

PACS: 81.40.Vw, 64.70.Dv, 64.70.Kb

В.З. Туркевич, А.Г. Гаран

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Al–Ni–C ПРИ ДАВЛЕНИИ 6 GPa

Институт сверхтвердых материалов НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина

Статья поступила в редакцию 28 ноября 2005 года

В рамках феноменологической термодинамики выполнен расчет и построена диаграмма плавкости системы Al–Ni–C при давлении 6 GPa. Для нахождения неизвестных параметров в моделях фаз, конкурирующих при высоких давлениях, использованы отдельные экспериментальные результаты изучения фазовых равновесий. Установлено, что при давлении 6 GPa диаграмма плавкости системы Al–Ni–C в целом сохраняет топологию, характерную для атмосферного давления. Минимальная температура кристаллизации алмаза при 6 GPa обеспечивается в сечении C (10 at.% Al, 90 at.% Ni), проходящем через точку тройной эвтектики $L \rightleftharpoons \gamma + \gamma' + C$ (1430 K).

Введение

Введение алюминия в многокомпонентные системы, применяемые для синтеза алмаза, позволяет изменять габитус и цвет кристаллов алмаза, оказывает влияние на скорости его зародышеобразования и роста [1–3]. При этом в качестве основных составляющих сплава-растворителя используют железо, никель, CaCO₃, CaO, сплавы системы Ni–Mn. Интенсифицирующее воздействие алюминий оказывает и на процесс совершенствования кристаллической структуры при графитации углеродных материалов [1].

Диаграмма состояния системы Ni–C при высоких давлениях относится к числу наиболее изученных. Она была построена экспериментально [4] и рассчитана в результате термодинамического анализа [5,6]. Сведения о диаграмме состояния системы Al–C приведены в [7,8]. В недавней работе [9] выполнено экспериментальное изучение и термодинамически рассчитана фазовая диаграмма системы Al–C при 8 GPa. Диаграмма состояния тройной системы Al–Ni–C построена только при атмосферном давлении [10].

Наличие тройной эвтектики с участием углерода на диаграмме системы Al–Ni–C при атмосферном давлении позволяет предположить, что при высоких давлениях в системе будет стабилизироваться равновесие алмаза с

расплавом при температурах, превышающих температуру тройной эвтектики. Это позволит осуществить кристаллизацию алмаза из раствора в расплаве при относительно невысоких температурах, меньших, чем в двойной системе Ni–C. Вместе с тем высокие давления могут расширить область первичной кристаллизации карбида Al_4C_3 как одной из наиболее плотных фаз системы, что существенно сузит область концентраций, в которой возможен синтез алмаза.

В настоящей работе выполнен термодинамический расчет диаграммы состояния системы Al–Ni–C при давлении 6 ГПа.

Термодинамические модели и параметры

Для расчета фазовых равновесий в системе Al–Ni–C при атмосферном давлении использованы данные о термодинамике фаз, опубликованные в [10]. Термодинамический потенциал жидкой фазы описан в приближении регулярных растворов:

$${}^0G_m^L = x_{Al} {}^0G_{Al}^L + x_C {}^0G_C^L + x_{Ni} {}^0G_{Ni}^L + RT(x_{Al} \ln x_{Al} + x_C \ln x_C + x_{Ni} \ln x_{Ni}) + x_{Al}x_C L_{Al,C}^L + x_{Al}x_{Ni} L_{Al,Ni}^L + x_Cx_{Ni} L_{C,Ni}^L + x_{Al}x_Cx_{Ni} L_{Al,C,Ni}^L, \quad (1)$$

где ${}^0G_{Al}^L$, ${}^0G_C^L$, ${}^0G_{Ni}^L$ – мольные энергии Гиббса соответственно алюминия, углерода и никеля в жидком состоянии; x_{Al} , x_C , x_{Ni} – мольные концентрации алюминия, углерода и никеля; $L_{Al,C}^L$, $L_{Al,Ni}^L$, $L_{C,Ni}^L$, $L_{Al,C,Ni}^L$ – параметры взаимодействия Al, C и Ni в расплаве соответственно двойных систем Al–C, Al–Ni, Ni–C и тройной системы Al–Ni–C.

