиском. Показано, що для досягнення мінімальних р,Т-параметрів одержання алмазів найбільш доцільним є використання потрійних систем Mn-Ni-C, Fe-Ni-C та Fe-Co-C.

9. Розроблено рекомендації для оптимізації р,Т-параметрів одержання алмазів. Визначено межі тисків, температур та концентрацій, в яких алмаз знаходиться у стані рівноваги з рідиною, тобто є можливим ріст кристалів алмазу шляхом перекристалізації через рідку фазу.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО У НАСТУПНИХ ПУБЛІКАЦІЯХ:

1. Туркевич В. З. Построение диаграммы плавкости тройной системы Fe-Mn-Ni методом симплексных решеток // В сб. "Получение, исследование свойств и применение сверхтвердых материалов". - Киев: ИСМ АН УССР, 1984. - С. 77-80.
2. Kocherzhinsky Yu. A., Turkevich V. Z. On the diathermal calorimetry theory // Thermochemical Acta. - 1985. - N.92. - P.249-252.
3. Кочержинский Ю. А., Кулик О. Г., Туркевич В. З. Диаграмма плавкости системы Fe-Mn-Ni // Изв. АН СССР. Металлы. - 1985. - №4. - С.249-252.

4. Лавриненко В. И., Туркевич В. З. Температура плавления и теплоемкость связок, применяемых при электрошлифовании кругами из СТМ // В сб. "Сверхтвердые и тугоплавкие материалы". - Киев: ИСМ АН УССР, 1985. - С.177-180.
5. Прихна Т. А., Туркевич В. З. Комплексный термический анализ кристаллов соединений системы Al-B-C // В сб. "Получение и применение сверхтвердых материалов". - Киев: ИСМ АН УССР, 1986. - С. 24-27.
6. Даниленко В. М., Туркевич В. З. Термодинамические свойства сплавов и диаграмма плавкости системы Fe-Ni-Mn // Изв. АН СССР. Металлы. - 1987. - №4. - С.209-211.
7. Туркевич В. З. Теплофизические свойства сплавов и фазовые равновесия в тройной системе железо-марганец-никель // В сб. "Современные проблемы теплофизики". Новосибирск : ИТФ СО АН СССР, 1987. - С.355-363.
8. Борисова А. Л., Марценюк И. С., Туркевич В. З. Влияние дисперсности карбида кремния на характер взаимодействия компонентов системы Ti-TiC // Порошковая металлургия. - 1989. - №10. - С.48-52.
9. Изучение сплавов систем Ni-Mn-C и Cu-Mn-C методом ДТА при высоких давлениях / С. А. Ивахненко, Г. В. Чипенко, И. С. Белоусов, Ю. А. Кочержинский, О. Г. Кулик, В. З. Туркевич // В сб. "Взаимодействие алмаза с переходными металлами". - Новосибирск: ИГТ СО АН СССР, 1989. - С.60-66.
10. Туркевич В. З. Термодинамический расчет диаграммы плавкости системы Fe-Ni-Mn при давлениях до 10 ГПа // В сб. "Сверхтвердые материалы в народном хозяйстве". - Киев: ИСМ АН УССР, 1989. - С.29-33.
11. Solozhenko V. L., Turkevich V. Z. Thermoanalytical study of the polymorphic transformation of cubic into graphite-like boron nitride // J. Thermal Anal. - 1992. - V.38. - P.1181-1188.
12. Туркевич В. З. Термодинамический расчет диаграммы состояния системы Fe-C при давлениях до 8 ГПа в области равновесий с жидкой фазой // В сб. "Новые разработки в области сверхтвердых материалов". - Киев: ИСМ АН УССР, 1992. - С.4-8.
13. Фазовые равновесия в системе железо-углерод при высоких давлениях / Ю. А. Кочержинский, О. Г. Кулик, В. З. Туркевич, С. А. Ивахненко, Г. В. Чипенко, Е. С. Черепенина, А. Р. Крючкова // Сверхтвердые материалы. - 1992. - №6. - С.3-9.
14. Туркевич В. З., Кулик О. Г. Термодинамический расчет диаграммы

