

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»

Институт фундаментального образования  
Кафедра физики

На правах рукописи

**Синицин Николай Иванович**

**Микрогетерогенность и условия кристаллизации расплавов Fe-Mn-C**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация  
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Чикова Ольга Анатольевна

Екатеринбург – 2021

## Оглавление

Введение .....	3
<b>1 Литературный обзор .....</b>	<b>12</b>
1.1 Концепция микрогетерогенности как подход к изучению структурных переходов в многокомпонентных металлических расплавах .....	12
1.2 Структурный переход «микрогетерогенный расплав – гомогенный раствор» как условие кристаллизации металла .....	22
1.3 Термодинамические и кинетические характеристики сплавов системы Fe-Mn-C как объекта исследования и постановка задач исследования .....	28
<b>2 Методы экспериментальных исследований .....</b>	<b>37</b>
2.1 Методы измерения физических свойств сплавов Fe-Mn-C в жидком состоянии.....	37
2.1.1 Метод измерения кинематической вязкости (метод Швидковского).....	37
2.1.2 Метод измерения удельного электросопротивления (метод Регеля).....	41
2.1.3 Метод измерения коэффициента поверхностного натяжения (метод «большой капли»).....	45
2.2 Методы металлографического изучения сплавов Fe-Mn-C.....	49
2.2.1 Методы изучения микроструктуры и кристаллического строения.....	49
2.2.2 Метод измерения механических свойств (твердости, модуля Юнга) в субмикрообъемах (наноиндентирование) .....	54
Выводы по главе 2.....	56
<b>3 Результаты экспериментального изучения физических свойств расплавов Fe-Mn и их анализ .....</b>	<b>57</b>
3.1 Кинематическая вязкость .....	57
3.2 Удельное электросопротивление .....	65
3.3 Коэффициент поверхностного натяжения .....	71
Выводы по главе 3.....	76
<b>4 Результаты экспериментального изучения физических свойств и условий кристаллизации расплавов Fe-Mn-C.....</b>	<b>79</b>
4.1 Кинематическая вязкость .....	79
4.2 Удельное электросопротивление .....	85
4.3 Коэффициент поверхностного натяжения .....	91
4.4 Термодинамическая устойчивость микрогетерогенных состояний в расплавах Fe-Mn-C.....	98
4.5 Влияние разрушения микрогетерогенности расплава Fe-Mn-C на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства в субмикрообъемах закристаллизованных образцов .....	104

<b>Выводы по главе 4.....</b>	<b>113</b>
<b>5 Результаты экспериментального изучения физических свойств и условий кристаллизации жидкой стали Гадфильда .....</b>	<b>116</b>
<b>5.1 Кинематическая вязкость, удельное электросопротивление, поверхностное натяжение жидкой стали Гадфильда.....</b>	<b>116</b>
<b>5.2 Влияние разрушения микрогетерогенности жидкой стали Гадфильда на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства в субмикрообъемах литого металла.....</b>	<b>120</b>
<b>Выводы по главе 5.....</b>	<b>127</b>
<b>Заключение .....</b>	<b>130</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>134</b>

## Введение

### Актуальность и степень разработанности темы исследования

Сплавы Fe-Mn-C нашли широкое применение в промышленности в качестве конструкционных материалов с высокой прочностью. Однако, практически все исследования, направленные на повышение прочностных свойств сплавов Fe-Mn-C, сводятся к температурному воздействию на закристаллизованный металл. Актуально изучение физических свойств сплавов Fe-Mn-C в жидком состоянии и анализ их результатов на основе представлений физической химии о структурном переходе «жидкость-жидкость» в расплавах.

Представления современной химической термодинамики и кинетики о структурном переходе «жидкость-жидкость» (Liquid-liquid structure transition, LLT) в расплавах нашли свое воплощение в концепции микрогетерогенного состояния жидких многокомпонентных сплавов, сформулированной и развиваемой П.С. Попелем. Под микрогетерогенным состоянием химически неоднородного расплава понимается наличие в нем дисперсных частиц, обогащенных одним из компонентов, которые взвешены в окружающей среде иного состава и отделены от нее межфазной поверхностью. Микрогетерогенное состояние разрушается в результате энергетического воздействия на расплав, например, нагрева до определенного для каждого состава температуры. После необратимого разрушения микрогетерогенного состояния расплав переходит в состояние истинного раствора, изменяются условия его кристаллизации, что отражается в микроструктуре, кристаллическом строении и механических свойствах закристаллизованного металла. Концепция микрогетерогенного состояния жидких многокомпонентных сплавов экспериментально обоснована. П.С. Попелем, U.Dahlborg, M.Calvo-Dahlborg методом малоуглового рассеяния нейтронов в расплавах эвтектик Pb-Sn, Al-Si обнаружены области, обогащенные одним из элементов, отделенные от остальной части жидкого сплава переходным слоем.

Идентифицированы два семейства частиц: малые частицы размером 10-40 Å и крупные частицы с размером до 90 Å; при повышении температуры частицы растворяются и рекомбинируют в более мелкие.

Применение структурного перехода «жидкость-жидкость» (LLT) в качестве стратегии создания материалов с заранее заданными свойствами доказало свою практичность и эффективность. R. Kurita, H. Tanaka приводят экспериментальные доказательства связи между кристаллизацией и LLT для молекулярной жидкости – трифенилфосфита. Обнаружено, что частота зародышеобразования кристаллов резко увеличивается при кратковременном нагреве, но выше температуры LLT, что вызвано снижением межфазной энергии кристалл-жидкость из-за флуктуаций параметра порядка подобных критическим. R. Kurita, H. Tanaka делают вывод о том, что с помощью LLT можно не только контролировать частоту зародышеобразования кристаллов, но и управлять структурой кристаллитов, которая определяет механические и термические свойства материала. В пользу гипотезы о возможности LLT в расплавах Fe-Mn-C свидетельствует значительное отклонение системы от идеальности: энтальпия жидкого сплава Fe-Mn-C отрицательна и снижается с увеличением содержания Mn и C. Оценка термодинамических свойств расплавов Fe-Mn-C показала наличие сильного межчастичного взаимодействия, которое приводит к ближнему упорядочению. Растворимость углерода увеличивается с увеличением содержания Mn, на основании чего можно полагать, что в расплавах Fe-Mn-C весь углерод будет либо растворен в Fe, либо связан соединениями с Mn. Исследования закономерностей формирования микроструктуры сплавов Fe-Mn-C показало, что введение углерода в расплав Fe-Mn приводит к увеличению поперечного размера первичных ветвей дендритов аустенита за счет повышения межфазной энергии на фронте кристаллизации. Можно полагать, что разрушение микрогетерогенного состояния при последующем охлаждении и кристаллизации будет приводить к снижению межфазной энергии на фронте кристаллизации, вследствие разрушения дисперсных частиц и переходом

расплава в состояние истинного раствора, и в конечном итоге, существенно изменяет микроструктуру и кристаллическое строение сплава Fe-Mn-C.

Концепция микрогетерогенности жидких многокомпонентных сплавов согласуется с представлениями о способе температурной обработки расплава (Melt Superheating Treatment, MST) как способе повышения механических свойств отливок. Подробно исследовано влияние MST на микроструктуру и механические свойства закристаллизованного металла. Исследовано влияние MST на морфологию границы раздела твердое/жидкое (S/L) при затвердевании и установлено, что обработка расплава перегревом увеличивает стабильность поверхности раздела S/L и оказывает существенное влияние на характеристики затвердевания. М. Sabzi было исследовано влияние MST расплава Fe-12мас.%Mn-1мас.%C на микроструктуру слитка. Установлено, что MST расплава Fe-12мас.%Mn-1мас.%C при последующем охлаждении и кристаллизации приводит к увеличению зерен аустенита (твердого раствора углерода в железе) и к уменьшению количества выпадающих карбидов, что объясняется уменьшением количества центров кристаллизации при повышении температуры.

Систематическое изучение микрогетерогенности и условий кристаллизации расплавов на основе алюминия, меди и железа с различным типом диаграмм состояния ведется О.А. Чиковой с 1987 года. Измеряются физические свойства расплавов – вязкость, электросопротивление и поверхностное натяжение – в максимально широком диапазоне температур. Выявление аномалий температурных зависимостей физических свойств расплавов позволяет определить значения температур, перегрев расплава (MST) свыше которых приводит к разрушению микрогетерогенности, т.е. LLT в расплаве. Анализ условий кристаллизации заключается в установлении влияния разрушения микрогетерогенности на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства закристаллизованного металла в субмикрообъемах.

Данная работа посвящена изучению физических свойств расплавов Fe-(4,0-25,0)мас.%Mn-(0,0-2,2)мас.%C – вязкости, электросопротивления и поверхностного натяжения – в максимально широком диапазоне температур. Выявление аномалий температурных зависимостей физических свойств расплавов позволило определить значения температур, перегрев расплава (MST) свыше которых приводит к разрушению микрогетерогенности, т.е. LLT в расплаве. Анализ условий кристаллизации подразумевал установление влияния LLT в расплаве Fe-Mn-C на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства твердого металла в субмикрообъемах.

**Цель работы:** изучение физических свойств и условий кристаллизации расплавов Fe-Mn-C на основе представлений химической термодинамики и кинетики о микрогетерогенности. Для достижения цели в работе были поставлены и решены следующие **задачи:**

1. Изучить температурные зависимости физических свойств (кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения) расплавов Fe-Mn-C с целью определения значения температур, перегрев расплава (MST) свыше которых приводит к разрушению микрогетерогенности, т.е. LLT в расплаве;

2. Установить закономерности влияния LLT в расплаве Fe-Mn-C на условия кристаллизации, что отражается в изменении микроструктуры, кристаллического строения, механических свойств в субмикрообъемах твердого металла;

3. Провести оценку параметров микрогетерогенной структуры расплавов Fe-Mn-C в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций о вязкости дисперсных систем;

4. Разработать модель структурного перехода «гетерогенная система – однородный раствор» для априорного определения значений температур, перегрев расплава (MST) свыше которых приводит к разрушению микрогетерогенности, т.е. LLT в расплаве.

5. Оценить термодинамическую устойчивость микрогетерогенных состояний в расплавах Fe-Mn-C при температурах близких к ликвидусу в рамках представлений химической термодинамики.

**Научная новизна работы:**

1. Получены оригинальные экспериментальные данные о физических свойствах расплавов Fe-(5-25)мас.%Mn-(0-2)мас.%C (кинематическая вязкость, удельное электросопротивление, поверхностное натяжение) в максимально широком интервале температур.

2. Впервые определены значения температур, перегрев расплавов Fe-(5-25)мас.%Mn-(0-2)мас.%C свыше которых (MST) приводит к разрушению микрогетерогенности, т.е. LLT в расплаве.

3. Разработана концептуальная модель структурного перехода «гетерогенная система – однородный раствор» для априорного определения значения температур, перегрев расплава Fe-Mn-C (MST) свыше которых приводит к разрушению микрогетерогенности, т.е. LLT в расплаве.

**Теоретическая значимость** данной работы:

1. Использование представлений теории абсолютных скоростей реакций о вязкости дисперсных систем позволяет оценить параметры микрогетерогенной структуры расплавов Fe-Mn-C.

2. Применение концептуальной модели структурного перехода «гетерогенная система – однородный раствор» позволяет априорно определить значения температур, перегрев расплавов Fe-Mn-C свыше которых приводит к разрушению микрогетерогенности.

3. Показана термодинамическая устойчивость микрогетерогенных состояний в расплавах Fe-Mn-C при температурах близких к ликвидусу.

**Практическая значимость** данной работы:

1. Предложен оригинальный способ перегрева расплавов Fe-(5-25)мас.%Mn-(0-2)мас.%C (MST), который может быть полезен для повышения качества марганцовистых сталей.



2. Получены актуальные для практики металлургического производства опытные данные о физических свойствах – кинематической вязкости, поверхностном натяжении и удельном электросопротивлении – расплавов Fe-(5-25)мас.%Mn-(0-2)мас.%C.

3. Способ перегрева расплава (MST) для его подготовки к литью и кристаллизации апробирован на жидкой стали Гадфильда (стали марки 110Г13Л).

### **Методология и методы научных исследований.**

Измерялись физические свойства сплавов Fe-Mn-C в жидком состоянии (кинематическая вязкость, удельное электросопротивление, коэффициент поверхностного натяжения) и определялись значения температур, перегрев свыше которых (MST) приводит к разрушению микрогетерогенности, т.е. LLT в расплаве. Измерение физических свойств расплавов проведено методом Швидковского, методом Регеля, методом большой капли на оригинальных экспериментальных установках «Исследовательского центра физики металлических жидкостей» ИНМТ УрФУ.

Изучение влияния разрушения микрогетерогенности (LLT в расплаве) на условия кристаллизации проводилось традиционными методами сравнительного металлографического анализа микроструктуры, кристаллического строения, механических свойств в субмикрообъемах твердого металла на оборудовании ЦКП ИЕНМ УрФУ «Современные нанотехнологии» (использовался сканирующий электронный микроскоп CarlZeiss AURIGA CrossBeam, наноиндентер NanoScan-4D).

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты измерения физических свойств – кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения – расплавов Fe-(4,0–25,0)мас.% Mn-(0,0–2,2) мас.% и жидкой стали Гадфильда.

2. Определенные значения температур, перегрев расплава (MST) свыше которых приводит к разрушению микрогетерогенности, т.е. LLT в расплаве,

для расплавов Fe-(4,0–25,0)мас.%Mn-(0,0–2,2) мас.% С и жидкой стали Гадфильда.

3. Закономерности влияния LLT в расплаве Fe-Mn-C на условия кристаллизации, что отражается в изменении микроструктуры, кристаллического строения, механических свойств в субмикрообъемах твердого металла.

4. Модель структурного перехода «гетерогенная система – однородный раствор» на базе представлений теории явлений переноса в неоднородных средах для априорного определения значения температур, перегрев расплава (MST) свыше которых приводит к разрушению микрогетерогенности, т.е. к LLT в расплаве.

5. Обоснование возможности существования термодинамически устойчивых микрогетерогенных состояний в расплавах Fe-Mn-C при температурах близких к ликвидусу в рамках представлений химической термодинамики.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена применением современных методов исследования и воспроизводимостью результатов. Изучение микроструктуры, кристаллического строения, магнитной структуры и механических свойств в субмикрообъемах осуществлялся на современном сертифицированном оборудовании в ЦКП ИЕНМ УрФУ «Современные нанотехнологии». Измерение кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения осуществлялось на оригинальном запатентованном оборудовании «Исследовательского центра физики металлических жидкостей» ИНМТ УрФУ.

#### **Апробация результатов**

Основные результаты работы представлены на 9 всероссийских и международных научных конференциях: «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ» (Екатеринбург, 2018 г.), VI Международная молодежная научная конференция. «Физика. Технологии.

Инновации. ФТИ-2019» (Екатеринбург, 2019 г.), «Кристаллизация: Компьютерные модели, эксперимент, технологии. КРИС-2019» (Ижевск, 2019 г.), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.), 3-я международная конференция «Scanning Probe Microscopy. SPM-2019» (Екатеринбург, 2019 г.), Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов», имени академика А.М. Самарина (Москва, 2019 г.), IV Международная школа для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов» (Екатеринбург, 2019 г.), VII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020» (Екатеринбург, 2020 г.), «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2020 г.).

#### **Личный вклад автора**

Анализ литературных данных, проведение экспериментов, анализ полученных результатов и их интерпретации, подготовка научных публикаций.

#### **Публикации**

Основное содержание диссертационного исследования изложено в 9 статьях в журналах, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science; 9 тезисах международных и всероссийских конференций.

#### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 5-и глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 147 страниц, 9 таблиц, 39 рисунков и список литературы из 161 наименований.

#### **Благодарность**

Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., проф. О.А. Чиковой за научное руководство и неоценимую помощь в проведении исследований и подготовке работы; коллективу «Исследовательского центра физики металлических жидкостей»

ИНМТ УрФУ, в частности, директору центра д.т.н., проф. В.С. Цепелеву и с.н.с. В.В. Вьюхину за постоянное внимание и помощь в работе; сотрудникам ЦКП ИЕНМ УрФУ «Современные нанотехнологии», к.ф.-м.н., с.н.с. Д.С. Чезганову, к.х.н., м.н.с. А.В. Абрамову, лаборанту В.В. Южакову.

\*\*\*\*\*

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90198.

# 1 Литературный обзор

В данной главе приведен анализ современных представлений физической химии о микрогетерогенном состоянии металлических расплавов. Изучение физических свойств сплавов в жидком состоянии и анализ их результатов на основе представлений химической термодинамики и кинетики позволяет научно обосновать подготовку расплава к литью и кристаллизации для обеспечения качества литых изделий. Ключевым фактором для внедрения этого способа подготовки расплава является информация о структурных переходах в надликвидусной части (область «жидкость») диаграммы состояния (Liquid–liquid structure transition, LLT), что отражено в концепции микрогетерогенности жидких многокомпонентных сплавов. Концепция микрогетерогенности жидких многокомпонентных сплавов согласуется с представлениями о способе температурной обработки расплава (Melt Superheating Treatment, MST) как способе улучшения качества отливок. Сформулирована цель работы: изучение физических свойств и условий кристаллизации расплавов Fe-Mn-C на основе представлений химической термодинамики и кинетики о микрогетерогенности и дана характеристика объекта исследования.

## 1.1 Концепция микрогетерогенности как подход к изучению структурных переходов в многокомпонентных металлических расплавах

Представления о микронеоднородном состоянии металлических расплавов как растворов с отсутствием полного перемешивания компонентов на атомном уровне сформировались в 30-40-х годах прошлого столетия [1, 2]. В результате многочисленных дифракционных исследований установлено, что в металлических расплавах наблюдается микронеоднородная структура в виде микрообластей с различным ближним порядком [3–5]. Для двухкомпонентных систем, имеющих диаграммы состояния эвтектического типа, считалось, что реализуется квазиэвтектическая структура. Для жидких

сплавов состава твердого раствора микронеоднородная структура проявляется в микрообластях с координацией атомов, подобной исходной кристаллической упаковке.

Наиболее полно изучено микронеоднородное строение расплавов эвтектического и монотектического типа. Изначально интерес к этим системам был обусловлен стремлением понять природу эвтектического и монотектического превращения, как следствия структурного состояния расплава перед кристаллизацией. Касательно микронеоднородного строения эвтектических сплавов Bi-Pb, Bi-Sn, Sn-Pb, Sn-Zn на основании данных рентгенографического исследования В.И. Даниловым был сделан вывод, что действие сил, обуславливающих определенную координацию атомов в эвтектических сплавах в твердом состоянии, может приводить к отклонениям от полного перемешивания компонентов на молекулярном уровне и в жидких эвтектиках [6]. Этим объясняли существование в жидких эвтектических сплавах областей, обладающих структурой чистых компонентов. Анализы результатов исследования жидких эвтектик методами рентгеноструктурного анализа, электронографии и нейтронографии послужили основанием представлений об их микрорасслоении. Например, в результате рентгенографического исследования эвтектических расплавов Bi-Pb и Pb-Sn, выполненных В.И. Даниловым и И.В. Радченко было установлено, что кривые рассеяния расплавов аддитивно складываются из кривых рассеяния компонентов [6]. На основании этого было выдвинуто предположение об отсутствии полного перемешивания разносортных атомов эвтектического расплава вблизи температуры ликвидус.

Следующим этапом изучения микронеоднородного строения жидких эвтектик стали опыты А.А. Вертмана, А.М. Самарина, и К.П. Бунина по центрифугированию расплавов [7–9]. В опытах с жидким сплавом Bi-Sn было установлено, что при центрифугировании расплава с ускорением 2000g в сплаве происходит заметная седиментация, что также послужило подтверждением микронеоднородного строения эвтектических расплавов.

Это явление К.П. Бунин связывал с флуктуациями концентраций в растворах. На основании полученных данных седиментационного эксперимента удалось оценить размеры микрогруппировок углерода в жидком чугуна, которые составляли не менее  $10^3$  атомов углерода. Проведенные позднее А.А. Вертманом, А.М. Самариним и А.М. Якобсоном опыты по центрифугированию жидкого чугуна показали, что радиус группировок атомов углерода близок к 10 нм [10]. Тот факт, что появление в однородных эвтектических расплавах упорядоченных областей в результате флуктуационных явлений, имеет малую вероятность отмечен в работе [11]. Опровержение флуктуационной природы микронеоднородностей получено в результате нейтронографического и рентгеноструктурного исследования расплавов, компоненты которых взаимодействуют эвтектически: обнаружено очень слабое изменение микронеоднородностей флуктуационной природы от температуры [12,13]. Таким образом, можно утверждать, что микронеоднородности химического состава в жидких эвтектиках не носят флуктуационный характер.

На сегодняшний день теории и модели микронеоднородного строения металлических расплавов можно разделить на три группы: квазихимические; кластерные и коллоидные.

Квазихимическая теория микронеоднородного строения металлических расплавов основана на предположении о различной вероятности появления атомов разных сортов в одном из двух соседних положений. Влияние остальной части раствора на вероятность заполнения выбранной пары положений определяется параметром  $\epsilon$ , который зависит от химического состава сплава и энергии взаимодействия разноразных атомов. Отсюда появляется возможность образования микрогруппировок атомов со структурой, отличной от структуры чистых компонентов при определенной ориентации атомов растворителя, т.е. квазисоединений [14]. Основные положения квазихимической модели микронеоднородного строения расплава: мольные доли несвязанных атомов уменьшаются с уменьшением его

концентрации в расплаве; мольные доли всех квазисоединений имеют максимум при составе, соответствующем его стехиометрии. Квазихимическая модель хорошо описывает экспериментальные данные о вязкости расплавов с преимущественным взаимодействием между разноразновыми атомами.