ГЦК-твердые растворы на основе никеля были описаны с помощью модели с двумя подрешетками

$$G_m^\gamma = y_{Al}^1 y_{Va}^2 {}^0G_{Al:Va}^\gamma + y_{Ni}^1 y_{Va}^2 {}^0G_{Ni:Va}^\gamma + y_{Al}^1 y_C^2 {}^0G_{Al:C}^\gamma + y_{Ni}^1 y_C^2 {}^0G_{Ni:C}^\gamma + RT(y_{Al}^1 \ln y_{Al}^1 + y_{Ni}^1 \ln y_{Ni}^1 + y_C^2 \ln y_C^2 + y_{Al}^1 \ln y_{Al}^1) + y_{Al}^1 y_{Ni}^1 y_{Va}^2 \sum_v {}^v L_{Al,Ni:Va}^\gamma (y_{Al}^1 - y_{Ni}^1)^v + y_{Al}^1 y_{Ni}^1 y_C^2 \sum_v {}^v L_{Al,Ni:C}^\gamma (y_{Al}^1 - y_{Ni}^1)^v + y_{Al}^1 y_C^2 y_{Va}^2 \sum_v {}^v L_{Al:C,Va}^\gamma (y_C^2 - y_{Va}^2)^v + y_{Ni}^1 y_C^2 y_{Va}^2 \sum_v {}^v L_{Ni:C,Va}^\gamma (y_C^2 - y_{Va}^2)^v, \quad (2)$$

в которой для выражения концентраций в подрешетках y_i^k использованы следующие выражения, связывающие их с обычными атомными концентрациями x_i :

$$y_C^2 = \frac{x_C}{1-x_C}, \quad y_{Va}^2 = 1 - y_C^2, \quad y_{Ni}^1 = \frac{x_{Ni}}{1-x_C}, \quad y_{Al}^1 = 1 - y_{Ni}^1, \quad (3)$$

где ${}^0G_{i:Va}$ – свободная энергия Гиббса чистого вещества; ${}^0G_{i:C}$ – свободная энергия вещества i , у которого все октаэдрические поры заняты атомами углерода; $L_{i,j,k}$ или $L_{i,j,k}$ – параметры взаимодействия между различными атомами в одной и той же подрешетке.

При описании ОЦК-структуры β -фазы (твердый раствор на основе NiAl) применена модель с тремя подрешетками, предусматривающая расчет концентраций следующим образом:

$$y_C^3 = \frac{x_C}{1-x_C}, \quad y_{Va}^3 = 1-y_C^3, \quad y_{Al} = \frac{x_{Al}}{1-x_C}. \quad (4)$$

При $y_{Al} > 0.5$

$$y_{Al}^2 = \frac{y_{Al}-0.5}{0.5}, \quad y_{Ni}^2 = 1-y_{Al}^2, \quad y_{Al}^1 \rightarrow 1, \quad y_{Ni}^1 \rightarrow 0;$$

при $y_{Al} < 0.5$

$$y_{Al}^2 \rightarrow 1, \quad y_{Ni}^2 \rightarrow 0, \quad y_{Al}^1 = \frac{y_{Al}}{0.5}, \quad y_{Ni}^1 = 1-y_{Al}^1.$$