- состояния системы углерод-кобальт-железо при атмосферном и высоких давлениях // В сб. "Физика и физическая химия сверхтвердых материалов". - Киев: ИСМ АН Украины, 1992. - С.4-17.
15. Kocherzhinsky Yu. A., Vasilenko V. I., Turkevich V. Z. Derivative thermal analysis under high pressure // High Temp. - High Pressures. - 1992. - V. 24. - P.533-535.
 16. Туркевич В. З., Кулик О. Г. Розрахунок діаграм станів систем Fe-Co-C та Fe-Ni-C в області рівноваги з розплавом при тиску до 6 ГПа // Доповіді АН України. - 1993. - № 7. - С.75-80.
 17. Kocherzhinsky Yu. A., Kulik O. G., Turkevich V. Z. Phase equilibria in the Fe-Ni-C and Fe-Co-C systems under high temperatures and high pressures // High Temp. - High Pressures. - 1993. - V. 25. - P.113-116.
 18. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе Co-Fe-C при высоких давлениях и температурах / Ю. А. Кочержинский, О. Г. Кулик, В. З. Туркевич, В. И. Василенко // Сверхтвердые материалы. - 1994. - №3. - С.6-11.
 19. Туркевич В. З. Термодинамический расчет диаграммы плавкости системы Mn-Ni-C при атмосферном и высоких давлениях // Физика и техника высоких давлений. - 1995. - №1. - С. 11-18.
 20. Туркевич В. З. Термодинамика фазовых равновесий в системах 3d-переходных металлов VII и VIII групп с углеродом при высоких давлениях и температурах // Сверхтвердые материалы. - 1995. - №1. - С. 35-41.
 21. Turkevich V. Z., Kulik O. G. High pressure influence to the construction of 3d-transition metals - carbon phase diagram // High Pressure Research. - 1995. - V.14. - P.175-180.
 22. Туркевич В. З., Кулик О. Г. Діаграми плавкості систем 3d-перехідних металів з вуглецем при високих тисках та їх зв'язок з синтезом алмазів // Доповіді АН України. - 1995. - №5. С.66-68.
 23. Thermophysical devices for high temperature measurements / Yu. A. Kocherzhinsky, V. Z. Turkevich, V. I. Vasilenko, A. V. Zolotukhin // J. Thermal Anal. - 1995. - V.44. - P.1067-1071.
 24. А. с. СССР № 1300360. Устройство для термического анализа / В. И. Ничипоренко, Н. Е. Сивинский, В. З. Туркевич, Е. А. Шишкин. - Оpubл. в Б. И., 1987, №12.
 25. А. с. СССР № 1325337. Устройство для термического анализа / В. И. Ничипоренко, Н. Е. Сивинский, В. З. Туркевич, Е. А. Шишкин. - Оpubл. в Б. И., 1987, №27.