Кластерная теория микронеоднородного строения металлических расплавов основана на представлении о кластере. Кластер понимается как микрогруппировка атомов, в которой сохраняется определенный ближний порядок в их взаимном расположении, объединяемая общим колебательным движением. Беспорядок в расположении атомов обусловлен движением активированных атомов, тепловыми колебаниями и диффузионными смещениями кластеров. Нагрев твердого тела до температуры плавления приводит к разделению его кристаллической решетки на совокупность кластеров, разделенных межкластерными разрывами. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению размера кластера с одновременным увеличением количества кластеров в единице объема. Характерной чертой кластера является отсутствие четких границ, поскольку степень упорядоченности непрерывно понижается от центра группировки к ее периферии [15,16].

Согласно основным представлениям коллоидной модели микронеоднородного строения расплавов представляют в виде дисперсных частиц размера порядка  $\sim 1-10$  нм, распределенных в дисперсионной среде и отделенных от нее четкой межфазной границей [17]. В таком случае с точки зрения физической химии расплав представляет собой микрогетерогенную систему. Иногда в том же смысле используется термин микрорасслоенное или коллоидное состояние. Представления о коллоидном строении эвтектических расплавов впервые сформулированы в работах Ю.А. Клячко [18]. Коллоидные частицы, по мнению Ю.А. Клячко, представляют собой долгоживущие образования, возникновение которых обусловлено преобладающим взаимодействием одноименных атомов. Действительно, большинство эвтектических систем характеризуются положительными энтальпиями



смешения, что служит свидетельством обособления одноименных атомов. Следует отметить, что энтальпия смешения большинства металлических расплавов ( $\Delta H$ ) значительно меньше величины порога макрорасслоения ( $2kT$ ), что не может оправдать такую сегрегацию. Более того, многие эвтектические расплавы обладают отрицательными энтальпиями смешения  $\Delta H < 0$ , и для них получены убедительные опытные свидетельства микронеоднородного строения.

В работах А.А. Вертмана и А.М. Самарина коллоидная микронеоднородность (микрөгетерогенность) расплава связывается с присутствием неравновесной дисперсной фазы, постепенно растворяющейся в дисперсионной среде [19]. Такая динамическая (флуктуационная) микронеоднородность обладает наследственной структурой ближнего порядка твердых эвтектических фаз, ее время жизни соизмеримо со временем релаксации в расположении атомов. Коллоидная микронеоднородность согласно представлениям А.А. Вертмана и А.М. Самарина реализуется лишь в предельном случае растворов с сильным ковалентным взаимодействием атомов одного из компонентов, в других эвтектических системах микронеоднородность носит флуктуационную природу. Исследование микронеоднородного (коллоидного) состояния жидких чугунов привело А.А. Вертмана и А.М. Самарина к выводу о неравновесности такого состояния, что объясняло ветвление температурных зависимостей их физических свойств, полученных в режимах нагрева и последующего охлаждения расплава [20]. Расплав железо-углерод рассматривался как неравновесная система с особой временной коллоидной неоднородностью, в которой весь углерод находится в виде дисперсных частиц графита [21]. В дальнейшем представления о микрөгетерогенном состоянии расплавов железо-углерод развивались как временном, неравновесном состоянии, постепенно переходящем в равновесное состояние истинного раствора [22].

В.М. Залкин понимал эвтектические сплавы в жидком состоянии как термодинамически устойчивое двухфазное состояние (микроэмульсии),

обусловленное замедленным растворением одного из компонентов, и постепенно переходящее в состояние истинного (гомогенного) раствора, то есть как лиофильные двухфазные системы [23]. Переход из состояния микроэмульсии при этом носит обратимый характер: при охлаждении истинного раствора исходная микрогетерогенность восстанавливается. Существование устойчивой двухфазной области вызывало возражения А.А. Вертмана в связи с нарушением правила фаз в эвтектической точке [19]. Однако на несостоятельность этого утверждения указывал еще Я.И. Френкель [24]. В случае если происходит диспергирование одной из фаз до коллоидного масштаба, появляется дополнительная степень свободы – давление внутри дисперсных частиц или их радиус [25]. Касательно строения расплава системы железо-углерод, В.М. Залкиным предполагается ограниченная растворимость углерода в жидком железе, не превышающая 6,5-8,5 ат. % [23]. При более высокой концентрации углерода в расплаве самопроизвольно образуются обогащенные углеродом упорядоченные группировки разноразных атомов, близкие по строению к цементиту и являющиеся отдельными фазами. Образование дисперсных частиц цементита в жидких сплавах в этом интервале температур происходит при плавлении сплавов как с цементитом, так и с графитом в исходной структуре, а также при растворении графита в жидком железе. Увеличение содержания углерода в расплаве до более, чем 12,4-14,2 ат. %, приводит к появлению субмикрोगруппировок атомов углерода, упорядоченных по типу графита [21].

Изучение физико-химической природы микрогетерогенности и условий кристаллизации металлических расплавов с различным типом диаграмм состояния активно ведется П.С. Попелем. Первоначально концепция микрогетерогенного строения жидких металлических растворов была сформулирована П.С. Попелем для эвтектических и монотектических расплавов [26]. Основываясь на результатах экспериментального и теоретического изучения закономерностей существования микрогетерогенности эвтектических и монотектических расплавов, П.С.

Попелем была сформулирована гипотеза о метастабильности микрогетерогенного состояния расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой. Вопрос метастабильности микрогетерогенного состояния вызвал горячую дискуссию между В.М. Залкиным, который отвергал существование такого состояния микрогетерогенного расплава, и П.С. Попелем на страницах научных журналов (Журнал физической химии и Расплавы) [27–29].

Для обоснования данной гипотезы П.С. Попель с сотрудниками проанализировали устойчивость дисперсной частицы в окружающем расплаве в рамках градиентного приближения термодинамики неоднородных систем [30]. Использовано разложение свободной энергии по степеням градиента концентрации  $\nabla x$ , разработанное для бинарных растворов Д. Каном и Д. Хиллиардом:

$$F = n \int_{(V)} [f_0(x) + \gamma(\nabla x)^2] dV, \quad (1)$$

где  $f_0(r)$  - свободная энергия, приходящаяся на один атом однородного раствора состава  $x(\vec{r})$ ;  $\gamma$  - положительный коэффициент,  $n$  - число атомов в единице объема. Равновесие сферической капли с концентрацией одного из компонентов бинарного раствора  $x_1$  с окружающим расплавом состава  $x_2$  возможно, при существовании неоднородного профиля концентрации, минимизирующего функционал (1). Такая минимизация для растворов неограниченной смешиваемостью компонентов обнаружила наличие побочного минимума на зависимости комплекса  $F/(4\pi nkT) - S$  от толщины переходного слоя [31].

Впервые прямое свидетельство существования и необратимого разрушения микрогетерогенности при нагреве расплавов Al-Si эвтектического и заэвтектического состава до определенных для каждого состава температур было получено в результате экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов; удалось идентифицировать два семейства частиц: малые частицы размером 10-40 Å и крупные частицы с размером до 90 Å [5]. Исследование

расплавов Pb-Sn, Al-Si и Al-Cu методом малоуглового рассеяния нейтронов, проведенное П.С. Попелем, показало наличие в расплаве областей, обогащенных одним из элементов, отделенных от остальной части жидкого сплава переходным слоем, что служит подтверждением микрогетерогенного состояния расплавов [32]. В результате повышения температуры такие области растворяются и рекомбинируют в более мелкие.

Л.А. Жукова и О.П. Аксенова рассматривали жидкий эвтектический сплав как монодисперсную эмульсию, которая представляет собой двухфазную систему с дисперсными частицами более тугоплавкого компонента В (или  $\beta$ -раствор), распределенных в дисперсионной среде менее тугоплавкого компонента А (или  $\alpha$ -раствор) и отделенных друг от друга переходным слоем с плотнейшей упаковкой атомов на основе координационных многогранников Франка-Каспера [33]. Такое состояние является метастабильным и характеризуется сильным межатомным взаимодействием на границах «дисперсная частица - переходная оболочка» и «переходная оболочка - дисперсионная среда» [34]. Увеличение объема расплава в рамках такой модели объясняется за счет разрыхления упаковки атомов переходного слоя. В результате нагрева расплава обнаружено выравнивание плотности переходного слоя к среднему значению в расплаве и растворение дисперсных частиц, что связано с устранением кинетического торможения процесса растворения при низких температурах [35].

О.А. Чиковой предложена методика оценки параметров микрогетерогенной структуры расплава из результатов вискозиметрического эксперимента на основе представлений теории абсолютных скоростей реакции [54]. Анализ температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов Al-Sn, Al-Si и Al-Ge обнаружил, что нагрев расплава до определенной для каждого состава температуры привел к уменьшению размера дисперсной частицы  $d$  в 2-10 раз. Так как размер дисперсной частицы после нагрева расплава выше температуры ветвления температурной зависимости кинематической вязкости с точностью до порядка величины

соответствует размеру молекулы, был сделан вывод об образовании однородного на атомном уровне раствора и разрушении микрогетерогенности. Анализ результатов измерения вязкости на основе теории абсолютных скоростей реакции позволяет не только оценить размер микрогетерогенных включений, но и изучить закономерности изменения структуры расплава [37]. Изменение структуры расплава, как правило, сопровождается аномалиями температурных зависимостей кинематической вязкости: скачок вязкости с повышением температуры с переходом на температурную зависимость с другими параметрами, который сопровождается либо повышением, либо понижением величины вязкости; излом температурной зависимости в режиме нагрева также с переходом на зависимость с другими параметрами; увеличение кинематической вязкости с повышением температуры, что аномально для жидких сплавов. Интерпретация указанных аномалий температурных зависимостей вязкости расплавов возможна на основе уравнения Аррениуса-Френкеля-Эйринга (АФЭ) [36]:

$$\nu = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \left(\frac{hN_A}{\mu} e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}\right) e^{\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = A \exp\left(\frac{E_{\text{вязк}}}{RT}\right) = A \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (2)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $N_A$  – число Авогадро,  $k$  – Постоянная Больцмана,  $\Delta G^\ddagger$  – свободная энергия активации вязкого течения,  $\mu$  – молярная масса,  $\Delta H^\ddagger$  – энтальпия активации вязкого течения,  $\Delta S^\ddagger$  – энтропия активации вязкого течения,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $E_{\text{вязк}} (\varepsilon)$  – энергия активации вязкого течения в расчете на моль (на атом),  $A = \frac{h}{v \cdot \rho}$  – энтропийный множитель ( $v$  – объем, приходящийся на единицу структуры расплава (ион, атом или кластер),  $\rho$  – плотность расплава). Если данные вискозиметрического эксперимента хорошо согласуются с уравнением (8), по зависимости  $\ln(\nu)$  от обратной температуры ( $1/T$ ) можно определить энтальпию  $\Delta H^\ddagger$  и энтропию  $\Delta S^\ddagger$  вязкого течения [38]. Поскольку разрушение микрогетерогенного состояния расплава приводит к разрушению структурной единицы вязкого течения, то этот процесс должен сопровождаться увеличением энтропии

вязкого течения  $\Delta S^\#$ . Скачкообразное изменение вязкости сопровождается увеличением  $\Delta S^\#$  в уравнении (8). Микрогетерогенный расплав также может обладать некоторой структурой из дисперсных частиц. При разрушении такой структуры отдельные частицы приобретают дополнительную степень свободы. В случае если энергетически более выгоден процесс разрушения структуры, чем разрушение самой частицы, то переход вещества в новое качество происходит постепенно и не сопровождается скачкообразным изменением  $\ln(\nu)$  от  $1/T$ , на при этом в точке перехода происходит понижение энтальпии активации вязкого течения  $\Delta H^\#$ , а следовательно, и энергии активации вязкого течения. Аномальное увеличение вязкости с повышением температуры, как правило, сопровождается резким понижением  $\Delta H^\#$ . Аномальный рост вязкости расплава происходит вследствие диспергирования микронеоднородностей, что выражается в уменьшении величины  $\Delta H^\#$ . Если наблюдается аномальное возрастание вязкости расплава с повышением температуры целесообразно воспользоваться подходом, предложенным Е.Ю. Тюниной, о квазигазовом поведении высокотемпературных металлических расплавов [39].

Таким образом, для необратимого разрушения микрогетерогенного состояния нужны перегревы расплава над линией ликвидус до определенной для каждого состава температуры или иные энергетические воздействия на расплав. Разрушение микрогетерогенной структуры металлических расплавов сопровождается аномалиями температурных зависимостей структурно чувствительных свойств: плотности, вязкости, поверхностного натяжения и удельного электросопротивления [40]. В частности, неоднократно обнаружено расхождение температурных зависимостей данных физических свойств расплава, соответствующим режимам нагрева и последующего охлаждения образца (гистерезис). Температуру  $T^*$ , при нагреве до которой происходит разрушение микрогетерогенного состояния расплава, в этом случае определяют по началу высокотемпературного совпадающего участка температурных зависимостей, отвечающих режимам нагрева и охлаждения.

Г.В. Тягунов, В.С. Цепелев, Е.Е. Барышев температуру  $T^*$  называют температурой гомогенизации металлической жидкости, так как при нагреве расплава до  $T^*$  происходит разрушение кластерной структуры, унаследованной от исходной шихты и разрушение ближнего порядка в расплаве [41,42]. Перегрев расплава выше температуры гомогенизации как метод повышения эксплуатационных характеристик отливок был предложен Б.А. Баумом и назван методом термовременной обработки расплава (ТВО) [1].

Физико-химическая природа длительного существования микрогетерогенных состояний для расплавов с различным типом диаграмм состояния требует дальнейшего изучения. По-прежнему актуально накопление эмпирического материала об условиях разрушения микрогетерогенности, так как разрушение микрогетерогенности приводит к изменению условий кристаллизации и изменяет микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства литого металла.

## **1.2 Структурный переход «микрогетерогенный расплав – гомогенный раствор» как условие кристаллизации металла**

С появлением концепции П.С. Попеля [26] о метастабильной микрогетерогенности расплавов конкретный физико-химический смысл приобрела и проблема взаимосвязи микроструктуры сплавов в жидком и твердом состояниях. Она свелась к вопросу о том, каким образом переход расплава из микрогетерогенного состояния в состояние истинного раствора отражается на структуре и, впоследствии, служебных свойствах слитков и отливок, формирующихся при его кристаллизации.

Изучение влияния микрогетерогенности на процесс кристаллизации имеет огромное практическое значение и остается важнейшим для развития теории образования твердой фазы из жидкого металлического раствора. Согласно многочисленным экспериментальным данным, можно утверждать, что наличие готовых центров кристаллизации в микрогетерогенном расплаве должно сопровождаться уменьшением критического переохлаждения на

фронте кристаллизации, необходимого для обеспечения заметной скорости гетерогенного зародышеобразования [31,42]. Влияние готовых поверхностей раздела на образование новых фаз подробно рассмотрено в работах И.В. Данилова [6], Ю.В. Найдича, В. Миссола и В.Г. Бабака[43–45]. В частности, указывается на необходимость учета капиллярных свойств границы раздела «кристаллический зародыш – дисперсная частица расплава». При малых значениях краевого угла смачивания гетерогенное образование кристаллов становится энергетически выгодным. Это условие обычно выполняется, когда исходный расплав представляет собой эмульсию микроскопических капель, обогащенных одним из компонентов. Если же дисперсные частицы в микрогетерогенном расплаве находятся в твердом состоянии, ситуация становится менее определенной. Однако и в этом случае зарождение кристаллических зародышей на твердых частицах может происходить при выполнении известных в теории модифицирования условий кристаллографического и размерного соответствия материнской и дочерней фаз [43]. Следовательно, исследуя влияние разрушения микрогетерогенного состояния исходного расплава на формирующиеся кристаллические структуры, можно косвенно судить об эффективности дисперсных частиц как подложек для гетерогенной кристаллизации.

Первые экспериментальные свидетельства того, что перевод микрогетерогенного расплава в состояние истинного раствора, сопровождается радикальными изменениями микроструктуры закристаллизованных образцов, были получены в электронографическом исследовании сплава Sn-Pb эвтектического состава [46]. Результаты исследования показали, что нагрев образцов в жидком состоянии до температур ниже  $T^*=700$  К, при последующем охлаждении приводил к их кристаллизации в эвтектическую структуру с четким триплетом дифракционных колец кристаллических свинца и олова. После нагрева до  $480-580^\circ > T^*$  расплав переходил в состояние истинного раствора, на дифракционных кривых, закристаллизованных образцов, отсутствовали



рефлексы свинца, а линии олова существенно смещались, что соответствовало формированию аномально пересыщенного твердого раствора свинца в олове. Сохранялось оно и при длительной выдержке образца при комнатной температуре, но неизменно восстанавливалось после многократных переплавов полученного твердого раствора.

Позднее на примере системы Al-Si показано, что перевод исходного расплава в состояние истинного раствора позволяет добиться существенного изменения структуры кристаллических образцов, полученных при скоростях охлаждения порядка  $10^2$ – $10^5$  К/с [47]. Температура их перехода в такое состояние определялась на основании результатов измерения плотности [30]. В частности, для заэвтектического состава Al-16,4 ат.%Si установлено, что разрушение микрогетерогенного состояния жидкого металла приводит к аномальному пересыщению  $\alpha$ -твердого раствора и формированию в заэвтектическом образце либо квазиэвтектической, либо даже (при скорости охлаждения  $10^5$  К/с) доэвтектической структуры [47].

Взаимосвязь структурного состояния расплава и свойств закристаллизованного слитка прослеживается через передачу свойств и строения от шихтовых материалов к готовому изделию. Это явление получило название «явление структурной металлургической наследственности» в работах В.И. Никитина и соавторов [48]. Анализ экспериментальных данных привел В.И. Никитина к выводу, что размер зерна и фазовый состав исходной шихты наследуется отливкой от шихтовых материалов, невзирая на их плавление. Исходя из этого у металлургов-литейщиков появилась возможность воздействия на расплав посредством ввода модификаторов с заданной микроструктурой с целью получения повышенных механических характеристик и модифицированной микроструктуры будущего слитка [49]. Причиной сохраняющейся наследственности свойств слитка от структурного состояния шихты, по мнению В.И. Никитина, может быть только наличие микронеоднородного строения расплава. Микронеоднородности слитка несут в себе информацию о структурном строении до плавления и при последующей

кристаллизации способствуют восстановлению своего предыдущего структурного состояния. Разрушение микронеоднородностей должно нивелировать явления структурной наследственности. Разрушение наследственных признаков наблюдалось при нагреве расплава до определенной для каждого сплава температуры [48].

Исследование влияния температуры нагрева расплава на микроструктуру и механические свойства отливки, взаимосвязи технологических режимов выплавки со свойствами расплавов и формирующихся из них слитков провели Б.А. Баум с сотрудниками [42]. Показано, что перегрев расплава выше температуры гомогенизации  $T^*$  при последующем охлаждении и кристаллизации приводит к повышению уровня механических свойств и модифицированию микроструктуры отливки [1]. Такой способ регулирования микроструктуры литого металла, как было отмечено ранее, получил название термовременной обработки (ТВО) в жидком состоянии. Применение ТВО для расплавов алюминия легированных Fe, Sc, Ti, Zr и Cr совместно с быстрой закалкой из жидкого состояния привело к появлению больших переохлаждений на фронте кристаллизации и формированию метастабильных микроструктур [50]. Результаты применения ТВО ко многим практически значимым маркам сталей обобщены в монографии [51] и показало высокую эффективность в повышении эксплуатационных характеристик. Обнаружено, что перегрев жидкой стали Гадфильда выше  $T^*$  при последующей кристаллизации приводит к повышению износостойкости деталей на 30% [51].

Систематическое исследование влияние нагрева расплава выше температуры разрушения микрогетерогенности  $T^*$  для расплавов на основе алюминия с различным типом диаграмм состояния на микроструктуру закристаллизованного слитка выполнено О.А. Чиковой [52–54]. Для расплавов систем эвтектического типа Al-Si, Al-Ge и Al-Sn разрушение микрогетерогенного состояние расплава привело к смещению эвтектической точки и появлению квазиэвтектической структуры; а также к измельчению

первичных кристаллов и кристаллов эвтектических фаз и изменению морфологии структурных составляющих сплавов [52, 53]. Причина указанных структурных изменений – повышение переохлаждения и изменения скорости массопереноса на фронте кристаллизации. Разрушение микрогетерогенного состояния расплавов систем монотектического типа при последующей кристаллизации привело к подавлению макрорасслоения и формированию слитков со структурой «замороженной эмульсии» (псевдосплавов), а для расплава Al-1,4 ат. % Pb кроме того еще и к смещению точки монотектики подобно расплавам простых эвтектик [54].

Таким образом, что идея разрушения микрогетерогенного состояния расплава лежит в основе способа получения деталей со стабильно высокими характеристиками. Отсюда необходимо изучить физико-химическую природу влияния разрушения микрогетерогенного состояния расплава на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства закристаллизованного слитка, понимание этого позволит разработать режимы плавки и технологию литья.