Концентрационная зависимость свободной энергии Гиббса β -фазы имела такой вид:

$$\begin{aligned} G_m^\beta = & y_{Al}^1 y_{Al}^2 y_C^3 {}^0G_{Al:Al:C}^\beta + y_{Al}^1 y_{Al}^2 y_{Va}^3 {}^0G_{Al:Al:Va}^\beta + y_{Al}^1 y_{Ni}^2 y_C^3 {}^0G_{Al:Ni:C}^\beta + \\ & + y_{Al}^1 y_{Ni}^2 y_{Va}^3 {}^0G_{Al:Ni:Va}^\beta + y_{Ni}^1 y_{Al}^2 y_C^3 {}^0G_{Ni:Al:C}^\beta + y_{Ni}^1 y_{Al}^2 y_{Va}^3 {}^0G_{Ni:Al:Va}^\beta + \\ & + y_{Ni}^1 y_{Ni}^2 y_C^3 {}^0G_{Ni:Ni:C}^\beta + y_{Ni}^1 y_{Ni}^2 y_{Va}^3 {}^0G_{Ni:Ni:Va}^\beta + 0.5RT \left(y_{Al}^1 \ln y_{Al}^1 + y_{Ni}^1 \ln y_{Ni}^1 + \right. \\ & \left. + y_{Al}^2 \ln y_{Al}^2 + y_{Ni}^2 \ln y_{Ni}^2 \right) + 3RT \left(y_C^3 \ln y_C^3 + y_{Va}^3 \ln y_{Va}^3 \right) + \\ & + y_{Al}^1 y_{Ni}^1 y_{Al}^2 y_C^3 L_{Al,Ni:Al:C}^\beta + y_{Al}^1 y_{Ni}^1 y_{Al}^2 y_{Va}^3 L_{Al,Ni:Al:Va}^\beta + y_{Al}^1 y_{Ni}^1 y_{Ni}^2 y_C^3 L_{Al,Ni:Ni:C}^\beta + \\ & + y_{Al}^1 y_{Ni}^1 y_{Ni}^2 y_{Va}^3 L_{Al,Ni:Ni:Va}^\beta + y_{Al}^1 y_{Al}^2 y_{Ni}^2 y_C^3 L_{Al:Al,Ni:C}^\beta + y_{Al}^1 y_{Al}^2 y_{Ni}^2 y_{Va}^3 L_{Al:Al,Ni:Va}^\beta + \\ & + y_{Ni}^1 y_{Al}^2 y_{Ni}^2 y_C^3 L_{Ni:Al,Ni:C}^\beta + y_{Ni}^1 y_{Al}^2 y_{Ni}^2 y_{Va}^3 L_{Ni:Al,Ni:Va}^\beta + y_{Al}^1 y_{Al}^2 y_C^3 y_{Va}^3 L_{Al:Al:C, Va}^\beta + \\ & + y_{Al}^1 y_{Ni}^2 y_C^3 y_{Va}^3 L_{Al:Ni:C, Va}^\beta + y_{Ni}^1 y_{Al}^2 y_C^3 y_{Va}^3 L_{Ni:Al:C, Va}^\beta + y_{Ni}^1 y_{Ni}^2 y_C^3 y_{Va}^3 L_{Ni:Ni:C, Va}^\beta, \quad (5) \end{aligned}$$

где ${}^0G_{i:j,k}$ – энергия Гиббса гипотетического вещества со стехиометрией $i_{0.5}j_{0.5}k_{0.5}$. Параметры взаимодействия $L_{i,j,k,l}$ так же, как и для жидкой и γ -фаз, выражаются полиномами Редлиха–Кистера:

$$L_{i,j,k,l} = {}^0L_{i,j,k,l} + \left(y_i^1 - y_j^1 \right) L_{i,j,k,l}. \quad (6)$$

Аналогичный вид имеют концентрационные зависимости для $L_{i,k,j,l}$ и $L_{i:k,l,j}$.

Вследствие низкой взаимной растворимости кристаллические алюминий, графит, алмаз, карбид Al_4C_3 и интерметаллиды Ni_3Al , Ni_2Al_3 , $NiAl_3$ описаны как фазы постоянного состава.

Двойные карбиды в системе Al–Ni–C отсутствуют.