26. А. с. СССР №1347698. Способ определения теплоемкости материалов и устройство для его осуществления / А. В. Золотухин, Ю. А. Кочержинский, В. З. Туркевич. - ДСП.
27. А. с. СССР № 1486896. Устройство для термического анализа / В. И. Василенко, В. З. Туркевич. - Оpubл. в Б.И., 1989, №22.
28. А. с. СССР № 1548730. Устройство для дифференциального термического анализа / Н. Е. Снинский, В. З. Туркевич, Е. А. Шишкин. - Оpubл. в Б.И., 1990, №9.
29. Кочержинский Ю. А., Туркевич В. З. Некоторые аспекты теории диатермической калориметрии // IX Всесоюзное совещание по термическому анализу. Тезисы докл. - Ужгород, 1985. - С.31.
30. Туркевич В. З., Шишкин Е. А. Высокотемпературный калориметр до 2050 К // IX Всесоюзное совещание по термическому анализу. Тезисы докл. - Ужгород, 1985. - С.50-51.
31. Туркевич В. З. Автоматизированное дифференциальное калориметрическое устройство // IV Всесоюзная школа "Современные проблемы теплофизики". Тезисы докл. - Новосибирск, 1986. - С.15-16.
32. Туркевич В. З. Теплофизические свойства сплавов и фазовые равновесия в системе Fe-Ni-Mn // IV Всесоюзная школа "Современные проблемы теплофизики". Тезисы докл. - Новосибирск, 1986. - С.13-14.
33. Кочержинский Ю. А., Туркевич В. З. Высокотемпературный сканирующий калориметр для исследования металлов и сплавов // VIII всесоюзная конференция по теплофизическим свойствам веществ. Тезисы докл. - Новосибирск, 1988. - С.232-233.
34. Кочержинский Ю. А., Василенко В. И., Туркевич В. З. Установка для производного термического анализа при высоких давлениях (ПТА-ВД) // X Всесоюзное совещание по термическому анализу. Тезисы докл. - Ленинград, 1989. - С.44.
35. Удовский А. Л., Туркевич В. З. Термодинамический расчет и экспериментальная проверка температурных зависимостей теплоемкости одно- и двухфазных сплавов системы алюминий-кремний // X Всесоюзное совещание "Диаграммы состояния металлических систем". Тезисы докл. - Звенигород, 1989. - С.61.
36. Расчет и экспериментальное определение поверхности ликвидус системы никель-алюминий-вольфрам для сплавов, богатых вольфрамом / А. Л. Удовский, И. В. Олдаковский, В. Г. Молдавский, А. Н. Кобылкин, В. З. Туркевич // X Всесоюзное совещание "Диаграммы состояния металлических систем". Тезисы докл. - Зве-

нигород, 1989. - С.77.

37. Кочержинский Ю. А., Кулик О. Г., Туркевич В. З. Метастабильная диаграмма плавкости системы ниобий-углерод // X Всесоюзное совещание "Диаграммы состояния металлических систем". Тезисы докл. - Звенигород, 1989. - С.203.
38. Автоматизированная проблемно-ориентированная лаборатория для исследования теплофизических характеристик материалов в твердом и жидком состоянии для температур 300-3000 К / Ю. А. Кочержинский, В. З. Туркевич, В. И. Василенко, А. В. Золотухин, В. В. Константинов, Е. Ф. Кузьменко // III Межреспубликанская школа - семинар "НАУЧПРИБОР-90". Тезисы докл. - Судак, 1990. - С.56-57.
39. High temperature thermophysical devices / Yu. A. Kocherzhinsky, V. Z. Turkevich, V. I. Vasilenko, A. V. Zolotukhin // Abstr. Eleventh Symposium on Thermophysical Properties. - Boulder, 1991. - S. 3.2.
40. Turkevich V. Z., Kulik O. G. P-T-C melting diagram for Fe-C system // Abstr. XXIX EHPG Annual Meeting. - Thessaloniki, 1991. - P.115.
41. Kocherzhinsky Yu. A., Vasilenko V. I., Turkevich V. Z. Derivative thermal analysis under high pressure // Abstr. XIII AIRAPT Int. Conference on High Pressure Science and Technology. - Bangalore, 1991. - J-4.
42. Turkevich V. Z. Thermoanalytical test of the Co-C system phase thermodynamic data // Abstr. X Congress ICTA. - Hatfield, 1992. - P.112.
43. Turkevich V. Z., Kulik O. G. 3d-transition metals-carbon phase diagrams under high pressures // Abstr. XXXII EHPG Annual Meeting. - Brno, 1994. - P.48.
44. Turkevich V. Z. Thermodynamics of phase equilibria in the Mn-Ni-C system at high pressures and temperatures // Abstr. XV AIRAPT Int. Conf. on High Pressure Science and Technology. - Warsaw, 1995. - 156/TuP-D4.
45. Turkevich V. Z., Kulik O. G. Regularities of variations in phase diagram construction of carbon-3d transition metals systems at high pressure // Abstr. XV AIRAPT Int. Conf. on High Pressure Science and Technology. - Warsaw, 1995. - 242/Wel-M1.