При внедрении идеи ТВО расплава в практику производства был обнаружен эффект модифицирования структуры и повышения механических свойств слитка при перегреве расплава перед разливкой в формы до некоторой температуры  $T^*$  [55, 56]. «Обработка расплава перегревом» или «Melt Superheating Treatment» (MST) была предложена в качестве способа повышения механических свойств отливок I.G. Farbenindustrie еще в 1931 г. [57]. Однако механизм этого явления и его природа остались не раскрытыми, но это не помешало исследованиям в поисках его практической значимости. Большинство работ направлено на исследование влияния перегрева расплава на микроструктуру и механические свойства [56, 57]. Предложено использовать MST для регулирования микроструктуры сплавов, компоненты которых взаимодействуют монотектически [58]. Перегрев расплава  $Al_{75}Bi_9Sn_{16}$  на 150 К выше температуры монотектического превращения приводит к формированию структуры ядро-оболочка (core-shell structure) [58].

На основании вышесказанного можно заключить об однозначном влиянии температуры нагрева расплава на микроструктуру и механические свойства твердого металла. Механизм таких изменений кроется в изменении условий кристаллизации расплава из состояния истинного раствора при отсутствии в расплаве микронеоднородностей, которые могли бы послужить центрами кристаллизации. Понимание этого механизма позволит управлять микроструктурой будущего слитка через тепловое воздействие на расплав и получать материалы со стабильно высокими свойствами.

Проведено систематическое изучение возможности «Melt Superheating Treatment» (MST) для сплава Al–50%Sn, который востребован в качестве лигатуры при производстве титановых сплавов. Ее использование предполагает прокатку с водяным охлаждением, что часто сопровождается отбраковкой металла из-за расслоения по границам раздела фаз. Установлено [59], что разрушение микрогетерогенного состояния расплава Al–50%Sn (т.е. применение MST) при последующих охлаждении и кристаллизации приводит к улучшению обрабатываемости слитка давлением и исключает расслоение металла при прокатке. Было предположено, что причиной расслоения лигатуры Al–50%Sn при прокатке является дополнительное давление, обусловленное различием значений модуля Юнга  $\alpha$ -раствора и эвтектики. Расчет показал [60], что дополнительное давление для сплава, полученного с переводом расплава в однородное структурное состояние, в 9 раз меньше, чем для сплава, приготовленного традиционным способом. Сравнительный кристаллографический анализ кристаллического строения глобулярных включений  $\alpha$ -Al в образцах методом дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD) выявил [61], что разрушение микрогетерогенности при последующих охлаждении и кристаллизации металла приводит к изменению кристаллической структуры  $\alpha$ -раствора, что влияет на его упругие свойства, прежде всего на величину модуля Юнга. Изменение модуля Юнга  $\alpha$ -раствора не связано с варьированием элементного состава, а обусловлено изменением кристаллического строения: гомогенизированный в жидком состоянии

образец характеризуется более высокой степенью однородности деформации; для него практически все границы малоугловые; текстурированность материала выше [61].

Задача настоящей работы – выявление закономерностей и природы влияния «Melt Superheating Treatment» (MST) на условия кристаллизации расплавов Fe-Mn-C.

### **1.3 Термодинамические и кинетические характеристики сплавов системы Fe-Mn-C как объекта исследования и постановка задач исследования**

Сплавы Fe-Mn-C нашли широкое применение в промышленности в качестве конструкционных материалов, совершенствование их технологии имеет большое практическое значение. Легирование стали марганцем обеспечивает ряд ее уникальных свойств: повышенное сопротивление абразивно-ударному износу, TRIP- и TWIP-эффекты [62]. Легирование стали марганцем практикуется с 1913 года, когда был описан способ получения прочных стальных слитков из высокомарганцевистой стали, которая получила имя автора изобретения – сталь Гадфильда [63]. В технологии сплавов Fe-Mn-C главная проблема – обеспечение высоких механических свойств отливок. Однако, практически все исследования, направленные на повышения прочностных и эксплуатационных свойств изделий из сплавов Fe-Mn-C, сводятся к температурному воздействию на закристаллизованный слиток или к легированию расплава [64–66]. Актуальны исследования физических свойств сплавов Fe-Mn-C в жидком состоянии с целью оптимизации технологии их литья и снижения вероятности возникновения дефектов в процессе кристаллизации. Концепция микрогетерогенного состояния позволяет предложить новый способ подготовки расплава к литью и кристаллизации, обеспечивающий стабильно высокий уровень прочностных свойств литых изделий. Ключевым фактором для внедрения этого способа подготовки расплава (MST) является знание условий разрушения

микронеодородного состояния расплава, т.е. уточнение информации о структурных переходах (LLT) в надликвидусной части (область «жидкость») диаграммы состояния системы Fe-Mn-C.

Марганец и железо – d-переходные металлы, что определяет химические и физические свойства их сплавов, проявляется в виде диаграмм состояния и обнаруживается как отклонения от идеального поведения [67].

Диаграмма состояния системы Fe-C (см. рисунок 1.1 а) включает область с содержанием углерода до 6,67%, то есть до такого количества углерода, при котором образуется цементит Fe<sub>3</sub>C. Сплошными линиями показаны линии фазового равновесия диаграммы состояния Fe - Fe<sub>3</sub>C (метастабильная, так как возможен распад цементита), а пунктирными – диаграммы состояния Fe-C (стабильная) [68]. Углерод растворим в железе в жидком и твердом состояниях, а также может образовать химическое соединение – цементит Fe<sub>3</sub>C или присутствовать в виде графита. В системе (Fe-Fe<sub>3</sub>C) имеются следующие фазы: жидкий раствор, твердые растворы – феррит и аустенит, а также химическое соединение – цементит [69]. Форма присутствия углерода в расплавах Fe-C до сих пор окончательно не установлена и существует, по меньшей мере, четыре точки зрения [70]. Углерод в растворах с железом находится в виде катионов C<sup>+4</sup>. При этом он отдает свои валентные электроны железу, имеющему незаполненную 3d-оболочку [71]. Углерод присутствует в железе в атомарной форме, образуя с железом раствор [70]. Углерод в железе присутствует как в атомарной форме, так и форме карбида Fe<sub>3</sub>C (цементит) [72]. При содержании более 2% углерод находится в жидком железе в виде пакетов графита, т.е. жидкий сплав Fe-C представляет собой микронеодородную систему, состоящую из насыщенного раствора углерода в железе и диспергированной фазы (пакеты графита), с размерами 1 – 10 нм[73]. Данные о коэффициенте активности углерода для расплавов Fe-C свидетельствуют о значительном отклонении от идеальности [74, 75]. Установлено также отрицательное отклонение расплавов Fe-C от закона

Рауля, получены опытные данные о присутствии в расплавах Fe-C как углерода так и цементита [70].

Диаграмма состояния системы железо-марганец (см. рисунок 1.1 б) имеет непрерывный ряд твердых растворов на основе  $\gamma$ -модификаций железа и марганца. Границы двухфазной области  $\alpha+\gamma$  при 400 °С расположены в интервале составов 3,2-30 % (ат.) Mn; в сплавах с 16-25 % (ат.) Mn существует метастабильная мартенситная  $\varepsilon$ -фаза.  $\varepsilon$ -фаза является равновесной и образуется по перитектоидной реакции  $\alpha\text{-Fe}+\gamma\text{-Fe}\leftrightarrow\varepsilon$ .

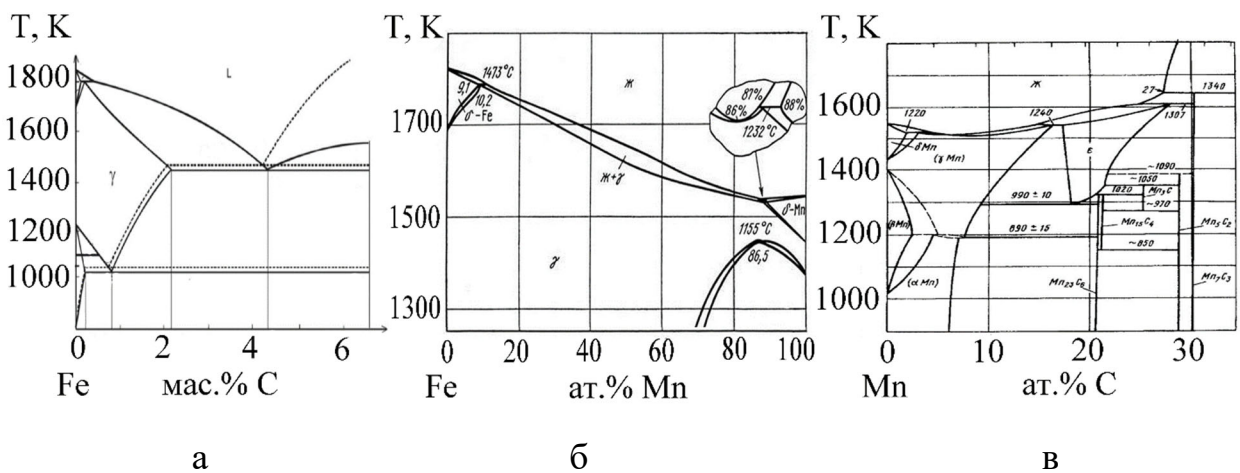


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы Fe-C[68] (а), диаграмма состояния Fe-Mn[76] (б), диаграмма состояния Mn-C[68] (в).

Сингулярные точки на кривых «состав-свойство» указывают на образование соединения FeMn и, возможно, Fe<sub>2</sub>Mn[76]. На основе термодинамических данных рассчитаны положение линий ликвидус и солидус, подтверждено существование непрерывного ряда твердых растворов  $\gamma$ -модификаций железа и марганца [77, 78]. Опытные данные об активностях Fe и Mn в расплавах Fe-Mn свидетельствуют о небольшом положительном отклонении от идеальности [15, 16]. Энтальпия смешения расплавов Fe-Mn отрицательна и достигает минимума при эквиатомном составе [80].

Диаграмма состояния системы Mn-C (см. рисунок 1.1 в) имеет сложную область твердофазных равновесий [81], подтверждено существование в системе карбидных фаз [82].

Диаграмма состояния системы Fe-Mn-C, изотермические и политермические разрезы, подробно изучена [83, 84]. На политермических разрезах (см. рисунок 1.2 а и б) есть области с  $\epsilon$ -фазой: четырехфазная эвтектически-перитектическая  $\gamma+L+\text{Ц}+\epsilon$  при 1430 К и эвтектоидно-перитектоидная  $\alpha+\gamma+\text{Ц}+\epsilon$  при 840 К [84]. По известным термодинамическим данным о системах Fe-Mn, Fe-C, Mn-C и распределении Mn и между расплав-феррит и расплав-аустенит расчетным путем построены изотермические разрезы диаграммы состояния Fe-Mn-C при температурах 1760 и 1750 К [84] (см. рисунок 1.2 в и г). Расчетным путем показана возможность стабилизации марганцем карбида  $M_7C_3$ . Установлена слабая зависимость химического состава карбидных фаз (цементита и  $\epsilon$ -фазы) от температуры, с учетом этого в цементите содержится  $\sim 30\%$  Mn и  $25\%$  C, а в  $\epsilon$ -фазе –  $\sim 37,5\%$  Mn и  $30\%$  C. Показано что коэффициент распределения марганца между расплавом и аустенитом ( $K_{Mn}^{L-\gamma} = 1,32$ ) и между расплавом и ферритом ( $K_{Mn}^{L-\alpha} = 1,36$ ) в температурном интервале 1470 – 1500°C слабо зависит от температуры [83].

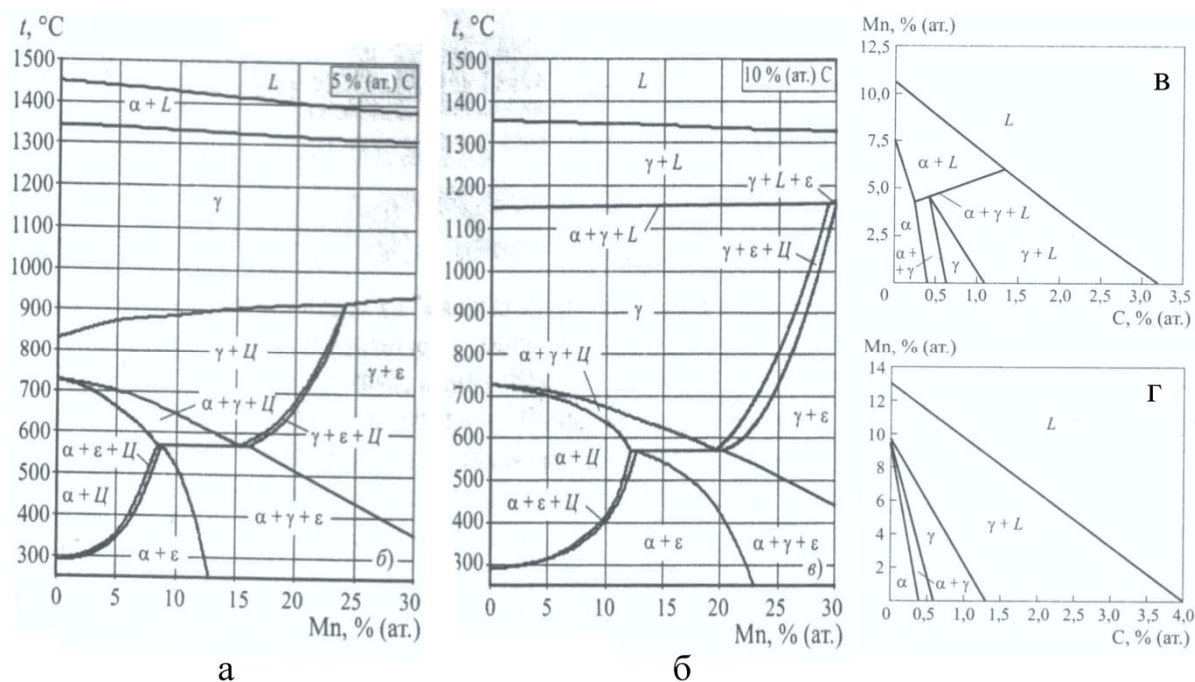


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния Fe-Mn-C: политермический разрез при 5 ат. %C (а) [83], политермический разрез при 10 ат. %C (б) [83], изотермический разрез при температуре 1760 К (в) [84], изотермический разрез при температуре 1750 К (г) [84].



В результате анализа полученных расчетным путем изотермических [83] и политермических [84] разрезов диаграммы состояния Fe-Mn-C, можно судить о структурообразовании в марганцовистых и высокомарганцовистых сталях. В процессе охлаждения в структуре высокомарганцовистых сталей образуется особая составляющая из аустенита и пластинок (или иголок) карбидов. Показано, что при очень медленном охлаждении «в некоторых изолированных областях образуются густые скопления карбидных пластин, что напоминает перлитную структуру. На краях этих областей, граничащих с непревращенным аустенитом, происходит переход к тонкопластинчатому перлиту» [85]. Исследования закономерностей формирования микроструктуры сплавов Fe-Mn-C и морфологии аустенитных дендритов показало, что введение углерода в расплав Fe-Mn приводит к увеличению поперечного размера первичных ветвей дендритов и меняет размеры вторичных ветвей дендритов за счет повышения межфазной энергии на фронте кристаллизации [86]. Можно полагать, что разрушение микрогетерогенного состояния при последующем охлаждении и кристаллизации будет приводить к снижению межфазной энергии на фронте кристаллизации, вследствие разрушения дисперсных частиц и переходом расплава в состояние истинного раствора, и, в конечном итоге, существенно изменять микроструктуру и кристаллическое строение сплава.

В пользу гипотезы о возможности микрогетерогенного состояния расплавов Fe-Mn-C свидетельствует значительное отклонение системы от идеальности: энтальпия жидкого сплава Fe-Mn-C отрицательна и снижается с увеличением содержания Mn и C [87]. Оценка термодинамических свойств расплавов Fe-C и Fe-Mn показала наличие сильного межчастичного взаимодействия, которое приводит к ближнему упорядочению [88, 89]. Расплавы Fe-Mn имеют отрицательную энтальпию смешения, что подтверждает сильное межчастичное взаимодействие [80]. Расплавы Mn-C также характеризуются отрицательной энтальпией смешения [89]. В процессе кристаллизации по границам зерен аустенита наряду с цементитом  $Fe_3C$

выпадает соединение  $Mn_3C$  [90]. Углерод хорошо (до ~ 17 ат. %) растворяется в жидком железе [91]. В расплавах Fe-Mn-C растворимость углерода увеличивается с увеличением содержания Mn, на основании чего можно полагать, что в расплавах Fe-Mn-C весь углерод будет либо растворен в Fe, либо связан соединениями с Mn [92].

M. Sabzi [93] уже было исследовано влияние перегрева расплава Fe-12мас.%Mn-1мас.%C (стали Гадфильда) до температур 1620, 1670, 1720 и 1770 К на микроструктуру, морфологию поверхности и коррозионную стойкость слитка. Установлено, что перегрев жидкой стали Гадфильда до 1770 К при последующем охлаждении и кристаллизации привел к увеличению зерен аустенита и к уменьшению количества выпадающих карбидов, что объясняется уменьшением количества центров кристаллизации при повышении температуры. Перегрев расплава Fe-12мас.%Mn-1мас.%C до 1770 К также привел к повышению коррозионной стойкости слитка вследствие уменьшения количества карбидной фазы, поскольку наличие большого количества карбидных частиц способствует локальной микрогальванической коррозии, причем карбидные частицы служат катодом, а аустенитная матрица – анодом [93].

Систематического изучения физико-химической природы микрогетерогенности и условий кристаллизации расплавов Fe-Mn-C ранее не проводилось. Отсутствуют данные сравнительного анализа микроструктуры, кристаллического строения, фазового состава, механических свойств в субмикрообъемах для образцов сплавов Fe-Mn-C, закристаллизованных из гомогенного и гетерогенного состояния. Теоретический анализ природы микрогетерогенности и условий кристаллизации расплавов Fe-Mn-C с позиций современных физики, химии и механики материалов также не проводился. Актуально проведение систематического изучения эволюции микрогетерогенного состояния расплавов Fe-Mn-C при повышении температуры, выявление свидетельств его разрушения и установление

влияния разрушения микрогетерогенности на микроструктуру, кристаллическое строение и наномеханические свойства твердого металла.

О наличии микронеоднородного строения расплавов косвенно можно судить по опытным данным об их структурно-чувствительных свойствах расплавов: кинематической вязкости, удельном электросопротивлении и поверхностном натяжении. Как отмечалось ранее, какие-либо перестройки в структуре расплавов неизбежно отражаются аномальным поведением температурных зависимостей таких свойств. В данном исследовании предполагается изучение температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C на предмет наличия аномалии с целью определения параметров микрогетерогенной структуры расплава и условий ее разрушения.

Сплавы Fe-Mn-C для измерений температурных зависимостей структурно чувствительных свойств получены в лабораторных условиях с соблюдением ряда требований. Во-первых, необходимо обеспечить равномерность распределения химических элементов в сечении слитка без зональной ликвации; исключить присутствие в образце неметаллических включений; избежать образования в объеме образца газовых и усадочных пор; получить образец по форме и размеру приемлемый для проведения эксперимента. Во-вторых, нужно обеспечить нагрев расплава до температуры, при которой происходит разрушение микрогетерогенного состояния. В-третьих, необходимо исключить влияние материала тигля и атмосферы печи на химический состав расплава, наличие в нем неметаллических и газовых включений.

В качестве шихтовых материалов для приготовления сплавов Fe-Mn использовали карбонильное железо марки P-20 (ГОСТ 13610-79) [94] и электролитический марганец марки Mn997 (ГОСТ 6008-90) [95]. Образцы сплавов Fe-Mn-C получены сплавлением карбонильного железа марки P-20 (ГОСТ 13610-79) [94] и ферромарганца ФМn78 (ГОСТ 4755-91) [96]. Сплавление исходных материалов производилось в печи Таммана при

температуре 1870 К в атмосфере высокочистого гелия. Образцы стали Гадфильда (марки 110Г13Л) отобраны от готовых слитков в условиях АО «Сухоложский литейно-механический завод» г. Сухой Лог; слитки получены на печном агрегате ДППТУ-6АГ с соблюдением традиционной технологии. После кристаллизации отливка подвергалась нагреву до 1370–1420 К с последующей закалкой в воду. Образцы были вырезаны из средней части слитка. Химический состав шихтовых материалов и сплавов Fe-Mn и Fe-Mn-С полученных в лабораторных условиях определялся с помощью спектрометра SPECTROMIDEX (SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Germany) методом FPalloy\_15\_40sec (см. таблицу 1.1).

Таблица 1.1 – Химический состав исходных материалов и подготовленных для исследований образцов.