Высокие давления вызывают увеличение энергии Гиббса каждой фазы на величину $\int_0^P V_m^\Phi dp$, где V_m^Φ – мольный объем фазы со структурой Φ . Для рас-

четов, выполненных в настоящей работе, использована модель Мурнагана, предполагающая линейную зависимость модуля всестороннего сжатия от давления. Объемный коэффициент термического расширения фазы рассматривается как линейная функция температуры. Такое приближение было использовано в [11] для описания барической зависимости термодинамического потенциала Гиббса графита и алмаза, а в работе [12] – для никеля.

Мольный объем кристаллического алюминия ($9.99 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$), модуль всестороннего сжатия (72.6 GPa) и его производная по давлению (4.85) взяты из [13]. Обработка значений, опубликованных в [14], позволила определить температурную зависимость коэффициента термического расширения ГЦК-алюминия – $(59.6553 + 0.02961T) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Сведения об изменении объема алюминия при плавлении ($0.724 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$) и наклон кривой плавления ($dT/dp = 65 \text{ K/GPa}$) почерпнуты из [15]. Эти данные использованы для определения коэффициента термического расширения жидкого алюминия ($72 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Расчет выполнен в предположении о равенстве модулей всестороннего сжатия кристаллической и жидкой фаз.

Мольный объем карбида Al_4C_3 ($48.425 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$) принят на основании данных [8]. Значения коэффициента термического расширения и модуля сжатия Al_4C_3 в литературе не приводятся. Для карбидов B_4C и SiC коэффициент объемного термического расширения находится в пределах $(12-18) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в зависимости от температуры [14]. В связи с этим для настоящих расчетов, выполненных при высоких температурах, было принято значение $\alpha_{Al_4C_3} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Величина модуля сжатия $B_{Al_4C_3} = 142 \text{ GPa}$ использована на основании любезно предоставленных д-ром В.Л. Соложенко неопубликованных результатов измерений.

По данным о рентгеновской плотности, которые приведены в Powder Diffraction File, выпущенном международным центром дифракционных данных в 1997 г., рассчитаны значения объемов интерметаллидов, $\text{m}^3/\text{g-at}$: $V_{Ni_3Al} = 7.055 \cdot 10^{-6}$, $V_{NiAl_3} = 8.766 \cdot 10^{-6}$, $V_{Ni_2Al_3} = 8.277 \cdot 10^{-6}$, $V_{NiAl} = 7.25 \cdot 10^{-6}$. Значения коэффициентов сжимаемости и термического расширения для перечисленных интерметаллидов из-за отсутствия данных в расчет не вводились, что эквивалентно предположению о равенстве этих величин для кристаллической и жидкой фаз.

Объем жидкой фазы был рассчитан по формуле

$$V_m^L = x_{Al}V_{Al}^L + x_C V_C^L + x_{Ni}^L + \Delta V_{Al,C}^{mix} x_{Al} x_C + \Delta V_{Al,Ni}^{mix} x_{Al} x_{Ni} + \Delta V_{Ni,C}^{mix} x_{Ni} x_C, \quad (7)$$

в которой значения объемов смешения (в $m^3/g\text{-at}$) $\Delta V_{Al,C}^{mix} = -11 \cdot 10^{-6}$, $\Delta V_{Ni,C}^{mix} = -2.8 \cdot 10^{-6}$ взяты из работ [9,12], а значение $\Delta V_{Al,Ni}^{mix} = -4 \cdot 10^{-6}$ найдено с помощью решения обратной задачи на основе данных о фазовых равновесиях при высоких давлениях, экспериментально установленных в настоящей работе по методике, описанной в [9]. Для такого расчета использована следующая информация: при 6 GPa температура эвтектического равновесия $L \rightleftharpoons \gamma + Ni_3Al$ составляет 1650 К.