Turkevich V.Z. Thermodynamics of phases and phase equilibria in the systems of carbon with 3d-transition VII and VIII metals under high temperature and pressure. Thesis submitted for defence of doctor's degree on speciality 02.00.04 - physical chemistry. Taras Shevchenko University, Kyiv, 1996.

Using the methods and a set of devices develop for determination of thermo-

physical properties under high temperatures and pressures experimental studies of phase equilibria in the 3d-transition metals - carbon systems have been carried out. Experimental results as well as thermodynamic data available in literature were used to determine unknown interaction parameters in the phenomenological models of phases, which compete in the systems being studied. Thermodynamic calculations of melting diagrams of the Fe-Ni-C, Fe-Co-C, Mn-Ni-C triple systems and binary systems included into these triple systems have been performed at ambient and high pressures. The results of experimental studies and thermodynamic calculations were summarized and a classification of a 3d-transition metal carbides was suggested, the ratio of carbide Gibbs free energy formation to its molar volume being taken as a classification criterion. The topology of melting diagrams of unstudied before Fe-Mn-C, Co-Mn-C, and Co-Ni-C triple systems at 6 GPa has been predicted. The correlation of high pressure melting diagrams and diamond crystallization in its thermodynamic stability region using 3d-transition metals as solvents has been discussed. Recommendations for development of optimal regimes for diamond crystallization at the lowest p,T-parameters are proposed.

Туркевич В.З. Термодинамика фаз и фазовые равновесия в системах 3d-переходных металлов VII и VIII групп с углеродом при высоких давлениях и температурах. Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. Киевский университет им. Тараса Шевченко, Киев, 1996.

При помощи разработанных методик и созданного комплекса приборов для измерения теплофизических характеристик материалов при высоких температурах и давлениях выполнены экспериментальные исследования фазовых равновесий в системах 3d-переходных металлов VII и VIII групп с углеродом. Результаты исследований, наряду с термодинамической информацией известной из литературы, использованы для определения неизвестных параметров взаимодействия в феноменологических моделях фаз, конкурирующих в изучаемых системах. Выполнен термодинамический расчет диаграмм плавкости тройных систем Fe-Ni-C, Fe-Co-C и Mn-Ni-C, а также двойных систем, ограничивающих указанные тройные, при атмосферном и высоких давлениях. Результаты экспериментальных исследований и термодинамических расчетов обобщены и предложена классификация карбидов 3d-переходных металлов на основе классификационного признака, представляющего отношение величины термодинамического потенциала Гиббса образования

карбида к его мольному объему. Осуществлен прогноз топологии диаграмм плавкости ранее неизученных тройных систем Fe-Mn-C, Co-Mn-C и Co-Ni-C при давлениях до 6 ГПа. Рассмотрена взаимосвязь построенных диаграмм плавкости тройных систем при высоких давлениях и получения искусственных алмазов в условиях их термодинамической стабильности с использованием 3d-переходных металлов в качестве растворителей. Предложены рекомендации по разработке оптимальных режимов кристаллизации алмазов при минимальных р,Т-параметрах.

КЛЮЧОВІ СЛОВА : термодинаміка фаз, фазові рівноваги, системи перехідних металів з вуглецем, розрахунок діаграм станів, високі тиски та температури, теплофізичні прилади та методи вимірювань.

В. А. Г. В.

Підп. до друку 16.01.96. Формат 60x90/16. Папір нис. № 1. Друк офс. Ум. друк. арк. 2,0. Ум. ф.-відб. 2,0. Обл.-вид. арк. 1,9. Тираж 100 екз. Зам. 177. Безплатно.

Інститут надтвердих матеріалів НАН України
254074 Київ-74, вул. Автозаводська, 2
Ротапринт ІНМ НАН України

Ab 33.925

AB 33.925