Материал	Химический состав, %								
	Fe	Mn	C	Si	S	P	N	O	Cr
Мн997 ГОСТ 6008-90 [95]	-	99,7	0,06	-	0,1	0,01			
Карбонильное железо Р-20 [94]	92,39–92,60	-	3,10–3,89	-	-	-	1,94–2,89	2,94–4,40	-
ФМн78 ГОСТ 4755-91 [96]	9,19–3,79	56,95–62,32	24,71	9,06	<10 <sup>-3</sup>	<10 <sup>-3</sup>	-	-	
Сталь Гадфильда	80,59	11,72	5,17	0,01	<10 <sup>-3</sup>	<10 <sup>-3</sup>	<10 <sup>-3</sup>	<10 <sup>-3</sup>	1,2
Fe-5,0Mn	96,06	3,80	<0,01	<0,01	<0,005	<0,005	-	-	0,05
Fe-7,5Mn	94,04	5,92	<0,01	<0,01	<0,005	<0,005	-	-	0,03
Fe-10,0Mn	91,92	8,05	<0,01	<0,01	<0,005	<0,005	-	-	0,03
Fe-12,5Mn	89,82	10,15	<0,01	<0,01	<0,005	<0,005	-	-	0,03
Fe-15,0Mn	86,90	13,06	<0,01	<0,01	<0,005	<0,005	-	-	0,03
Fe-5,0Mn-0,4C	92,50	4,80	1,93	0,7	<0,005	<0,005	-	-	0,03
Fe-7,5Mn-0,6C	88,96	7,16	2,76	1,11	<0,005	<0,005	-	-	0,03
Fe-10,0Mn-0,9C	85,01	9,60	3,88	1,49	0,02	<0,005	-	-	0,03
Fe-12,0Mn-1,1C	82,34	11,23	4,85	1,55	0,02	<0,005	-	-	0,03
Fe-15,0Mn-1,3C	78,02	14,06	5,72	2,19	0,02	<0,005	-	-	0,03
Fe-17,5Mn-1,5C	74,70	16,19	6,57	2,52	0,02	<0,005	-	-	0,03
Fe-20,0Mn-1,8C	70,94	18,61	7,53	2,89	0,02	0,02	-	-	0,04
Fe-25,0Mn-2,2C	64,81	22,53	9,12	3,49	0,03	0,02			0,03

С целью контроля элементного состава образцов в процессе измерения свойств расплава проводился повторный анализ химического состава и взвешивание образца. Дефицит массы образца не превышал 3%. С целью

определения равномерности распределения Fe, Mn и C по сечению проведен анализ химического состава разных частей образца. Неравномерность распределения элементов по высоте слитка составила  $\pm 0,8$  %, а неравномерность распределения в горизонтальном направлении составил  $\pm 0,3$  %.

В результате анализа литературы была сформулирована **цель** исследования: изучение физических свойств и условий кристаллизации расплавов Fe-Mn-C на основе представлений химической термодинамики и кинетики о микрогетерогенности. Для достижения цели в работе были поставлены и решены следующие задачи:

1. Изучить температурные зависимости физических свойств (кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения) расплавов Fe-Mn-C с целью определения значения температур, перегрев расплава (MST) свыше которых приводит к разрушению микрогетерогенности, т.е. LLT в расплаве;

2. Установить закономерности влияния LLT в расплаве Fe-Mn-C на условия кристаллизации, что отражается в изменении микроструктуры, кристаллического строения, механических свойств в субмикрообъемах твердого металла;

3. Провести оценку параметров микрогетерогенной структуры расплавов Fe-Mn-C в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций о вязкости дисперсных систем.

4. Разработать модель структурного перехода «гетерогенная система – однородный раствор» на базе представлений теории явлений переноса в неоднородных средах для априорного определения значения температур, перегрев расплава (MST) свыше которых приводит к разрушению микрогетерогенности, т.е. LLT в расплаве.

5. Оценить термодинамическую устойчивость микрогетерогенных состояний в расплавах Fe-Mn-C при температурах близких к ликвидусу в рамках представлений химической термодинамики.

## 2 Методы экспериментальных исследований

В данной главе описаны методы измерения физических свойств жидких металлических сплавов: кинематической вязкости, удельного электросопротивления и коэффициента поверхностного натяжения. Обоснован их выбор для экспериментальных исследований параметров и условий существования микрогетерогенной структуры расплавов Fe-Mn-C. Дана характеристика использованных в работе методов исследования микроструктуры, кристаллического строения и механических свойств в субмикрообъемах закристаллизованных образцов сплавов Fe-Mn-C.

### 2.1 Методы измерения физических свойств сплавов Fe-Mn-C в жидком состоянии

#### 2.1.1 Метод измерения кинематической вязкости (метод Швидковского)

Вязкость жидких сплавов является наиболее структурно-чувствительным физическим свойством металлических расплавов, этим объясняется интерес к изучению температурных зависимостей вязкости с целью определения температур, нагрев до которых приводит к разрушению микрогетерогенной структуры [40,41,52]. Химическая неоднородность металлических расплавов проявляется в наличии максимумов концентрационных зависимостей вязкости, которые объясняется определенным соотношением между энергиями парных взаимодействий атомов [97]. Кроме того, метрологические данные о вязкости жидких сплавов необходимы в технологии металлургического производства.

В работе использован метод затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом [8]. Несмотря на сложную математическую теорию, измерение крутильных колебаний сосуда, содержащего исследуемую жидкость, позволило избежать недостатков, присущих остальным методам измерения вязкости металлических расплавов. Математический аппарат данного метода был разработан Е.Г. Швидковским [98]. Суть метода заключается в

раскручивании тигля с расплавом, подвешенного на упругой нити. В результате возникают затухающие крутильные колебания. На тигель с расплавом действует три вида моментов сил: упругий момент сопротивления кручению нити подвеса; момент сил внутреннего трения в жидкости; момент сил, обусловленный наличием окружающей атмосферы. В методе крутильных колебаний тигля с расплавом непосредственно измеряются период колебаний и логарифмический декремент затухания, затем расчетным путем определяется величина кинематической вязкости исследуемого расплава. Метод Швидковского имеет ряд ограничений. Исходя из необходимости полного затухания вязких волн, распространяющихся от дна тигля к свободной поверхности, высота столба жидкого сплава должна удовлетворять требованию  $2H \geq 1.85R$  [98]. Следует исключить возникновение вихревых турбулентных движений за счет крутильных колебаний тигля, что достигается ограничением угла поворота тигля с расплавом на угол не более нескольких радиан. Материал проволоки подвеса не должен испытывать необратимых деформаций. Децентровка образца не должна превышать 5–7%.

Конструкция прибора для измерения кинематической вязкости металлического расплава методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом с автоматической регистрации результатов измерений приведена на рисунке 2.1. Подготовленный образец с соотношением высоты к диаметру  $2H > D$  помещается в тигель (9) и на подвесной системе (1), состоящей из упругой нити и керамического стержня, и загружается в вискозиметр. Контейнер (8) с помещенным внутрь него тиглем (9) находится в изотермической высокотемпературной зоне вискозиметра в средней части молибденового нагревателя (7). Направленный от источника света (4) луч отражается от закрепленного на подвесной системе зеркала (2) и попадает на фотодиод автоматической системы фоторегистрации (3). Закручивание тигля осуществляется с помощью системы раскочки (6). Корпус вискозиметра от перегрева защищен системой металлических и керамических экранов (5) и кожухом водяного охлаждения. Нагреватель (7) и охлаждаемые водой

токоподводы (11) установленным в нижнем фланце (12). Температура вблизи тигля с расплавом определяется термопарой (10).

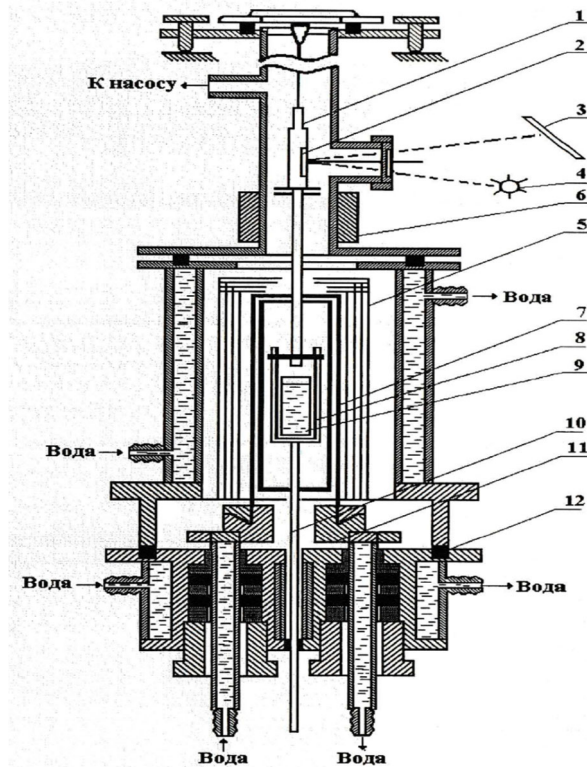


Рисунок 2.1 – Устройство для измерения кинематической вязкости металлических расплавов методом затухающих крутильных колебаний тигля.

В основе любого метода определения вязкости лежит решение задачи о связи между вязкостью и наблюдаемыми в процессе измерений параметрами. При этом в расчетах допускают что: 1) скольжение между жидкостью и внутренней поверхностью тигля отсутствует; 2) движение жидкости описывается уравнением Навье-Стокса; 3) система рассматривается через достаточно длительный промежуток времени, когда установится регулярный режим движения. Полагая, что жидкость в тигле движется цилиндрическими концентрическими слоями, в рамках метода Швидковского получена расчетная формула для кинематической вязкости расплава [98]:

$$\nu^* = \frac{1}{2\pi} \cdot \left( \frac{K}{M \cdot R^2} \right)^2 \cdot \frac{(\delta - \tau/\tau_0 \cdot \delta_0)^2}{\tau \sigma^2}, \quad (3)$$

где  $M$  – масса жидкости;  $K$  – момент инерции системы;  $\delta$  и  $\delta_0$  – логарифмические декременты затухания колебаний тигля с исследуемой жидкостью и пустой системы;  $\tau$  и  $\tau_0$  – периоды колебаний тигля с жидкостью



и пустой системы;  $\sigma$  – величина, учитывающая влияние дна и свободной поверхности на колебания, определяемая из выражения:

$$\sigma = 1 - \frac{3}{2}x - \frac{3}{8}x^2 - a + \frac{R}{H}(b - cx), \quad (4)$$

где  $x = \delta/2\pi$ ;  $a$ ,  $b$  и  $c$  – коэффициенты, определяемы по специальным таблицам в зависимости от  $\xi$  [8]. Момент инерции пустой системы определяется из выражения:

$$K = \frac{K_{эм}\tau_0^2}{\tau_{эм}^2 - \tau_0^2}, \quad (5)$$

где  $K_{эм}$  – момент инерции эталона,  $\tau_0$  – период колебаний подвесной системы,  $\tau_{эм}$  – период колебаний системы с эталоном.

Методом последовательных приближений по формулам (3) и (4) из экспериментальных данных о логарифмическом декременте затухания  $\delta$  и периоде колебаний  $\tau$  определяют значения вязкости. На первой итерации, принимая значение  $\sigma=1$ , вычисляют значения  $v^*$ . Затем находят коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $c$  по значениям  $\xi$  вычисляется величина  $\sigma$ . В случае если  $\sigma$  значительно отличается от единицы, то итерация повторяется и находится второе приближение для вязкости  $v$ . Вычисление  $\sigma$  проводят до тех пор, пока принятая величина  $\sigma$  будет равна вычисленной. При выполнении этого условия получают истинное значение  $v = v^*/\sigma^2$ .

Кинематическую вязкость сплавов Fe-Mn-C в жидком состоянии измеряли методом крутильных колебаний тигля с расплавом в одно торцевом варианте при отношении высоты образца к диаметру  $h/d \approx 1$  со ступенчатым изменением температуры 30 К. Опыты проводили в атмосфере высокочистого гелия под давлением  $10^5$  Па в режиме нагрева от 1580 до 1950 К и последующего охлаждения образца. Изотермические выдержки при измерении составляли не менее 15 минут. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с помощью автоматической системы фоторегистрации. Измерение кинематической вязкости расплавов Fe-Mn-C осуществлялось на

оригинальном, запатентованном и аттестованном оборудовании Исследовательского центра физики металлических жидкостей ИНМТ УрФУ, конструкция вискозиметра и методика измерения описаны в работах [99, 100]. Систематическая погрешность измерения кинематической вязкости  $\nu$  составляла 3%, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности  $p = 0,95$  не превышала 1,5%.

### *2.1.2 Метод измерения удельного электросопротивления (метод Регеля)*

Помимо вязкости к структурно чувствительным свойствам расплавов относят также и удельное электрическое сопротивление. Величина электросопротивления расплава зависит от длины свободного пробега электронов. Изменение структуры металлических расплавов изучается на основе данных о температурных зависимостях удельного электросопротивления [101]. На основании экспериментальных данных об аномалиях температурных зависимостей удельного электросопротивления расплавов можно определить температуру, нагрев до которой сопровождается разрушением микронеоднородного состояния расплава. Кроме того, экспериментальные данные об удельном электросопротивлении металлических расплавов имеют практическое значение для электрометаллургии.

Высокотемпературные металлические расплавы являются агрессивными средами, поэтому для измерения их удельного электросопротивления популярны бесконтактные методы, в том числе метод вращающего магнитного поля, в которое помещается исследуемый объект. Мерой удельного электросопротивления в этом случае является момент сил, действующих на исследуемый жидкий металл. Теоретическое обоснование метода и внедрение его в практику исследования удельного электросопротивления жидких металлов выполнено А.Р. Регелем [102, 103]. К достоинствам метода вращающего магнитного поля относятся:

универсальность и простота, технологичность конструкции установки и измерительной ячейки, возможность проведения измерений на малых количествах вещества. Сущность метода вращающего магнитного поля заключается в следующем: образец на упругой нити помещается во вращающееся магнитное поле, индукционные токи в образце создают магнитный момент. В результате взаимодействия последнего с внешним магнитным полем образец испытывает действие вращающего механического момента, которому противодействует упругий момент нити. Угол поворота образца при этом функционально зависит от его электросопротивления и размеров, от величины и частоты вращающего магнитного поля, а также от коэффициента упругости нити.

Конструкция экспериментальной установки для определения удельного электросопротивления металлических расплавов методом вращающего магнитного поля представлена на рисунке 2.2. Тигель с образцом (15) помещается в контейнер (14) и закрепляется керамическим штифтом к керамическому штоку (9), подвешенному на упругой нихромовой нити (4) длиной 650 мм и диаметром 0,08 мм. Собранная таким образом подвеска загружается в установку через отверстие в вертикальной трубе (8), которое герметично закрывается крышкой (1), и крепится в верхнем фланце (3) так, чтобы образец оказался в изотермической высокотемпературной зоне молибденового нагревателя (13) протяженностью не менее 20 мм. С целью снижения собственного магнитного поля молибденовый нагреватель выполнен из двух коаксиально расположенных цилиндров. Водоохлаждаемый корпус установки (17) защищен от нагревателя (13) экранами из карбонитрида бора и молибдена (10), а контейнер с образцом – корундовым экраном (11). Над нагревателем расположены торцевые молибденовые экраны с отверстием для подвески. Ток к нагревателю подводится по водоохлаждаемым токоподводам (18), установленных через резиновые (19) и фторопластовые (21) втулки в нижнем водоохлаждаемом фланце (20). Угол закручивания подвески определяется по отраженному лучу света от зеркала (6), которое

жестко связано с подвеской текстолитовой втулкой (5). Отраженный луч собирается фокусирующей линзой (7) с фокусным расстоянием 1 м. Вертикальность установки обеспечивается регулировкой упорами (2). Температура в изотермической зоне нагревателя определяется по показаниям термопары (16). Закручивание образца осуществляется системой катушек (12).

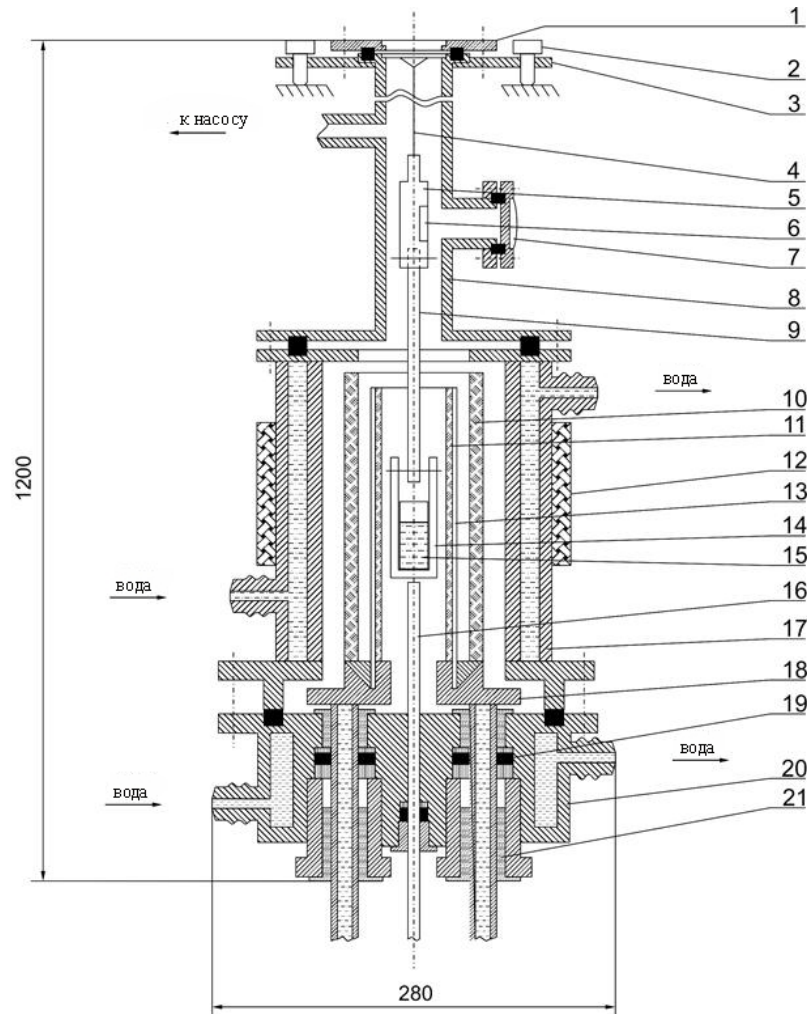


Рисунок 2.2 – Схема установки для измерения удельного электросопротивления жидких металлов и сплавов методом вращающего магнитного поля.

В случае образца цилиндрической формы особое требование предъявляется к величине отношения высоты образца к радиусу  $h/D$ , поскольку от этого отношения зависит достоверность расчетной формулы и оценки ошибки измерения. Если значение  $h/D \approx 1$ , расчетная формула для величины удельного электросопротивления может быть представлена в виде [104]:

$$\rho = \rho_0 \cdot \left( \frac{m \cdot d_0}{m_0 \cdot d} \right)^{1.76} \cdot \left( \frac{\varphi_0 / J_0^2}{\varphi / J^2} \right), \quad (6)$$

где  $m$  и  $m_0$  – масса исследуемого и эталонного образцов, соответственно, кг;  $d$  и  $d_0$  – плотность исследуемого и эталонного образца, соответственно, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_0$  – удельное электросопротивление эталонного образца, Ом·м;  $\varphi$  и  $\varphi_0$  – угол закручивания для исследуемого и эталонного образцов, соответственно;  $J$  и  $J_0$  – ток, проходящий по катушкам для исследуемого и эталонного образца, соответственно. В качестве эталонного образца в наших опытах использовался вольфрам, электросопротивление и плотность эталонного образца описываются следующими зависимостями [105]:

$$\rho_w = 9384 \cdot T^{-1} - 6,004 + 0,02794T + 1,834 \cdot 10^6 \cdot T^2, \quad (7)$$

$$d_w = 3 \cdot 10^4 \cdot T + 19,2781, \quad (8)$$

где  $T$  – температура, К. Отклонение от зависимостей (7) и (8) в интервале 1300–2300 К не превышает 0,11 % для  $\rho_w$  и 0,15 % для  $d_w$ .

Измерение удельного электросопротивления металлических расплавов осуществлялось на оригинальном, запатентованном и аттестованном оборудовании исследовательского центра физики металлических жидкостей ИНМТ УрФУ, конструкция экспериментальной установки и методика измерения описаны в работах [104, 106].

Удельное электросопротивление жидких сплавов Fe-Mn-C измеряли в интервале температур 1640–1940 К в режиме нагрева и последующего охлаждения образца в атмосфере высокочистого гелия под давлением  $\sim 10^5$  Па. Образцы выдерживали в камере с инертной средой в течение 5–8 мин при температуре 1640 К, затем производили нагрев до 1940 К с шагом 30–40 К. Изотермические выдержки при каждой температуре при измерении составляли не менее 15 мин. Систематическая погрешность измерения удельного электросопротивления  $\rho$  составляла 3%, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности  $p = 0,95$  не превышала 1,5%.

### *2.1.3 Метод измерения коэффициента поверхностного натяжения (метод «большой капли»)*

Известно, что аномалии концентрационных зависимостей коэффициента поверхностного натяжения расплавов объясняют неоднородностями структуры как вблизи поверхности, так и в объеме [107]. Известна связь вязкости и поверхностного натяжения металлических расплавов [108, 109].

Для измерения коэффициента поверхностного натяжения в данной работе применялся метод «большой капли», отличающийся простотой и универсальностью. Метод «большой капли», предложен Ю.В. Найдичем и В.Н. Еременко и является разновидностью метода лежащей капли [110]. В методе большой капли реализован способ принудительного формирования капли металла над подложкой, диаметр которой меньше максимального диаметра капли.

Идея метода «большой капли» основана на теории капиллярности Лапласа, основное уравнение которой дает зависимость геометрических характеристик границы раздела фаз от физической характеристики жидкости – плотности. Решения уравнения капиллярности Лапласа и способы расчета, основанные на его решениях, справедливы для фигур, имеющих строго симметричную форму. Главным источником ошибок при определении капиллярных свойств в методе «большой капли» является неконтролируемое образование несимметричных капель, что происходит вследствие отклонения периметра смачивания – контура соприкасающейся капли и плоской подложки – от окружности. Для получения симметричной капли достаточно придать форму правильной окружности периметру соприкосновения капли с подложкой. Для получения устойчивой капли массу металла подбирают с таким расчетом, чтобы после его расплавления диаметр капли превосходил диаметр кромки подложки, но расплав не переливался за ее края.