Основные результаты

Диаграмма состояния системы Al–Ni, рассчитанная при 0.1 МПа и 6 GPa, представлена на рис. 1. В целом топология диаграммы плавкости системы Al–Ni при высоких давлениях наследует топологию диаграммы при атмосферном давлении. Штриховыми линиями на рис. 1,б изображены ликвидусы интерметаллидов Ni_2Al_3 и $NiAl_3$. Эти фазы имеют молярные объемы, незначительно отстоящие от прямой линии, соединяющей молярные объемы никеля и алюминия, в то время как молярные объемы $NiAl$ и Ni_3Al характеризуются значительными отрицательными отклонениями от аддитивного поведения. Поскольку высокие давления дестабилизируют фазы с относительно большими молярными объемами, Ni_2Al_3 и $NiAl_3$ утрачивают стабильные равновесия с жидкостью.

На рис. 2 показана проекция поверхности ликвидус диаграммы состояния тройной системы Al–Ni–C при давлении 6 GPa, а на рис. 3 – схема неинвариантных реакций этой системы. Штриховыми линиями на рис. 2 изображена проекция поверхности ликвидус при атмосферном давлении [10]. В сечении C (50 at.% Ni, 50 at.% Al) располагается максимум на монвариантной линии, соединяющей две точки неинвариантных перитектических равновесий:

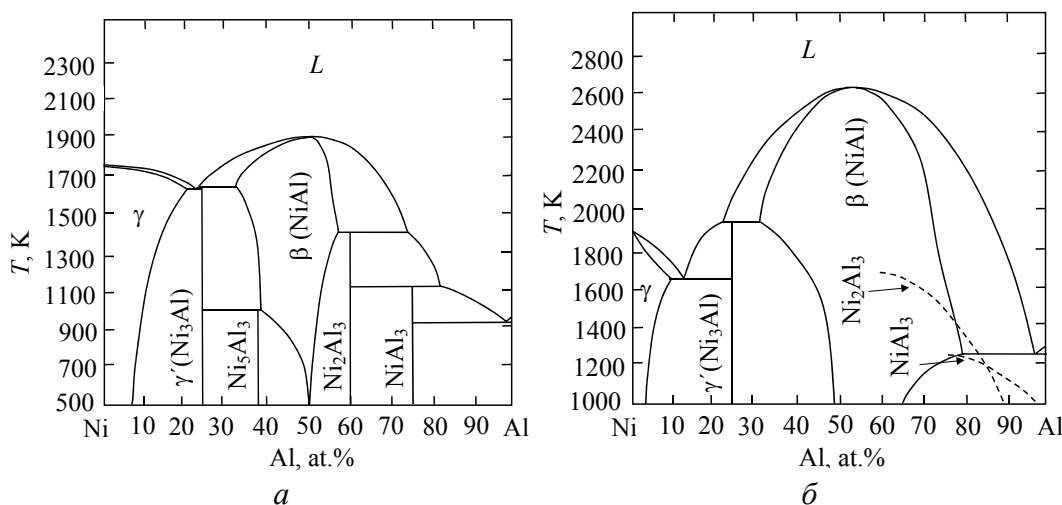


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы Al–Ni при 0.1 МПа [10] (а) и 6 GPa (б)