Измерение коэффициента поверхностного натяжения металлических расплавов в данной работе проводились с помощью высокотемпературной

вакуумной установки горизонтального типа (см. рисунок 2.3). Водоохлаждаемый корпус установки (1) выполнен из нержавеющей стали. Токоподводы (2) с помощью фторопластовых втулок (3) и зажимных гаек (4) закрепляются в заднем фланце (5). Цилиндрический молибденовый нагреватель (6) с системой экранов (7) обеспечивает равномерную по температуре рабочую зону. Передний торцевой фланец (8) имеет окно, защищенное просветленным стеклом (9) для фотографирования капель жидкого металла (10). Через задний фланец в пространство рабочей камеры вводится шток (11) из нержавеющей стали, оканчивающийся молибденовым стержнем (12) с горизонтальной площадкой для установки керамической подложки (13) с исследуемым образцом (10). Требование к строгой симметричности капли металла обуславливает необходимость горизонтального расположения подложки с металлом, которое достигается поворотом штока (11) с помощью специальных стержней. Горизонтальность подложки вдоль оптической оси проверяется до опыта с помощью 0-уровня, а перпендикулярность – с помощью вертикального отвеса, спроецированного на экран оптической системы. Через верхний фланец (14) загружается образец с подложкой. Нижний фланец камеры (15) жестко соединен с вакуумным паромасляным агрегатом. Для предохранения попадания паров масла в рабочую камеру она отсечена от насоса специальной ловушкой из набора дисков (16).

Фотографирование капли металла осуществляется черно-белой монохромной цифровой видеокамерой с разрешением  $795 \times 596$  пк. Интервал освещенности которой составляет  $0,1 \div 26 \cdot 10^3$  лк. Для получения резкого изображения капли используется система из длиннофокусного и короткофокусного объективов. Во время эксперимента капля металла проецируется на экран, позволяющий следить за состоянием ее поверхности по ходу опыта.

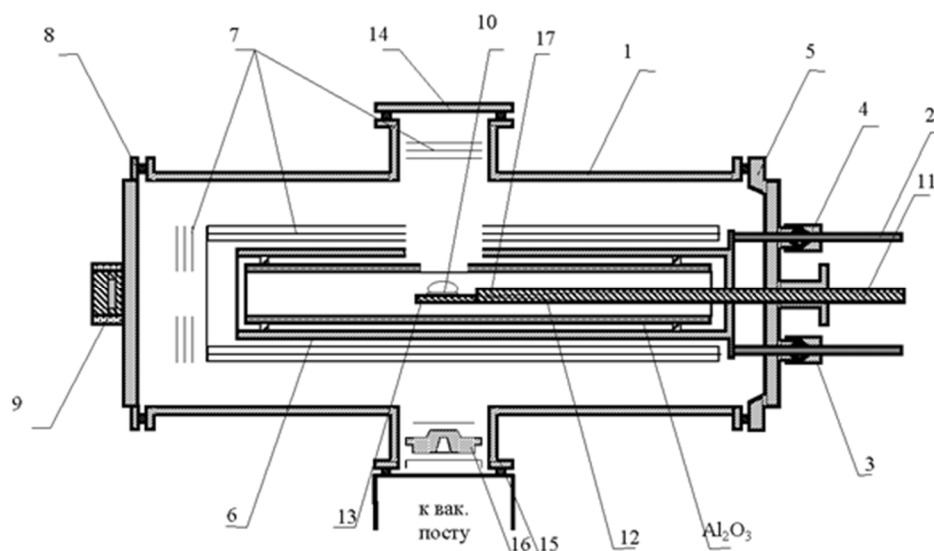


Рисунок 2.3 – Схема установки для измерения поверхностного натяжения и плотности методом большой капли.

Вычисление коэффициента поверхностного натяжения по размерам лежащей капли основано на решении уравнения капиллярности Лапласа для симметричной капли. Если начало координат выбрать совпадающим с полюсом капли (её вершиной), то условие равновесия поверхности раздела фаз примет вид:

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{2}{R_0} + \frac{Z}{a^2}, \quad (9)$$

где  $R_0$  – радиус кривизны в вершине капли при  $Z = 0$ ;  $R_1$  и  $R_2$  – радиусы кривизны в точке с координатой  $Z$ ,  $a^2$  – капиллярная постоянная жидкости.

Наибольшую точность определения  $a^2$  обеспечивают результаты численного интегрирования уравнения Лапласа, выполненные Башфортом и Адамсом [102]. Результаты интегрирования сведены в таблицы, которые делают расчет  $a^2$  по параметрам капли более удобным. Капиллярная постоянная также может быть вычислена по таблицам А.Ю. Кошевника, М.М. Кусанова, Н.М. Лубмана. Расчет поверхностного натяжения по таблицам А.Ю. Кошевника, М.М. Кусанова, Н.М. Лубмана основан на экспериментальном определении радиуса экваториального сечения капли ( $2l$ ), высоты капли над экватором капли ( $H$ ) (см. рисунок 2.4) и применении соотношения для



капиллярной постоянной  $a^2/4l^2 = f(l/H)$  [111]. При применении этого способа расчета необходимо точно измерить высоту капли над экватором, что подразумевает точное нахождение положения точки на капле, в которой касательная вертикальна.

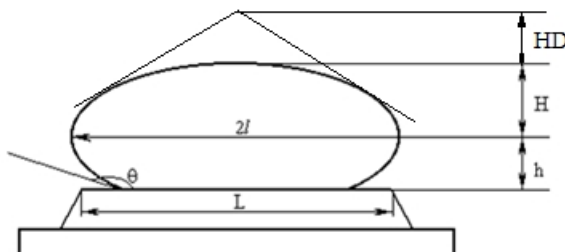


Рисунок 2.4 – Схема изображения обмера капли для определения поверхностного натяжения.

Плотность расплава определяли по методу Д.В. Хантадзе путем вычисления отклонений искомого объема капли от объема эллипсоида вращения  $V_0$  с большой полуосью  $l$ , малой –  $H$  и высотой усеченности  $h$ , по формуле [112]:

$$V = \pi l^2 \left( H + h - \frac{H^3 + h^3}{3H^2} \right), \quad (10)$$

Д.В. Хантадзе предложил использовать при расчетах графики, отражающие зависимость  $V/V_0=f(l/H)$ , где  $V$  - истинный объем капли для различных значений угла смачивания ( $\theta$ ), обеспечивающий большую точность.

Поверхностное натяжение жидких сплавов Fe-Mn-C измеряли методом лежащей капли в режиме нагрева до 2050 К и последующего охлаждения образца. Рабочую камеру предварительно вакуумировали до 0,001 Па. Затем запускали гелий до давления  $\sim 10^5$  Па. Образцы выдерживали в камере с инертной средой в течение 5-8 мин. при температуре плавления, затем производится нагрев до 2050 К с шагом 30–40°С. Изотермические выдержки в точках отсчета составляли не менее 15 минут. Профиль исследуемой капли снимали цифровой фотокамерой с копированием изображения на компьютер, геометрические размеры профиля капли определяли с помощью программы анализа изображений SIAMS 700 с точностью 0,3-0,6 градусов. Признаки

испарения расплава, уменьшения объема капли не наблюдались. Погрешность определения значений поверхностного натяжения не превышала 7 %. Метод измерения поверхностного натяжения металлических расплавов (метод сидящей капли) и установка для его реализации описаны в работах [110, 113]. Измерения поверхностного натяжения проводились на оригинальном запатентованном и аттестованном оборудовании Исследовательского центра физики металлических жидкостей ИНМТ УрФУ. Подробное описание методики измерения и конструкции приборов описано в работах [114, 115]. Погрешность измерения коэффициента поверхностного натяжения составляла 5%, случайная погрешность не превышала 3%.

## **2.2 Методы металлографического изучения сплавов Fe-Mn-C**

Разрушение микрогетерогенного состояния металлического расплава существенно меняет условия кристаллизации, что отражается на микроструктуре, кристаллическом строении и механических свойствах в субмикрообъемах литого металла. В результате разрушения микрогетерогенного состояния уменьшается количество центров кристаллизации, что приводит к изменению микроструктуры, а именно, увеличивается размер кристаллитов в закристаллизованном образце; также увеличивается путь диффузионного массопереноса и как следствие, возрастает химическая неоднородность слитка. Изучение влияния разрушения микрогетерогенного состояния на условия кристаллизации является актуальной задачей физической химии металлических расплавов.

### *2.2.1 Методы изучения микроструктуры и кристаллического строения*

Традиционно для изучения микроструктуры слитка металловедение предлагает два способа. Во-первых, исследуется морфология кристаллитов, определяются их размеры, описывается характер распределения фазовых составляющих внутри и по границам зерен. Исследования выполняются методами оптической, растровой или просвечивающей электронной микроскопии и называются металлографическими. Во-вторых, изучается

кристаллическая решетка: преимущественные ориентировки, внутренние напряжения, углы разориентировок. Исследования выполняются методами дифрактометрии элементарных частиц (электронов, нейтронов и т.п.) отраженных от атомов кристаллической решетки. Из результатов металлографического анализа можно судить о микроструктуре и, о размере и распределении в сечении структурных составляющих слитка. Информация о кристаллическом строении металла позволяет прогнозировать его механические и эксплуатационные характеристики. Известно, что увеличение доли малоугловых и специальных границ повышает коррозионную стойкость металла [116, 117]. Построение карт фактора Тейлора используют для объяснения механизма коррозионного разрушения металлических материалов [118].

В работе использованы традиционные методы металлографического анализа средствами оптической микроскопии. Металлографические исследования проводили на микроскопах стерео МС-2-ZOOM, «Neophot-32» на шлифах 7x7 мм, вырезанных на половинном расстоянии от края заготовки. Шлифы исследовались в нетравленном и травленном состояниях. Использовались следующие травители: спиртовой раствор 5%  $\text{HNO}_3$ , 2% спиртовой раствор пикриновой кислоты, спиртовой раствор 5%  $\text{HCl}$ , водный раствор 9%  $\text{CrO}_3$  (для электрополировки). Твердость образцов определялась на приборе Бринелль (нагрузка 750 кг, шарик диаметром 5 мм). Для измерения микротвердости использовался прибор ПМТ-3, нагрузка 0,5МПа, погрешность измерения, согласно размерам полученных отпечатков, составляла 2-5%.

В работе использованы традиционные методы металлографического анализа средствами растровой электронной микроскопии. Исследования проводились на оборудовании ЦКП «Современные нанотехнологии» ИЕНиМ УрФУ. Использован растровый электронный микроскоп CarlZeiss AURIGA CrossBeam, который оборудован аналитическими системами для исследования элементного состава поверхности методом

рентгеноспектрального микроанализа (EDS) и исследования кристаллической структуры поверхности методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD).

Метод дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) позволяет определять углы разориентировки между кристаллитами, представлять данные в виде массива углов и размеров, прямых и обратных полюсных фигур, а также выявить границы и субграницы кристаллитов. Для получения картин дифракции отраженных электронов (ДОЭ) с помощью растрового электронного микроскопа плоскополированный образец наклоняют под углом около 70 градусов по отношению к горизонтали. Электронный зонд направляют в интересующую точку на поверхности образца: упругое рассеяние падающего пучка вынуждает электроны отклоняться от этой точки непосредственно ниже поверхности образца и «налетать» на кристаллические плоскости со всех сторон. В тех случаях, когда удовлетворяется условие дифракции Брэгга для плоскостей атомов решетки кристалла, образуются по 2 конусообразных пучка дифрагированных электронов для каждого семейства кристаллических плоскостей. Там, где конусообразные пучки электронов пересекаются с фосфоресцентным экраном детектора, они оставляют след в виде тонких полос, называемых полосами Кикучи. Каждая из этих полос соответствует определенной группе кристаллических плоскостей. Низкое качество поверхности и большие микродеформации решетки приводят к размытию линий Кикучи, и система становится неспособной определить кристаллографическую ориентировку [119]. Как правило, индицирование может нарушаться и на границах зерен, где происходит наложение нескольких Кикучи-картин, соответствующих соседним зернам. В этом случае рекомендуется проводить очистку от сомнительных точек перед проведением количественного анализа результатов метода.

Обработка результатов дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) или иначе анализ полос Кикучи произведен программным обеспечением Oxford Instruments HKL Channel 5 с помощью модуля Tango. ПО

Tango – программный инструмент для построения и анализа такого широкого многообразия карт, полученных из данных EBSD, как ориентационные карты, карты межзеренных границ, фазовые карты, карты фактора Тейлора и др. ПО Tango также используют для автоматического определения размеров зерен и построения диаграмм разориентации.

Важное значение в EBSD имеет величина ускоряющего напряжения. При небольших ускоряющих напряжениях интенсивность отраженных электронов невелика – картина EBSD получается размытой. Чрезмерное увеличение ведет к увеличению области взаимодействия и ухудшению пространственного разрешения (электроны, дифрагированные с больших глубин «зашумляют» изображение). Оптимальным значением считается ускоряющее напряжение в 20 кВ [120].

Точность определения ориентировки методом EBSD в основном зависит от разрешения видеокамеры и оцифрованной Картины EBSD, а также от алгоритма индцирования. Типичная погрешность метода составляет величину, примерно равную 1 градус. Однако она может быть уменьшена увеличением числа полос Кикучи, используемых для индцирования, и за счет усреднения значения ориентировок, измеренных внутри зерна.

Распределение химических элементов на поверхности образцов измеряли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) с использованием сканирующего электронного микроскопа Merlin, оснащенного рентгеновским спектрометром X-Max<sup>N</sup>. EDS – метод химического анализа микрообласти образца, в которой характеристическое рентгеновское излучение возбуждается сфокусированным пучком электронов. Характеристическое рентгеновское излучение возникает в результате ионизации внутренних оболочек атомов K, L и M серии. Возвращение электрона со внешней электронной оболочки во внутреннюю сопровождается потерей энергии в виде рентгеновского фотона с энергией, равно разности энергии начального и конечного возбужденного состояний. EDS позволяет провести качественный анализ (определение того, какие элементы находятся

в образце) и количественный анализ (какова их концентрация). Качественный анализ проводится путем сравнения по энергии положения центров полученных пиков характеристического спектра с положениями линий чистых элементов. Количественный анализ проводится по интенсивности излучения наиболее сильной (аналитической) линии K, L, M - серий характеристического излучения элемента в сплаве. При этом считается, что интенсивность линий характеристического излучения элемента в сплаве пропорциональна количеству атомов этого элемента в объеме сплава, облучаемого электронами, и атомному номеру элементов.

Данные EDS были получены и проанализированы с помощью программного обеспечения Aztec. ПО Aztec предназначено для управления рентгеновским детектором и получения рентгеновских спектров, используется для построения карт или профилей распределения химических элементов на поверхности образца, а также для сохранения и экспорта данных с целью их последующей обработки и анализа в других программных пакетах. Погрешность определения для легких и тяжелых элементов данным методом составляет в среднем величину порядка 1%.

При финишной подготовке образцов для электронно-микроскопического исследования использовали прецизионную специализированную машину для шлифования с микропроцессорным управлением и электронным контролем плоскостности LogitechPM5. Абразив — коллоидная суспензия SiO<sub>2</sub>.

Электронно-микроскопическое исследование (EBSD- и EDS-анализ) стали Гадфильда проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного зонда 5 нА. Исследование образцов сплавов Fe-Mn-C проводили при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе электронного зонда 6 нА. Для построения карт проводили сканирование области для образцов стали Гадфильда размером 3200×2400 мкм с шагом 8 мкм и для образцов сплавов Fe-Mn-C размером 800×800 мкм с шагом 2 мкм. В результате EBSD-анализа

построили карты ориентации кристаллитов в формализме углов Эйлера, IPF-карты, карты фактора Шмида, а также гистограммы разориентаций.

### *2.2.2 Метод измерения механических свойств (твердости, модуля Юнга) в субмикроробъектах (наноиндентирование)*

Измерение механических свойств сплавов в субмикроробъектах методом наноиндентирования, склерометрии и методом кривых подведения стало возможно с появлением сканирующих зондовых микроскопов. Поскольку сплав Fe-Mn-C представляет собой поликристалл, состоящий из отдельных кристаллитов имеющих размер порядка десятков и сотен нанометров, разделенных между собой границами раздела, то возникает интерес изучения механических свойств, как в отдельных кристаллитах, так и в межкристаллитном пространстве. Цель – установление взаимосвязи механических свойств сплавов в субмикроробъектах с механическими свойствами всего слитка. Разработанные в последние годы методы обработки первичных данных позволяют извлекать более двух десятков разнообразных характеристик материала, что делает наноиндентирование гораздо более информативным средством испытания, чем традиционное одноосное растяжение/сжатие [121].

Наноиндентирование осуществляется посредством прибора – нанотвердомера. Нанотвердомеры содержат узел нагружения и прецизионный датчик для регистрации перемещения индентора на мягких пружинах, конструктивно соединенные в одну измерительную головку, контроллерный блок и компьютер с пакетом программ для управления всеми рабочими циклами прибора, сбора, обработки и хранения данных. Для выбора места индентирования служит оптический микроскоп, а для позиционирования и перемещения образца – двух- или трехкоординатный столик. Типичная для этого метода экспериментальная кривая в виде графика зависимости нагрузки ( $P$ ) от глубины вдавливания ( $h$ ), а также отсканированное изображение отпечатка представлены на рисунке 2.5. Кривая состоит из двух частей, соответствующих процессу нагружения и разгрузки.

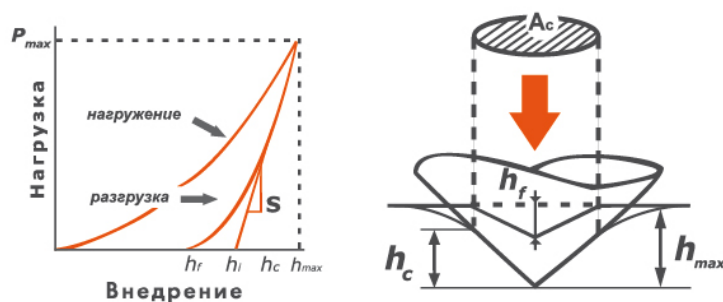


Рисунок 2.5 – Общий вид кривой нагружения и схема контакта.

Метод наноиндентирования позволяет измерять такие характеристики как модуль Юнга  $E$  и твердость  $H$  [121]. Твердость  $H$  образца определяется из выражения:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c}, \quad (11)$$

где  $A_c$  – площадь проекции отпечатка при максимальном значении приложенной нагрузки  $P_{max}$ . Значение приведенного модуля упругости рассчитывается следующим образом:

$$E = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}}, \quad (12)$$

где  $\beta$  – константа, зависящая от формы индентора;  $S$  – жесткость контакта, определяемая по углу наклона касательной к кривой разгрузки в точке  $P_{max}$ . Площадь контакта при максимальной нагрузке  $A_c$  определяется геометрией индентора и глубиной контакта  $h_c$  и описывается так называемой функцией формы индентора  $A_c = f(h_c)$ .

Механические свойства (модуль Юнга, твердость) сплавов Fe-Mn-C в субмикрообъемах измеряли методом наноиндентирования на оборудовании ЦКП «Современные нантехнологии» ИЕНиМ УрФУ - приборе «НаноСкан-4D» в соответствии с требованиями ISO 14577. Измерения проводили в условиях непрерывного нагружения с линейно возрастающей нагрузкой до 50 мН при комнатной температуре. Нагрузка и разгрузка индентора, а также запись диаграммы  $P-h$  (приложенная нагрузка – глубина вдавливания) производились автоматически. Управление работой нанотвердомера осуществлялось ПО NanoScan Device, а получение, хранение и статистическая



обработка результатов измерений – ПО NanoScan Viewer. Нанотвердость и модуль Юнга дендритов определяли в результате 50 измерений для каждой из областей. Размер отпечатка индентора измерялся на максимальной глубине индентора. Для обработки результатов механических испытаний материалов использовался метод Оливера и Фараха [122].

Предел допускаемой погрешности измерений твердости на нанотвердомере «НаноСкан-4D» –  $\pm 0,1 \cdot H_{IT}$ ,  $H_{IT}$  – измеренное значение твердости. Относительное среднеквадратичное отклонение измерения твердости составляет 5%. Погрешность определения твердости  $H$  (ГПа) составляла  $\sim 4\%$ , модуля Юнга  $E$  (ГПа) - не превышала  $7\%$ .

## **Выводы по главе 2**

1. Обоснован выбор вискозиметрии, резистометрии и денситометрии как основных методов исследования микрогетерогенного состояния сплавов Fe-Mn-C в жидком состоянии.

2. Оценена систематическая погрешность измерения кинематической вязкости –  $3\%$  (случайная составляющая –  $1,5\%$ ); удельного электросопротивления –  $3\%$  (случайная составляющая –  $1,5\%$ ); поверхностного натяжения –  $5\%$  (случайная составляющая –  $3\%$ ) расплавов Fe-Mn-C.

3. Представлена методика сравнительного металлографического анализа микроструктуры, кристаллического строения и механических свойств в субмикроробъемах для слитков, закристаллизованных из микрогетерогенного и гомогенного состояния расплавов Fe-Mn-C.