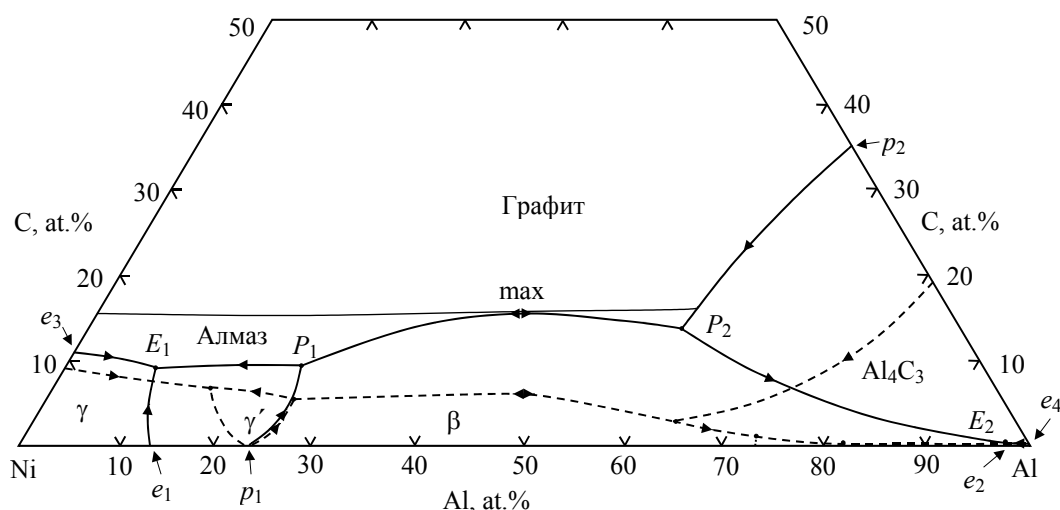


Рис. 2. Проекция поверхности ликвидус диаграммы состояния системы Al-Ni-C при 0.1 МПа [10] (- - -) и 6 GPa (—)

Ni-C	Ni-NiAl	Ni-NiAl-C	NiAl-C	NiAl-Al-C	NiAl-Al	Al-C
						2470 p_2 $L + C \rightleftharpoons Al_4C_3$
			2000 max $L \rightleftharpoons \beta + C$			
	1920 p_1 $L + \beta \rightleftharpoons \gamma'$			1900 P_2 $L + Al_4C_3 \rightleftharpoons \beta + C$		
		1900 P_1 $L + \beta \rightleftharpoons \gamma' + C$				
	1660 e_1 $L \rightleftharpoons \gamma + \gamma'$				1248 e_2 $L \rightleftharpoons \beta + Al$	
1620 e_3 $L \rightleftharpoons \gamma + C$						1250 e_4 $L \rightleftharpoons Al_4C_3 + Al$
		1430 E_1 $L \rightleftharpoons \gamma + \gamma' + C$		1245 E_2 $L \rightleftharpoons \beta + Al_4C_3 + Al$		

Рис. 3. Схема невариантных реакций в системе Al-Ni-C при 6 GPa

P_1 ($L + \beta \rightleftharpoons \gamma' + C$, 1900 K) и P_2 ($L + Al_4C_3 \rightleftharpoons \beta + C$, 1900 K). Система Al-Ni-C при 6 GPa характеризуется наличием еще двух невариантных эвтектических равновесий: E_1 ($L \rightleftharpoons \gamma + \gamma' + C$, 1430 K) и E_2 ($L \rightleftharpoons \beta + Al_4C_3 + Al$, 1245 K). Область стабильного равновесия алмаза с расплавом, обеспечивающая необходимые условия для кристаллизации алмаза из раствора в расплаве, при давлении 6 GPa простирается от двойной системы Ni-C до моновариантной линии $L + C \rightleftharpoons Al_4C_3$. Минимальная температура кристаллизации алмаза при 6 GPa обеспечивается в сечении C (10 at.% Al, 90 at.% Ni), проходящем через точку тройной эвтектики $L \rightleftharpoons \gamma + \gamma' + C$ (1430 K).

Из-за значительных отрицательных отклонений объемов интерметаллидов NiAl и Ni₃Al от закона Вегарда высокие давления вызывают расширение области их первичной кристаллизации в большей мере, чем области образования карбида Al₄C₃. Относительно невысокая температура углесодержащей тройной эвтектики E₁ ($L \rightleftharpoons \gamma + \gamma' + C$) – 1430 К при 6 GPa – предоставляет возможность обеспечить «мягкие» термодинамические условия для кристаллизации алмаза из раствора в расплаве системы Al–Ni–C в случае использования в качестве растворителя сплава, содержащего 90 at.% Ni и 10 at.% Al. С увеличением концентрации алюминия вдоль моновариантной линии $L \rightleftharpoons \gamma' + C$ наблюдается резкое повышение температуры (от 1430 до 1900 К) и соответствующий рост минимальной температуры получения алмаза.