4. Погрешность определения угла ориентировки кристаллитов  $\sim 1^\circ$ ; погрешность определения элементного состава поверхности образца EDS-методом -  $1\%$ ; погрешность измерения твердости методом наноиндентирования составляла  $\sim 4\%$ , модуля Юнга - не превышала  $7\%$ .

### 3 Результаты экспериментального изучения физических свойств расплавов Fe-Mn и их анализ

В данной главе приведены результаты измерения кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn с содержанием Mn от 4 до 13 мас. %<sup>1</sup>. Обнаружены аномалии температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn, которые интерпретируются как свидетельства необратимого разрушения микрогетерогенности.

#### 3.1 Кинематическая вязкость

Результаты измерения кинематической вязкости  $\nu$  расплавов Fe-Mn представлены на рисунке 3.1. Измерения кинематической вязкости проведены в режиме нагрева от  $T_L$  до 2050 К с последующим охлаждением до  $T_s$ . Полученные данные согласуются с литературными данными о вязкости расплавов Fe-Mn [123]. Обнаружены аномалии температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов Fe-Mn при определенных для каждого состава температурах  $T^*$  – свидетельства структурного перехода, связанного с разрушением микрогетерогенного состояния.

Проведен качественный анализ температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов Fe-Mn  $\nu(t)$  на основе уравнения Аррениуса-Френкеля-Эйринга(АФЭ) [36]:

$$\nu = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \left(\frac{hN_A}{\mu} e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}\right) e^{\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = A \exp\left(\frac{E_{\text{вязк}}}{RT}\right) = A \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (13)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $N_A$  – число Авогадро,  $k$  – Постоянная Больцмана,  $\Delta G^\ddagger$  – свободная энергия активации вязкого течения,  $\mu$  – молярная масса,  $\Delta H^\ddagger$  – энтальпия активации вязкого течения,  $\Delta S^\ddagger$  – энтропия активации вязкого течения,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $E_{\text{вязк}} (\varepsilon)$  - энергия

---

<sup>1</sup>Составы всех исследованных в работе сплавов приведены в мас. %.

активации вязкого течения в расчете на моль (на атом),  $A = \frac{h}{v \cdot \rho}$  – энтропийный множитель ( $v$  – объем, приходящийся на единицу структуры расплава (ион, атом или кластер),  $\rho$  – плотность расплава). В результате определены в режиме нагрева и охлаждения образца характеристики вязкого течения – энергия активации вязкого течения  $\varepsilon$  и объем, приходящийся на структурную единицу расплава  $v$  (см. таблицу 3.1). По зависимости  $\ln(v)$  от обратной температуры ( $1/T$ ) можно определить энтальпию  $\Delta H^\#$  и энтропию  $\Delta S^\#$  вязкого течения [38]. Поскольку разрушение микрогетерогенного состояния расплава приводит к разрушению структурной единицы вязкого течения, то этот процесс должен сопровождаться увеличением энтропии вязкого течения  $\Delta S^\#$ . Скачкообразное изменение вязкости сопровождается увеличением  $\Delta S^\#$  в уравнении (13). Микрогетерогенный расплав также может обладать некоторой структурой из дисперсных частиц. При разрушении такой структуры отдельные частицы приобретают дополнительную степень свободы. В случае если энергетически более выгоден процесс разрушения структуры, чем разрушение самой частицы, то переход вещества в новое качество происходит постепенно и не сопровождается скачкообразным изменением  $\ln(v)$  от  $1/T$ , на при этом в точке перехода происходит понижение энтальпии активации вязкого течения  $\Delta H^\#$ , а следовательно, и энергии активации вязкого течения. В работе величина  $\varepsilon/k$  определялась по углу наклона зависимости  $\ln(v)$  от значения обратной температуры  $1/T$ , а  $\ln(A)$  определен по отрезку, отсекаемому зависимостью  $\ln(v)$  от  $1/T$  при пересечении с осью ординат. Зависимости  $v$  от  $T$  для жидких сплавов Fe-Mn представлены на рисунке 3.1.

Результат оценки значений энергии активации вязкого течения  $\varepsilon$  и объема приходящегося на структурную единицу расплава  $v$  обнаружил значительное изменение (в 2-4 раза) при нагреве расплава до температуры  $T^*$  величин  $\varepsilon$  и  $v$  (см. таблицу 3.1). Резкое уменьшение параметра микрогетерогенной структуры расплава  $v$  при нагреве до  $T^*$  также свидетельствует о разрушении микрогетерогенности.

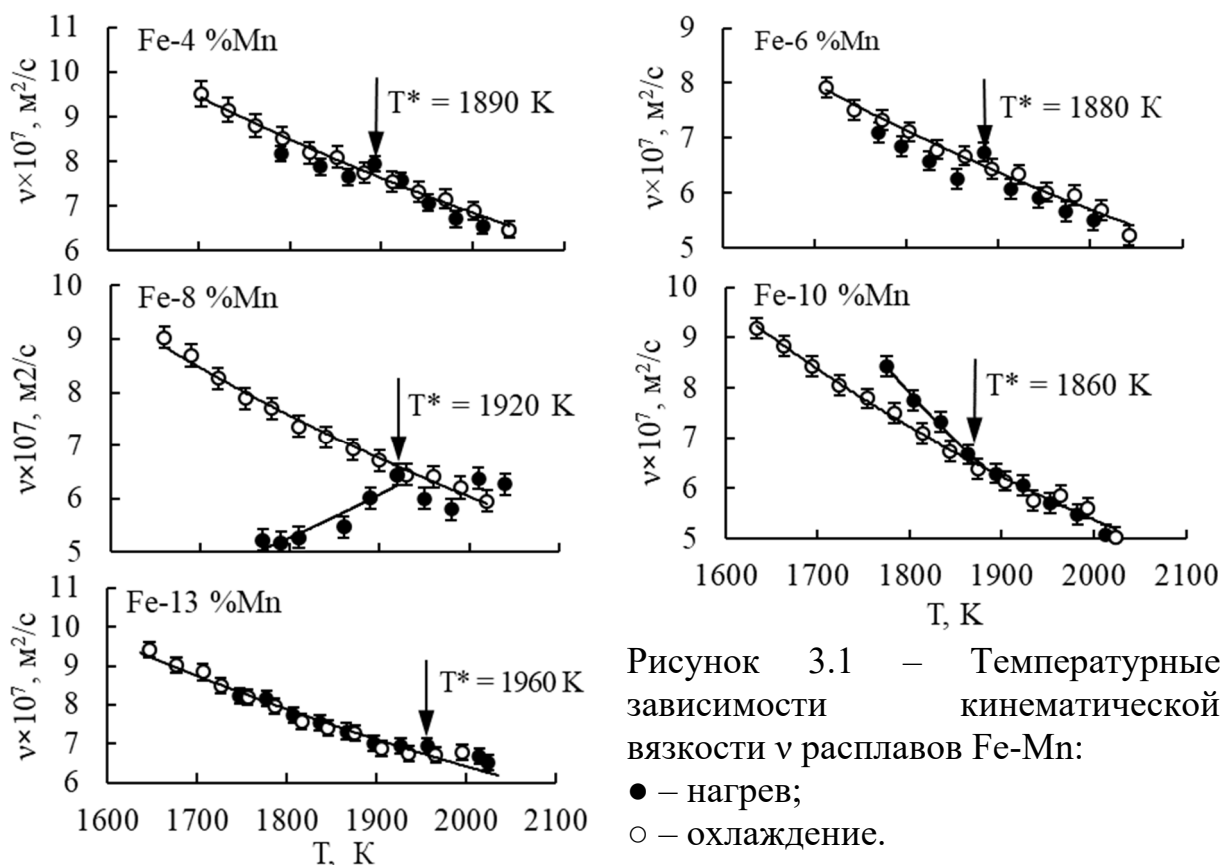


Рисунок 3.1 – Температурные зависимости кинематической вязкости  $\nu$  расплавов Fe-Mn:  
 ● – нагрев;  
 ○ – охлаждение.

Таблица 3.1 – Температура разрушения микрогетерогенности  $T^*$  определенная из анализа температурной зависимости кинематической вязкости  $\nu(t)$ ; энергия активации вязкого течения  $\epsilon$  и объем  $\nu$ , приходящегося на структурную единицу вязкого течения расплавов Fe-Mn в режимах нагрева и охлаждения.

Расплав	$T^*$ , К	$(\epsilon^{\text{нагр}} / \epsilon^{\text{охл}}) \times 10^{20}$ , Дж/К	$(\nu^{\text{нагр}} / \nu^{\text{охл}}) \times 10^{31}$ , м <sup>3</sup>
Fe-4%Mn	1890	7,34 / 4,72 = 1,56	17,85 / 6,64 = 2,68
Fe-6%Mn	1880	8,73 / 5,05 = 1,73	36,04 / 9,07 = 3,97
Fe-8%Mn	1920	9,21 / 5,26 = 1,75	42,25 / 9,28 = 4,55
Fe-10%Mn	1860	9,24 / 6,5 = 1,42	51,40 / 18,65 = 2,75
Fe-13%Mn	1960	5,57 / 5,14 = 1,08	10,13 / 8,60 = 1,18

В данном разделе впервые приводятся результаты оценки параметров микрогетерогенной структуры расплавов Fe-Mn из результатов вискозиметрических опытов на основе представлений теории абсолютных скоростей реакций [36]. Теория абсолютных скоростей реакций позволяет определить масштаб и изучить природу микрогетерогенности, фиксируемой при анализе результатов вискозиметрического эксперимента (см. рисунок 3.1).

На основе анализа опытных температурных зависимостей вязкости впервые получена информация о размере структурных единиц вязкого течения (молекул – для однородного расплава, дисперсных частиц – для дисперсной системы) для расплавов Fe-Mn. Структурными единицами вязкого течения микрогетерогенного расплава, следуя представлениям реологии дисперсных систем [124], будем считать дисперсные частицы.

Следуя [125] рассмотрим течение молекулярной жидкости и получим для нее уравнение, описывающее изменение вязкости с температурой с учетом размера структурных единиц вязкого течения. Рассмотрим два слоя молекул жидкости, находящихся на расстоянии  $\lambda_1$  друг от друга, и предположим, что один слой скользит вдоль другого под влиянием некоторой силы. Если  $f$  – сила, приходящаяся на  $1 \text{ м}^2$ , стремящаяся сместить один слой относительно другого, и  $\Delta u$  – разница в скоростях двух слоев, тогда  $\eta = f\lambda_1/\Delta u$ , где  $\eta$  – коэффициент вязкости. Пусть движение одного слоя относительно другого происходит благодаря переходу молекул из одного равновесного состояния в другое в том же самом слое. Для осуществления такого перехода необходимо наличие вакансии, т.е. нужно затратить энергию на раздвижение остальных молекул. Скачок, который совершает молекула при переходе из одного равновесного положения в другое, можно рассматривать как переход системы через барьер потенциальной энергии. Пусть  $\lambda$  – расстояние между двумя положениями равновесия в направлении движения. Обозначим как  $\lambda_3$  расстояние между соседними молекулами в направлении движения,  $\lambda_2$  среднее расстояние между двумя смежными молекулами движущегося слоя в направлении перпендикулярному движению;  $\lambda$  и  $\lambda_3$  необязательно равны друг другу, но могут иметь близкие значения. Предположим, что потенциальный барьер симметричен, тогда расстояние между равновесным и активированным положением равно  $\lambda/2$ , т.е. половине расстояния между начальным и конечным положением молекулы. Действие силы, вызывающее течение жидкости, заключается в уменьшении высоты энергии энергетического барьера при движении в прямом направлении на величину  $f\lambda/2 = \lambda_1\lambda_3$ . Если

$\varepsilon_0$  – энергия активации или высота потенциального барьера, в том случае, когда сила на жидкость не действует, то согласно [36], число переходов молекулы через барьер потенциальной энергии за 1 с при движении в любом направлении  $k = \frac{kT}{h} \frac{F_+}{F} e^{\varepsilon_0/kT}$ , где  $F_+$  и  $F$  – суммы по состояниям на единицу объема для частицы, находящейся в активированном и исходном состоянии, соответственно. Сумма по состояниям (иногда сумму по состояниям называют функцией распределения или статистической суммой) структурной единицы вязкого течения может быть представлена следующим выражением [36]:

$$F_l = [(2\pi mkT)^{3/2} / h^3] v_f b_e e^{-E_0/kT}, \quad (14)$$

где  $b_e$  – учитывает колебательные и вращательные степени свободы;  $E_0$  – разность энергий на моль между частицами в жидкости и в газе при 0 К;  $v_f$  – флуктуационный свободный объем. Теория абсолютных скоростей реакции вводит для кубической упаковки простейшее соотношение между свободным объемом  $v_f$  и объемом  $v$ , занимаемым молекулой в жидкости. Если  $d$  означает эффективный диаметр каждой молекулы, то  $(2v^{1/3} - 2d)$  равняется тому отрезку, на котором центральный атом может свободно двигаться вдоль каждой оси, а величина  $(2v^{1/3} - 2d)^3$  равняется свободному объему жидкости  $v_f = 8(v^{1/3} - d)^3$ . Главное отличие частицы, находящейся в активированном состоянии в процессе течения, состоит в том, что в последнем случае частица имеет на одну степень свободы поступательного движения меньше. Удельная скорость течения в направлении действия силы выразится следующим образом:

$$k_f = \frac{kT}{h} \times \frac{F_f}{F} e^{(\varepsilon_0 - 1/2 f \lambda_1 \lambda_2 \lambda) / kT} = k e^{f \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 / 2kT}; \quad (15)$$

в обратном направлении:  $k_b = k e^{-\lambda_1 \lambda_2 \lambda / 2kT}$ . Скорость движения слоя равна  $k_f \lambda$  для прямого направления и  $k_b \lambda$  – для обратного; поэтому действительная скорость течения жидкости  $\Delta u$  в прямом направлении в результате воздействия силы  $f$  равна  $(k_f - k_b) \lambda$ :

$$\Delta u = \lambda k (e^{f\lambda_2\lambda_3\lambda / 2kT} - e^{-f\lambda_2\lambda_3\lambda / 2kT}) = 2k\lambda sh(f \frac{\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT}) \quad (16)$$

Для коэффициента вязкости получаем:

$$\eta = \lambda_1 f / 2k\lambda sh(f\lambda_2\lambda_3\lambda / kT). \quad (17)$$

Для обычного вязкого течения  $f$  мало и имеет порядок 1 дин/см<sup>2</sup>.

Принимая, что  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  и  $\lambda$  имеют порядок молекулярных размеров  $10^{-8}$  см<sup>3</sup>, то и  $2kT \gg f\lambda_2\lambda_3\lambda$ . Отсюда, разлагая в ряд экспоненциальные члены и пренебрегая всеми за исключением первого, получаем:

$$\eta = \lambda_1 kT / \lambda_2 \lambda_3 \lambda^2 k = (\lambda_1 hF / \lambda_2 \lambda_3 \lambda^2 F_+ ) e^{\varepsilon_0 / kT}. \quad (18)$$

Считая, что  $\lambda \approx \lambda_1$  и  $\lambda_2 \lambda_3 \lambda_1$  приближенно равно объему, занимаемому одной молекулой в жидкости  $V_\mu / N_a$ , находим:

$$\eta = (hN_a / V_\mu) (F / F_+ ) e^{\varepsilon_0 / kT}. \quad (19)$$

Согласно [36],  $F / F_+ = (2\pi mkT)^{1/2} \nu_f^{1/3}$ , тогда

$$\eta = \frac{N_a}{V_\mu} (2\pi mkT)^{1/2} e^{\varepsilon_0 / kT} \nu_f^{1/3}. \quad (20)$$

Выражение (20) по характеру температурной зависимости вязкости сходно с известной формулой Г.М. Панченкова, используемой для аппроксимации политерм вязкости металлических расплавов:

$$\eta = AT^{1/2} \exp(\varepsilon_0 / kT), \quad (21)$$

где  $A(\nu_f) = const$ .

Следуя [125] получим зависимость вязкости от температуры аналогичную формуле Г.М. Панченкова для дисперсных систем. Микрогетерогенный расплав при этом будем рассматривать состоящим из дисперсных частиц, каждая из которых двигается в потенциальном поле, создаваемом соседними частицами. Такой подход известен в реологии дисперсных систем как теория Френкеля-Эйринга для дисперсных систем, структурированных за счёт ограниченного объёма [124]. Как и в теории Френкеля-Эйринга будем считать равными расстояние между частицами и

размер самой частицы, тогда флуктуационный свободный объем  $v_f = 8(2d - d)^3 = 8d^3$  и объем, приходящийся на одну частицу  $v = 8d^3$ . Отсюда для эффективной вязкости дисперсной системы получим:

$$\eta = [(2\pi mkT)^{1/2} / v] 2de^{\varepsilon_0/kT}. \quad (22)$$

Принимая  $m = \rho \frac{1}{6} \pi d^3$ , можно оценить кинематическую вязкость дисперсной системы как

$$\nu = Bd^{-1/2} T^{1/2} e^{\varepsilon_0/kT}, \quad (23)$$

где  $d$  - размер дисперсной частицы,  $B = \frac{\pi}{4} \left(\frac{k}{3\rho}\right)^{1/2}$ . Таким образом, опираясь на данные вискозиметрического исследования металлических расплавов, по предэкспоненциальному множителю возможно оценить размер дисперсной частицы микрогетерогенного расплава.

Экспериментальные политермы нагрева (до точки ветвления) и охлаждения рационально аппроксимировать зависимостями вида (23) [125]. Таким образом, предполагая постоянным размер дисперсной частицы в режиме нагрева, и считая постоянным размер дисперсной частицы в режиме охлаждения, можно оценить изменение размера структурных единиц вязкого течения.

Таблица 3.2 – Характерный размер структурных единиц вязкого течения расплавов Fe-Mn при T=1800 К.

Расплав, мас. %	$d_n$ , нм	$d_n/d_o$	$d_o$ , нм
Fe-6%Mn	2,98	2,01	1,48
Fe-8%Mn	3,46	2,19	1,58
Fe-10%Mn	3,40	1,59	2,14

В работе по опытным температурным зависимостям вязкости расплавов Fe-Mn (см. рисунок 3.1) оценили характерный размер структурных единиц вязкого течения. Расчет выполнили в каждом случае для двух политерм. Первую политерму описали по уравнению (23) путем аппроксимации опытных данных, полученных в режиме нагрева расплава до температуры T\*.



По этой политерме оценили характерный размер структурной единицы вязкого течения в режиме нагрева –  $d_n$ . Вторую политерму получили путем аппроксимации данных вискозиметрического эксперимента, полученных в режиме нагрева расплава при температурах выше  $T^*$  и в режиме охлаждения. По второй политерме также определили соответствующий размер структурных единиц вязкого течения –  $d_o$ . Плотность расплава ввиду оценочного характера расчета определили из аддитивной зависимости. Результаты расчета структурных единиц вязкого течения представлены в таблице 3.2. Результат оценки характерного размера структурной единицы вязкого течения в режиме нагрева –  $d_n$  и в режиме охлаждения -  $d_o$  позволяет сделать вывод о том, структурными единицами вязкого течения в режиме нагрева могут быть частицы нанометрового масштаба. Перегрев расплава Fe-Mn выше температуры  $T^*$  приводит к уменьшению характерного размера структурной единицы вязкого течения в 1,5-2 раза.

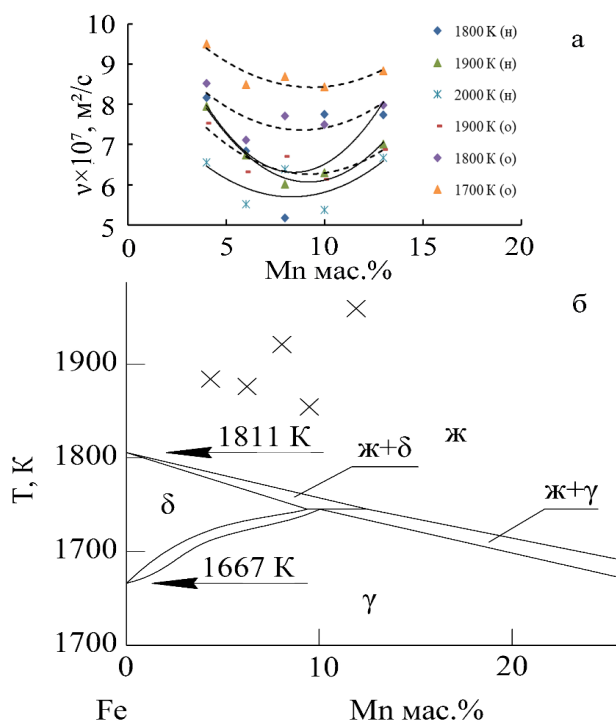


Рисунок 3.2 – Концентрационные зависимости кинематической вязкости  $\nu$  расплавов Fe-Mn (а) и диаграмма состояния Fe-Mn (б) с указанием температур  $T^*$  ( $\times$ ), определенные из анализа температурных зависимостей кинематической вязкости. На концентрационной зависимости рядом с температурой указаны режимы нагрева (н) и охлаждения (о), в которых получены величины кинематической вязкости  $\nu$ .

Концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов Fe-Mn (см. рисунок 3.2) обнаруживают минимум при содержании марганца 8 мас.%. Согласно известной связи вязкости расплава с особенностями фазовой диаграммы наличие минимума концентрационной зависимости вязкости характерно для жидких сплавов с преимущественным взаимодействием одноименных атомов [126]. Обращает внимание (см. таблицу 3.1), что для расплавов Fe-Mn с содержанием марганца 8 мас.% величина объема структурной единицы вязкого течения ( $42,25 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ ) значительно больше, чем для остальных образцов, что также свидетельствует о наличии микрогруппировок атомов в расплаве.