Выводы

Таким образом, в настоящей работе выполнен термодинамический расчет диаграммы плавкости системы Al–Ni–C при 6 GPa и установлено, что диаграмма в целом сохраняет топологию, характерную для атмосферного давления. Наложение давлений вызывает расширение областей первичной кристаллизации интерметаллидов и появление области стабильного равновесия расплава с алмазом. Введение в состав растворителя для синтеза алмаза более 40 at.% алюминия нецелесообразно, поскольку при таких концентрациях происходит существенное увеличение минимальной температуры синтеза алмаза, «выклинивание» области его первичной кристаллизации, которая при 60 at.% Al сменяется областью кристаллизации карбида Al₃C₃. Кроме того, высокие давления дестабилизируют интерметаллиды Ni₂Al₃ и NiAl₃. Имея относительно большие мольные объемы, они утрачивают стабильные равновесия с жидкостью.

1. В.И. Костиков, Н.Н. Шипков, Я.А. Калашиников и др., Графитизация и алмазообразование, Металлургия, Москва (1991).
2. Г.Н. Безруков, В.П. Бутузов, М.Н. Самойлович, Синтетический алмаз, Недра, Москва (1976).
3. A. Shulzhenko, A. Getman, Pat. 128463 Great Britain, IC C 01 B 31/06 (1972).
4. H.M. Strong, R.E. Hanneman, J. Chem. Phys. **46**, 3668 (1967).
5. Т.П. Ершова, Д.С. Каменецкая, Л.П. Ильина, Изв. АН СССР, Металлы № 4, 201 (1981).
6. G. Muncke, in: The properties of diamond, J.F. Field (ed.), Academ. Press, London (1979), p. 473–497.
7. М. Хансен, К. Андерко, Структура двойных сплавов, Металлургиздат, Москва (1962).
8. J.C. Shuster, J. Phase Equilibria **12**, 546 (1991).
9. В.З. Туркевич, О.Г. Кулик, А.Г. Гаран, И.А. Петруша, А.Н. Луценко, А.Н. Ващенко, Сверхтв. материалы № 4, 29 (2004).

10. H. Ohtani, M. Yamano, M. Hasebe, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **28**, 177 (2004).
11. P. Gustafson, Carbon **24**, 169 (1986).
12. В.З. Туркевич, ФТВД **5**, № 1, 11 (1995).
13. J. Numa, K. Suito, J. Phys.: Condensed Matter **8**, 67 (1996).
14. Таблицы физических величин. Справочник, И.К. Кикоин (ред.), Атомиздат, Москва (1976).
15. В.Ю. Тонков, Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник, Металлургия, Москва (1988).

V.Z. Turkevich, A.G. Garan

THERMODYNAMIC CALCULATION OF PHASE DIAGRAM FOR THE Al–Ni–C SYSTEM AT A PRESSURE OF 6 GPa

Melting diagram of the Al–Ni–C system at a pressure of 6 GPa has been calculated in the frame of phenomenological thermodynamics models. The experimental results have been used to define the unknown parameters in models of the phases that compete at high pressures. It has been found that at a pressure of 6 GPa the Al–Ni–C system melting diagram has generally the same topology as at ambient pressure. Minimum temperature of diamond crystallization at 6 GPa is 1430 K. These p, T -parameters of the crystallization process can be realized in the section C (10 at.% Al, 90 at.% Ni) which passes through the point of $L \leftrightarrow \gamma + \gamma' + C$ eutectic.

Fig. 1. Melting diagram of the Al–Ni system at 0.1 MPa [10] (*a*) and 6 GPa (*b*)

Fig. 2. Liquidus surface projection of the Al–Ni–C system at 0.1 MPa [10] (---) and 6 GPa (—)

Fig. 3. Scheme of invariant reactions in the Al–Ni–C system at 6 GPa