Таким образом, в данном разделе в результате анализа температурных и концентрационных зависимостей вязкости расплавов Fe-Mn в рамках теории абсолютных скоростей реакций оценены характерные размеры микрогетерогенных включений как величина порядка 1,5–3,5 нм. Показаны возможности теории абсолютных скоростей реакций в изучении природы аномалий температурных и концентрационных зависимостей вязкости металлических расплавов, как свидетельств их микрогетерогенности.

### 3.2 Удельное электросопротивление

Результаты измерения удельного электросопротивления расплавов Fe-Mn в режиме нагрева от 1720 К до 2070 К и последующего охлаждения образца представлены на рисунке 3.3–3.4. Полученные в опытах абсолютные значения удельного электросопротивления расплавов Fe-Mn согласуются с литературными данными [127]. Обращает внимание для всех изученных сплавов наличие излома на температурной зависимости удельного электросопротивления в температурном интервале 1900 – 2000 К, полученных в режиме нагрева (см. рисунок 3.3). Во всех опытах в режиме нагрева величина удельного электросопротивления расплава также оказалась значительно ниже, чем при последующем охлаждении, что сопровождалось уменьшением величины температурного коэффициента удельного электросопротивления  $\frac{d\rho}{dT}$ .

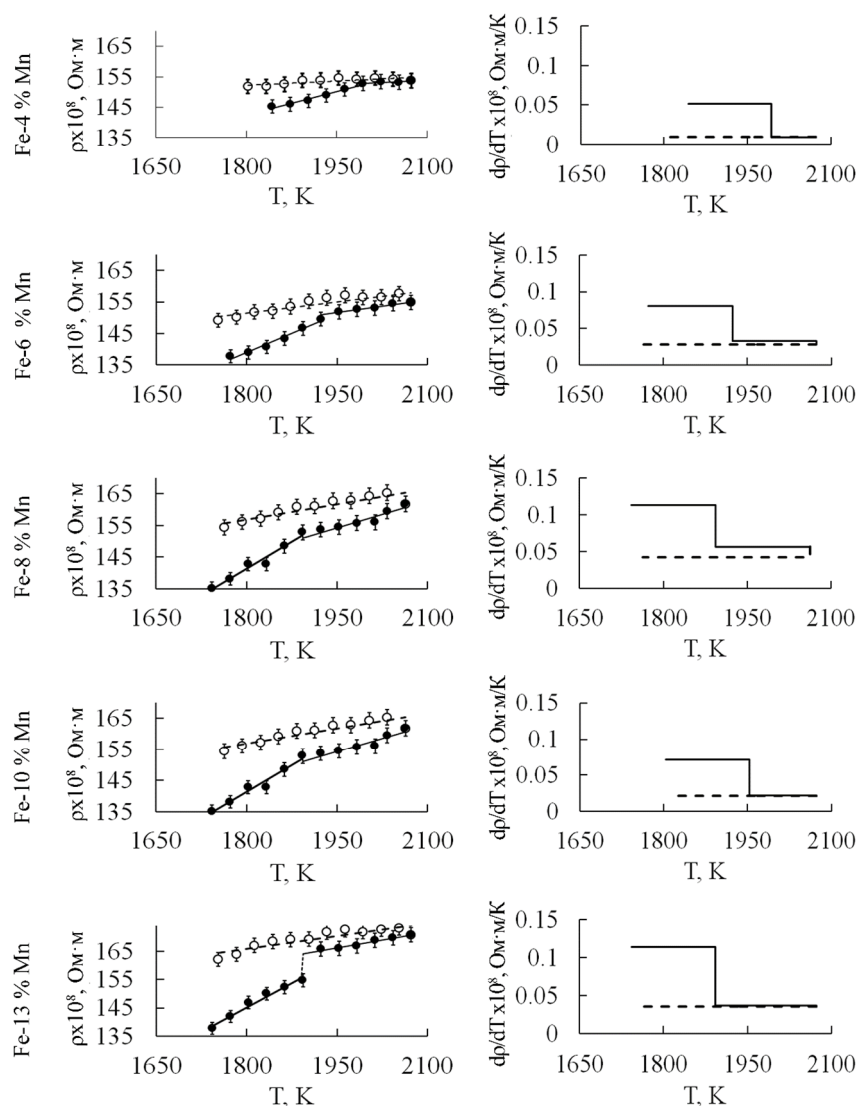


Рисунок 3.3 – Температурные зависимости электропроводности (а) и температурного коэффициента удельного электропроводности (б) сплавов Fe-Mn: — нагрев; --- охлаждение; ● – нагрев; ○ – охлаждение.

Анализ концентрационных зависимостей удельного электропроводности расплавов Fe-Mn в режиме охлаждения (см. рисунок 3.4 а) показал, что с ростом содержания марганца в сплаве удельное электропроводнение и температурный коэффициент удельного электропроводности увеличиваются (см. рисунок 3.4 б).

Высказано предположение о том, что наличие излома температурной зависимости удельного электропроводности свидетельствует о структурном переходе при нагреве расплава до определенной температуры  $T^*$ , выражающемся в разрушении его микрогетерогенной структуры [128].

Предположение основано на представлениях S.R. Nagel и J. Таус о том, что близость к нулю величины  $\frac{d\rho}{dT}$  свидетельствует о наличии избыточного свободного объема расплава [129]. Наличие избыточного свободного объема в свою очередь является предпосылкой аморфизации металла при последующем охлаждении и кристаллизации. Когда  $\frac{d\rho}{dT}$  мало и близко к нулю число электронов проводимости  $z$ , следовательно, и волновое число Ферми  $k_F$  увеличивается  $k_F = \left(\frac{3\pi^2 z}{\Omega}\right)^{\frac{1}{3}}$ .

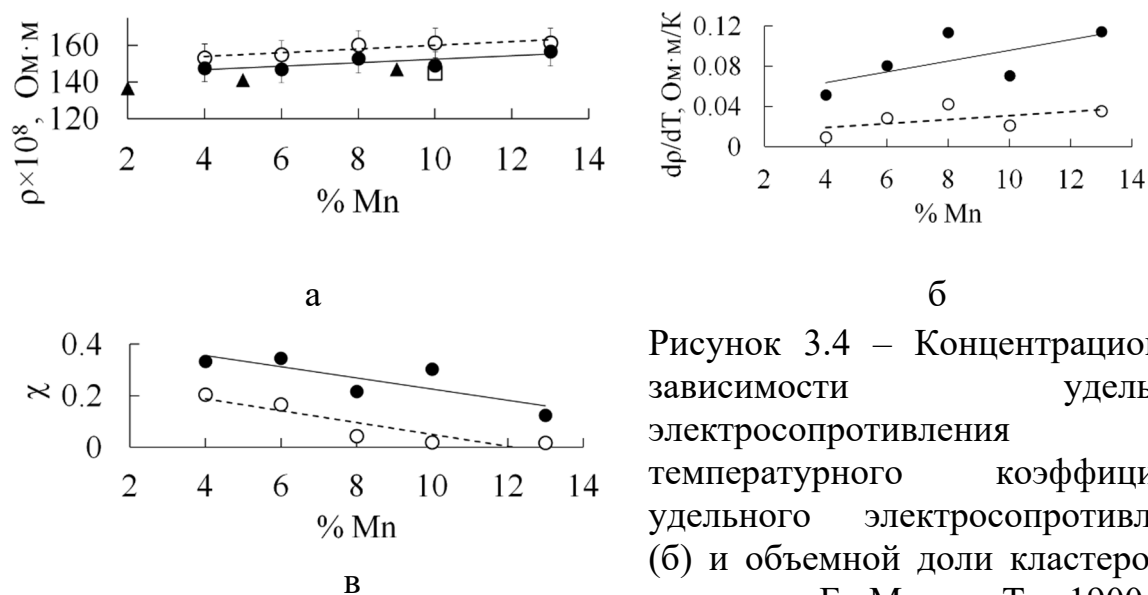


Рисунок 3.4 – Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), температурного коэффициента удельного электросопротивления (б) и объемной доли кластеров (в) расплавах Fe-Mn при  $T = 1900 \text{ К}$ ;  $\blacktriangle$  – данные работы [130];  $\square$  – данные работы [127].

В соответствие с представлениями Т.Е. Faber, J.M. Ziman, в данном случае определяющим фактором является рост величины структурного фактора  $a(2k_F)$  [131]. Когда удвоенный волновой вектор Ферми  $2k_F$  становится равным волновому числу, соответствующему положению 1-го пика структурного фактора ( $2k_F = K_p$ ), электросопротивление достигает максимального значения. В области, где  $2k_F \approx K_p$  температурный коэффициент электросопротивления  $\frac{d\rho}{dT}$  близок к нулю или отрицателен, так как с ростом температуры уменьшается высота 1-го пика структурного фактора. Условие  $2k_F = K_p$  лежит в основе представлений S.R. Nagel, J. Таус о процессе аморфизации металлических

сплавов: при выполнении условия  $2k_F = K_p$  возникает потенциальный барьер для зарождения кристаллитов, понижается температура плавления (температура эвтектики) и повышается температура стеклования, что и способствует процессу аморфизации.

Оценили удельное электросопротивление жидких сплавов Fe-Mn как гетерогенной системы из кластеров Fe-3%Mn в матрице иного элементного состава Fe-56 % Mn по методике работы [101]. Предположение об элементном составе кластеров и матрицы сделано на основе данных стабильной диаграммы состояния системы Fe-Mn [90]. Удельное сопротивление гетерогенного расплава оценили как сумму вкладов кластеров и матрицы:

$$\rho = \chi\rho_c + (1 - \chi)\rho_m \quad (24)$$

где  $\chi$  - объемная доля кластеров,  $\rho_c$  и  $\rho_m$  - удельное электросопротивление кластеров и матрицы, соответственно. Удельное электросопротивление матрицы  $\rho_m$  представили в виде выражения:

$$\rho_m = c\rho_{Mn} + (1 - c)\rho_{Fe} + c(1 - c)\rho_R \quad (25)$$

где  $c$  - концентрация марганца;  $\rho_{Fe}$  и  $\rho_{Mn}$  - удельное сопротивление железа и марганца; соответственно;  $\rho_R$  - постоянная Nordheim's. Если предположить, что  $\chi$  близко к единице, когда кластеры полностью разрушатся, можно рассчитать значение  $\rho_c$  и объемную долю кластеров  $\chi$  [101]. С использованием опытных данных [127,130] рассчитана объемная доля  $\chi$  кластеров Fe-3 %Mn в матрице Fe-56 %Mn и получено, что  $\chi$  уменьшается с ростом содержания Mn в сплаве (см. рисунок 3.4 в).

С целью априорной оценки значения температуры  $T^*$  предприняли теоретический расчет удельного электросопротивления сплавов Fe-Mn в жидком состоянии. Решалась задача теоретического определения значения температуры  $T^*$ , при которой проводимость гетерогенного жидкого сплава становится равной проводимости раствора железа в марганце с однородным распределением атомов. Предложена модель структурного перехода от гетерогенной системы к однородному на атомном уровне раствору железа в

марганце при нагреве расплава до  $T^*$ . Расплав Fe-Mn как гетерогенная система понимался в виде матрицы из жидкого марганца и кластеров атомов железа. Удельное электросопротивление расплава Fe-Mn в жидком состоянии как гетерогенной системы рассчитывали в рамках теории протекания и проводимости неоднородных сред [132]. Расчет удельного электросопротивления микрогетерогенного расплава  $\rho_{из}$  и  $\rho_{вз}$  был проведен по выражениям, полученным Г.Н. Дульневим и В.В. Новиковым для гетерогенной системы с изолированными включениями  $\rho_{из}$  [132]:

$$\frac{\rho_{из}}{\rho_1} = \left( 1 - \frac{m_2}{(1-\nu)^{-1} + (1+m_2)\left(1 - m_2^{\frac{2}{3}}\right)\left(1 + m_2^{\frac{1}{3}}\right)} \right)^{-1}, \quad (26)$$

где  $\rho_1$  – удельное электросопротивление среды;  $\nu = \frac{\rho_1}{\rho_2}$  – отношение удельного электросопротивления среды к удельному электросопротивлению включений в неоднородном расплаве;  $m_2 = \frac{V_2}{V}$  –объемная доля включений. Альтернативно расчет удельного электросопротивления микрогетерогенного расплава с изолированными включениями  $\rho_{из}$  выполнили и по известной формуле Оделевского[132]:

$$\rho_{из} = \rho_1 \frac{2 + m_2 + (1 - m_2)\nu}{2 \cdot m_2 \cdot (\nu - 1) + 2 + \nu}, \quad (27)$$

Результат расчета по формуле Оделевского (27) согласуется с результатом, полученным по формуле (26). Расчет удельного электросопротивления микрогетерогенного расплава  $\rho_{вз}$  также был проведен по выражению, полученным Г.Н. Дульневим и В.В. Новиковым для гетерогенной системы с взаимопроникающими включениями [132]:

$$\frac{\rho_{вз}}{\rho_1} = \left( c^2 + \nu(1 - c)^2 + \frac{2 \cdot c \cdot (1 - c)}{c - \frac{c}{\nu} + \frac{1}{\nu}} \right)^{-1}, \quad (28)$$

где  $c$  положительный корень кубического уравнения  $2c^3 - 3c^2 + 1 = m_2$ .

Расчет удельного электросопротивления однородного раствора марганца в железе ( $\rho_{ад}$ ) проводили по аддитивной зависимости на основе литературных опытных данных об удельном электросопротивлении жидкого марганца  $\rho_{Mn}(T)$  и жидкого железа  $\rho_{Fe}(T)$ , [133]. Предположили, что при нагреве жидкого сплава Fe-Mn до определенной температуры  $T^*$ , произойдет структурный переход от гетерогенной системы к однородному на атомном уровне раствору марганца в железе. Установлено значение температуры  $T^*=2790-2120$  К (см. таблицу 3.3), при которой электросопротивление гетерогенной системы становится равным электросопротивлению раствора марганца в железе со статистическим распределением атомов. Температуру  $T^*$  определяли по нулевому значению величин  $(\rho_{из} - \rho_{ад})$  и  $(\rho_{вз} - \rho_{ад})$  (см. рисунок 3.5). На рисунке 3.5 в качестве примера приведен результат расчета для расплава Fe-10 %Mn. Значения удельного электросопротивления сплава Fe-10 %Mn в жидком состоянии, определенные по аддитивной зависимости, согласуются с экспериментальными данными авторов, полученными в режиме охлаждения (см. рисунок 3.5). Значения удельного электросопротивления сплава Fe-10ат.%Mn в жидком состоянии как гетерогенной системы, определенные по формулам (26) и (28), согласуются с экспериментальными данными авторов, полученными в режиме нагрева.

Таблица 3.3 – Температура разрушения микрогетерогенности  $T^*$  для расплавов Fe-Mn, определенная из анализа температурной зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$  и рассчитанная по формулам (26) и (28).

Расплав	$T^*$ , К	$T^*$ , К расчет по формуле (28)	$T^*$ , К расчет по формуле (26)
Fe-4%Mn	1990	1830	-
Fe-6%Mn	1920	1820	-
Fe-8%Mn	1890	1810	-
Fe-10%Mn	1950	1800	2230
Fe-13%Mn	1890	1790	2120

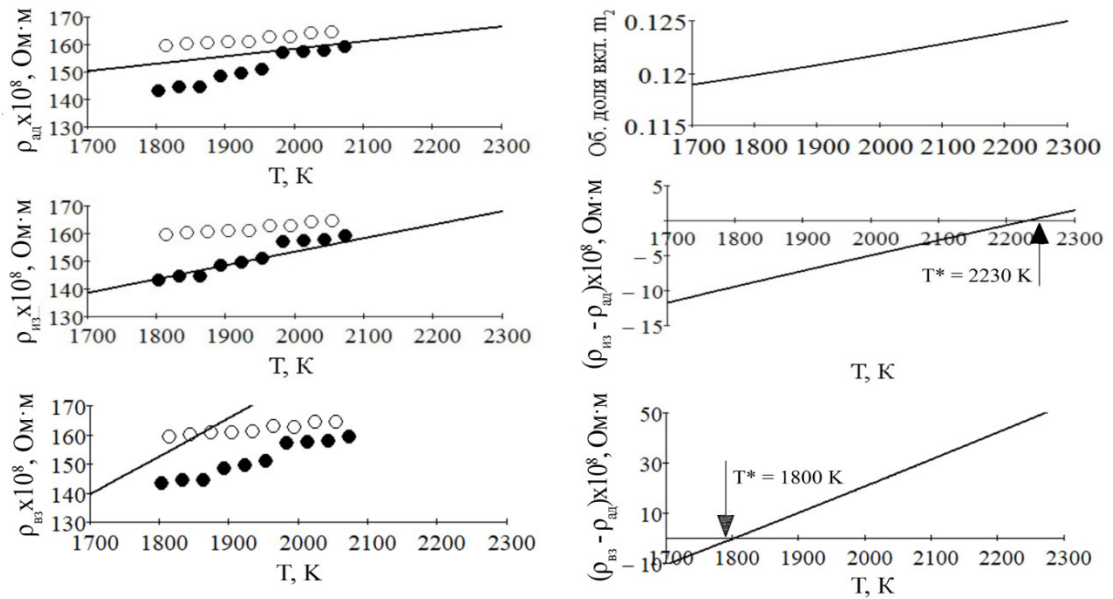


Рисунок 3.5 – Температурные зависимости удельного электросопротивления расплава Fe-10%Mn  $\rho_{uz}$ ,  $\rho_{vz}$  и  $\rho_{ad}$ , объемной доли включений  $m_2$ , величин  $(\rho_{uz} - \rho_{ad})$  и  $(\rho_{vz} - \rho_{ad})$ . Сплошные линии – расчетные данные, точки – экспериментальные данные (см. рисунок 3.3).

### 3.3 Коэффициент поверхностного натяжения

Результаты измерения коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn с содержанием Mn от 4 до 13 % представлены на рисунке 3.6 и 3.7. Обращает внимание наличие излома на температурных зависимостях коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma(T)$  при нагреве расплава до определенной для каждого состава температуры  $T^*$ . Экспериментальные данные, представленные на рисунке 3.6 согласуются с расчетными данными, полученными по уравнению (29), предложенному Г. Каптаем для поверхностного натяжения двухкомпонентных систем [134]:

$$\sigma_{\alpha/\beta} = \frac{\omega_{A,\alpha/\beta}^0}{\omega_{A,\alpha/\beta}} \sigma_{A,\alpha/\beta}^0 + \frac{RT}{\omega_{A,\alpha/\beta}} \ln \left( \frac{X_{A,\alpha/\beta}}{X_{A,b\alpha}} \right) + \frac{\Delta G_{A,\alpha/\beta}^E - \Delta G_{A,b\alpha}^E}{\omega_{A,\alpha/\beta}} =$$

$$\frac{\omega_{B,\alpha/\beta}^0}{\omega_{B,\alpha/\beta}} \sigma_{B,\alpha/\beta}^0 + \frac{RT}{\omega_{B,\alpha/\beta}} \ln \left( \frac{X_{B,\alpha/\beta}}{X_{B,b\alpha}} \right) + \frac{\Delta G_{B,\alpha/\beta}^E - \Delta G_{B,b\alpha}^E}{\omega_{B,\alpha/\beta}}, \quad (29)$$

где  $\omega_{i,\alpha/\beta}^0$  – стандартная молярная площадь компонента  $i$ ,  $\omega_{i,\alpha/\beta}$  – молярная площадь компонента  $i$ ,  $\sigma_{i,\alpha/\beta}^0$  – поверхностная энергия чистого компонента  $i$ ,  $X_{i,\alpha/\beta}$  – мольная доля компонента  $i$  в поверхностном слое,  $X_{i,b\alpha}$  – мольная доля компонента  $i$  в объеме,  $\Delta G_{i,\alpha/\beta}^E$  и  $\Delta G_{i,b\alpha}^E$  – молярная избыточная энергия Гиббса компонента  $i$  в объеме и в поверхностном слое, соответственно.



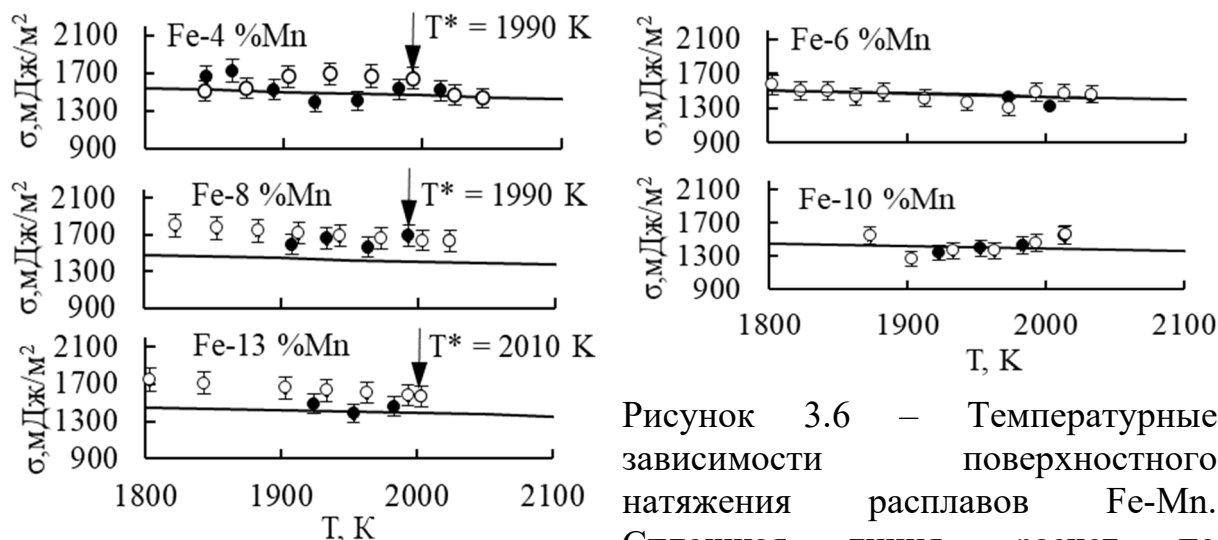


Рисунок 3.6 – Температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn. Сплошная линия - расчет по уравнению (29)

Уравнение (29) основано на уравнении Гиббса для температурных и концентрационных зависимостей свободной энергии межфазной границы. Поверхностное натяжение определяется из равенства химических потенциалов в поверхностном слое для всех компонентов системы. Коэффициент поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn с различным содержанием марганца оценили по уравнению В.В. Павлова и С.И. Попеля для многокомпонентного раствора, полученное с учетом того, что компонент занимает при заданной температуре такой же объем, как и в растворе, но межчастичные взаимодействия отсутствуют [135]:

$$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln (F_1 X_1 + F_2 X_2), \quad (30)$$

где  $\sigma_1$  – поверхностное натяжение растворителя;  $\omega = f N_A^{1/3} V^{2/3}$  – площадь, занимаемая молекулой раствора;  $F_i = e^{\frac{\Delta_i - \Delta_1}{RT}}$ ;  $\Delta_i$  – работа выхода компонента  $i$  из объема раствора на поверхность;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $N_A$  – число Авогадро;  $V$  – мольный объем раствора;  $f$  – коэффициент упаковки (близок к единице).

Коэффициент поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn с различным содержанием марганца также оценили по уравнению Шишковского для многокомпонентного раствора [135]:

$$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln(1 + (F - 1)X_2), \quad (31)$$

В работе [136] по уравнению (31) получены удовлетворительные результаты для поверхностного натяжения расплавов системы Fe-Mn, отличающиеся от опытных не более чем на 2% при значении коэффициентов  $\omega = 69,7$  и  $F = 26,8$ . Расчетные концентрационные зависимости поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn полученные по уравнению (30) и (31) представлены на рисунке 3.7. Отмечено, что значения коэффициентов  $\omega$  и  $F$ , примененные для расчета поверхностного натяжения по уравнению 31 сильно завышены по сравнению с их смысловыми значениями, расхождение можно объяснить отклонением расплава Fe-Mn от идеального раствора [136].

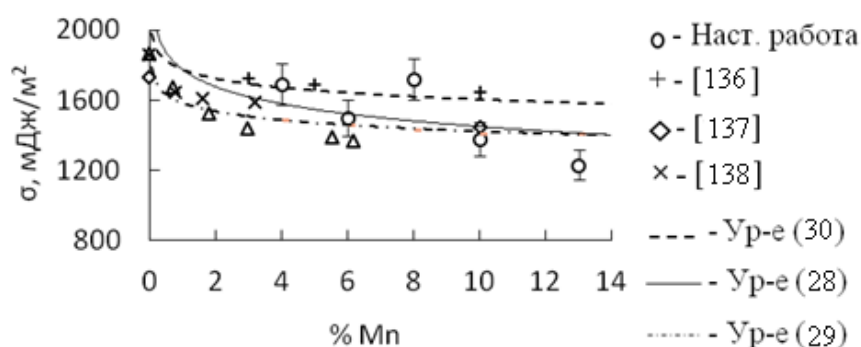


Рисунок 3.7 – Зависимость поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn от состава полученные автором –  $\circ$  и данные работы [136–138]. Линиями представлены результаты расчета по формулам (29–31)

Производную от коэффициента поверхностного натяжения по температуре рассматривали как удельную поверхностную энтропию в соответствии с выражением  $-\frac{d\sigma}{dT} = \eta$  [139]. Величина  $\eta$  представляет собой разность энтропии поверхностного слоя и объёмной жидкости. При нагреве расплава до температуры  $T^*$  обнаружен излом на температурных зависимостях как коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma(T)$ , так и температурного коэффициента поверхностного натяжения – поверхностной энтропии  $\gamma = -\frac{d\sigma}{dT}$  (см. рисунок 3.6 и таблицу 3.4). При достижении  $T^*$  поверхностная энтропия меняет знак с отрицательного на положительный.

Таблица 3.4 – Температура разрушения микрогетерогенности  $T^*$  для расплавов Fe-Mn, определенная из анализа температурной зависимости поверхностного натяжения  $\sigma(T)$  и поверхностной энтропии  $\gamma$

Расплав	$T^*$ , К	Температурный интервал, К	$-d\sigma/dT$ , мДж/м <sup>2</sup> ·К
Fe-4%Mn	1990	1920 – 1990	-2,33
		1990 – 2050	1,51
Fe-6%Mn	-	1800 – 2030	0,41
Fe-8%Mn	1990	1900 – 1990	-0,39
		1990–2050	0,87
Fe-10%Mn	-	1900 – 2020	-2,36
Fe-13%Mn	2010	1920 – 2010	-1,09
		2010 – 1720	0,90

Температурный коэффициент поверхностного натяжения  $\frac{d\sigma}{dT}$  также предложено выражать следующим уравнением [140]:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_1 + \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_2 + \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_3 \quad (32)$$

где  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_1 = \frac{1}{\omega} \sum x_i^\omega \bar{\omega}_i \frac{d\bar{\sigma}_i}{dT}$  – учитывает изменение с температурой работы выхода компонентов из глубины раствора в поверхностный слой, отнесенный к единице поверхности;  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_2 = \frac{1}{\omega} \sum x_i^\omega (\sigma - \bar{\sigma}_i) \frac{d\omega_i}{dT}$  – изменение парциально-молярных площадей вследствие теплового расширения;  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_3 = \frac{1}{T\omega} \sum x_i^\omega \bar{\omega}_i (\sigma - \bar{\sigma}_i)$  – изменение адсорбции компонентов;  $\omega$  – площадь поверхности,  $x_i^\omega$  – концентрация компонента  $i$  в поверхностном слое,  $\bar{\omega}_i$  – парциально-молярная величина площади поверхности,  $\bar{\sigma}_i$  – парциально-молярная величина поверхностного натяжения. Величины  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_1$  и  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_2$  – отрицательны, причем  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_1$  вдали от критической температуры (температуры плавления) постоянна. Второе слагаемое в уравнении (88) отрицательно  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_2$  и мало по абсолютной величине. Третье слагаемое в уравнении (88)  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_3$  положительно и с понижением температуры возрастает, поэтому в общем случае для раствора имеется температура  $T_0$ , при которой  $-\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_3 = \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_1 +$

$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_2$ . Таким образом, аномальное поведение поверхностного натяжения при нагреве образца (положительные значения  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$ ) объясняется положительным значением величины  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_3$  и ее увеличением при понижении температуры [140].

В рамках представлений теории свободного объема Бачинским А.И. получено уравнение, связывающее вязкость со свободным объемом  $\eta = B/(V - b)$ , где  $B$  и  $b$  – константы. Формулу Бачинского можно представить в следующем виде [16]:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{M}{B} - \frac{b}{B} d, \quad (33)$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость,  $d$  – плотность,  $M$  – молярная масса. Зависимости  $\frac{1}{\nu}(d)$  для расплавов Fe-Mn, рассчитанные по данным опыта, представлены на рисунке 3.8. Наибольшее отклонение от линейной зависимости обнаружено для расплава Fe-10%Mn.

Известно отношение динамической вязкости  $\eta$  к поверхностному натяжению  $\sigma$ , которое хорошо согласуется с экспериментальными данными для простых металлов [140]:

$$\frac{\eta}{\sigma} = \frac{16}{15} \cdot \sqrt{\frac{M}{kT}}, \quad (34)$$

где  $M$  – молярная масса;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура, К. Учитывая  $\eta = d\nu$ , нашли соотношение  $\nu/\sigma$  для расплавов Fe-Mn (рисунок 3.8). Наблюдается расхождение значений  $\frac{\nu}{\sigma}$ , вычисленных по экспериментальным данным и рассчитанным по формуле (34) при температурах близких к температуре ликвидус (см. рисунок 3.8). Расхождение отношения  $\frac{\nu}{\sigma}$ , полученного по экспериментальным данным и рассчитанным по эмпирической формуле, может рассматриваться как подтверждение микрогетерогенного состояния расплава.

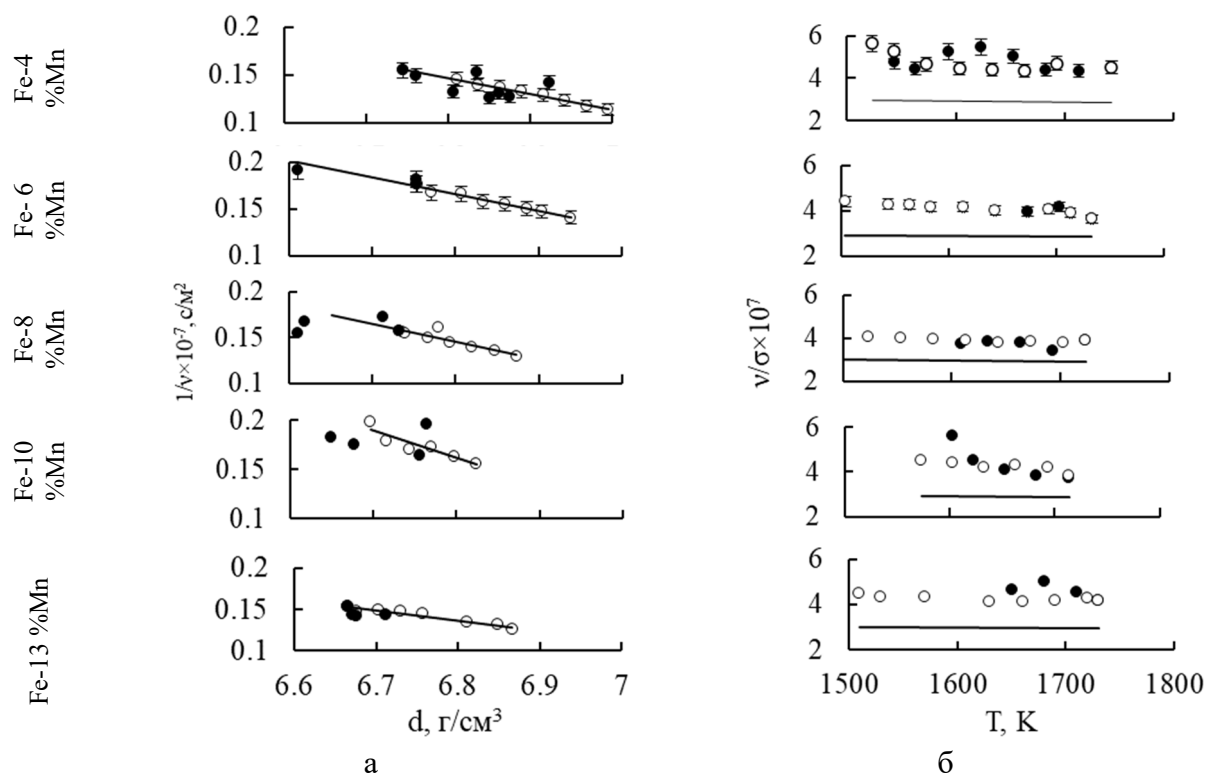


Рисунок 3.8 – Зависимость текучести ( $1/\nu$ ) от плотности (а) и температурная зависимость отношения  $\nu/\sigma$  расплавов системы Fe-Mn. Точками представлены экспериментальные данные, а линиями – результаты расчета по формулам (33) и (34)

### Выводы по главе 3

1. Обнаружены аномалии температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления и коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe-(4-12)%Mn при определенных для каждого состава температурах  $T^*$ . Обнаруженные аномалии интерпретируются как косвенные свидетельства разрушения микрогетерогенности расплавов Fe-Mn при нагреве до  $T^*$ .

2. Анализ температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов Fe-Mn в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакции показал, что при нагреве расплава до  $T^*$  происходит изменение характеристик вязкого течения – объема структурной единицы и энергии активации вязкого течения. Уменьшения объема структурной единицы вязкого течения может свидетельствовать о структурном переходе в расплаве (LLT), обусловленным разрушением микрогетерогенного состояния. Оценены

размеры микрогетерогенных включений в расплавах Fe-Mn как величина порядка 1,5–3,5 нм. Перегрев расплава Fe-Mn выше температуры  $T^*$  приводит к уменьшению характерного размера структурной единицы вязкого течения в 1,5-2 раза. Обнаружен минимум концентрационных зависимостей кинематической вязкости расплавов Fe-Mn при содержании марганца 8мас.%, в этом случае величина объема структурной единицы вязкого течения максимальна, что также свидетельствует о наличии микрогруппировок атомов Fe в расплаве Mn.

3. Обнаружены аномалии (изломы) на температурных зависимостях удельного электросопротивления расплавов Fe-Mn, которые сопровождаются скачкообразным изменением первой производной удельного электросопротивления по температуре  $\frac{d\rho}{dT}$ . Высказано предположение о том, что наличие излома температурной зависимости удельного электросопротивления свидетельствует о структурном переходе при нагреве расплава до определенной температуры  $T^*$ , выражающемся в разрушении его микрогетерогенной структуры. Предположение основано на представлениях о том, что близость величины  $\frac{d\rho}{dT}$  к нулю после нагрева расплава до  $T^*$  свидетельствует об увеличении избыточного свободного объема расплава.

4. Обнаружены аномалии (изломы) на температурных зависимостях коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn, которые сопровождаются скачкообразным изменением первой производной поверхностного натяжения по температуре  $\frac{d\sigma}{dT}$  (поверхностной энтропии). Обнаружено, что при достижении расплавом Fe-Mn температуры  $T^*$  поверхностная энтропия скачкообразно меняет свой знак с положительного на отрицательный. Высказано предположение о том, что наличие излома температурной зависимости поверхностной энтропии расплавов Fe-Mn свидетельствует о структурном переходе (LLT) при нагреве до  $T^*$ , выражающемся в разрушении его микрогетерогенной структуры.

5. Выполнена теоретическая оценка температуры  $T^*$  структурного перехода (LLT) в расплавах Fe-Mn. Впервые предложена модель структурного перехода (LLT) от гетерогенной системы к однородному на атомном уровне раствору железа в марганце при нагреве расплава до  $T^*$ : при температуре  $T^*$  проводимость гетерогенной системы становилась равно проводимости однородного на атомном уровне раствора. Расплав Fe-Mn как гетерогенная система понимался в виде матрицы из жидкого марганца и кластеров атомов железа. Расчет проводимости гетерогенной системы выполнен в рамках представлений теории проводимости неоднородных сред, раствора – по аддитивной зависимости. Получено расчетное значение температуры  $T^*=2020-2100$  К, что согласуется со опытным значением температуры  $T^*=1950$  К для сплавов Fe-Mn.

## 4 Результаты экспериментального изучения физических свойств и условий кристаллизации расплавов Fe-Mn-C

В данной главе проведены результаты измерения кинематической вязкости, удельного электросопротивления и коэффициента поверхностного натяжения расплавов системы Fe-Mn-C с содержанием Mn от 5,0 до 25,0 мас. % и C от 0,4 до 2,2 мас<sup>2</sup>. %. Обнаружены аномалии температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления и коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C, которые интерпретируются как свидетельства необратимого разрушения микрогетерогенности. Из температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения определена температура разрушения микрогетерогенности –  $T^*$ . Средствами электронной микроскопии и методом наноиндентирования проведен сравнительный анализ микроструктуры, кристаллического строения, и механических свойств в субмикробъемах закристаллизованных образцов Fe-12,0 % Mn-1,1 % C и Fe-25,0 % Mn-2,2 % C нагретых в жидком состоянии до  $T < T^*$  и  $T > T^*$ .

### 4.1 Кинематическая вязкость

Результаты измерения кинематической вязкости расплавов Fe-Mn-C представлены на рисунке 4.1. Измерения кинематической вязкости проведены в режиме нагрева от температуры ликвидус до 2050 К с последующим охлаждением до температуры солидус. Результаты согласуются с литературными данными о вязкости расплавов Fe-Mn-C [141]. Ветвление, т.е. несовпадение температурных зависимостей кинематической вязкости, полученных в режиме нагрева и последующего охлаждения образца (гистерезис) обнаружено в опыте со сплавом Fe-10.0%Mn-0.9%C. Во всех

---

<sup>2</sup>Составы всех исследованных в работе сплавов приведены в мас. %.



остальных опытах ветвление температурных зависимостей кинематической вязкости, измеренных в режиме нагрева и охлаждения образца, не обнаружено.

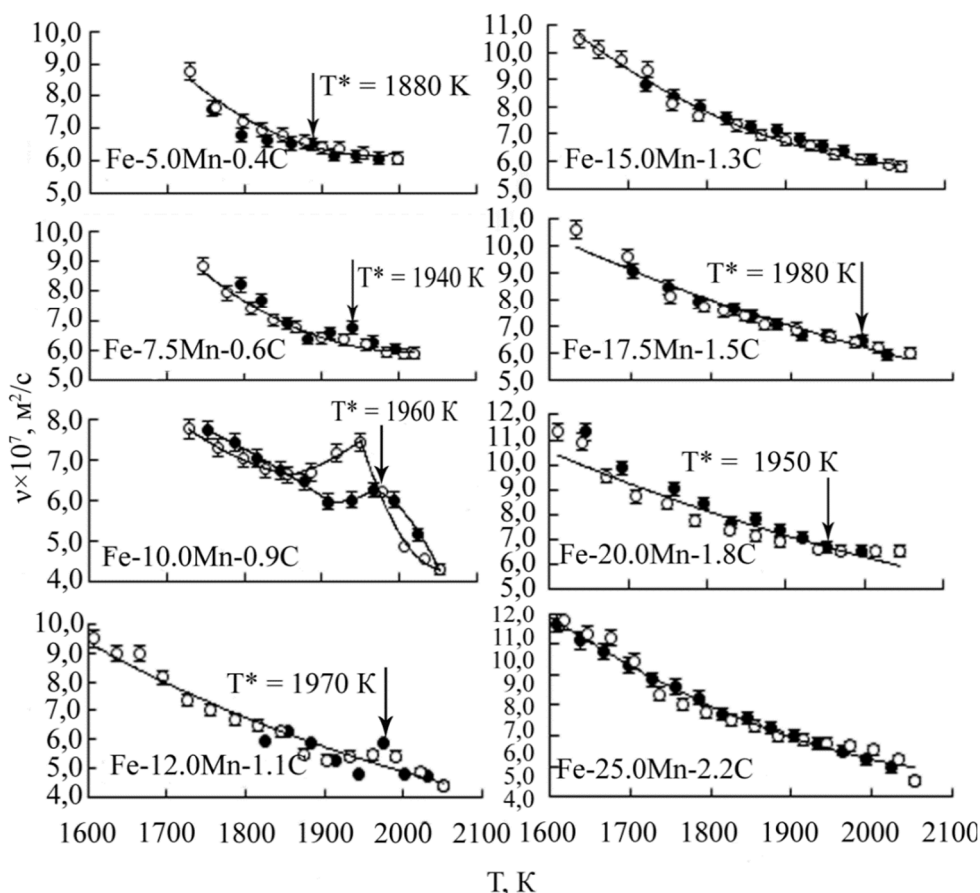


Рисунок 4.1 – Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Fe-Mn-C (●–нагрев; ○ – охлаждение).

С целью качественного анализа температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов Fe-Mn-C построены зависимости  $\ln(v)$  от обратной температуры ( $1/T$ ) (см. рисунок 4.2). Определена температура  $T^*$  (см. таблицу 4.1), при нагреве до которой происходит изменение характеристик вязкого течения, а значит, и структурного состояния расплава – энергии активации вязкого течения  $\varepsilon$  и энтропийного множителя  $A$  в уравнении Аррениуса-Френкеля-Эйринга [36]:

$$v = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) = \left(\frac{hN_A}{\mu} e^{-\frac{\Delta S^\#}{R}}\right) e^{\frac{\Delta H^\#}{RT}} = A \exp\left(\frac{E_{\text{вязк}}}{RT}\right) = A \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (35)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $N_A$  – число Авогадро,  $k$  – Постоянная Больцмана,  $\Delta G^\#$  – свободная энергия активации вязкого течения,  $\mu$  – молярная масса,

$\Delta H^\ddagger$  – энтальпия активации вязкого течения,  $\Delta S^\ddagger$  – энтропия активации вязкого течения,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $E_{\text{вязк}}$  ( $\varepsilon$ ) – энергия активации вязкого течения в расчете на моль (на атом),  $A = \frac{h}{v \cdot \rho}$  – энтропийный множитель ( $v$  – объем, приходящийся на единицу структуры расплава (ион, атом или кластер),  $\rho$  – плотность расплава). Величина энергии активации вязкого течения  $\varepsilon$  определена по углу наклона зависимости  $\ln(A)$  от  $1/T$ , а величина объема, приходящегося на структурную единицу расплава,  $v$  определена по величине предэкспоненциального множителя  $A$  (см. таблицу 4.1).

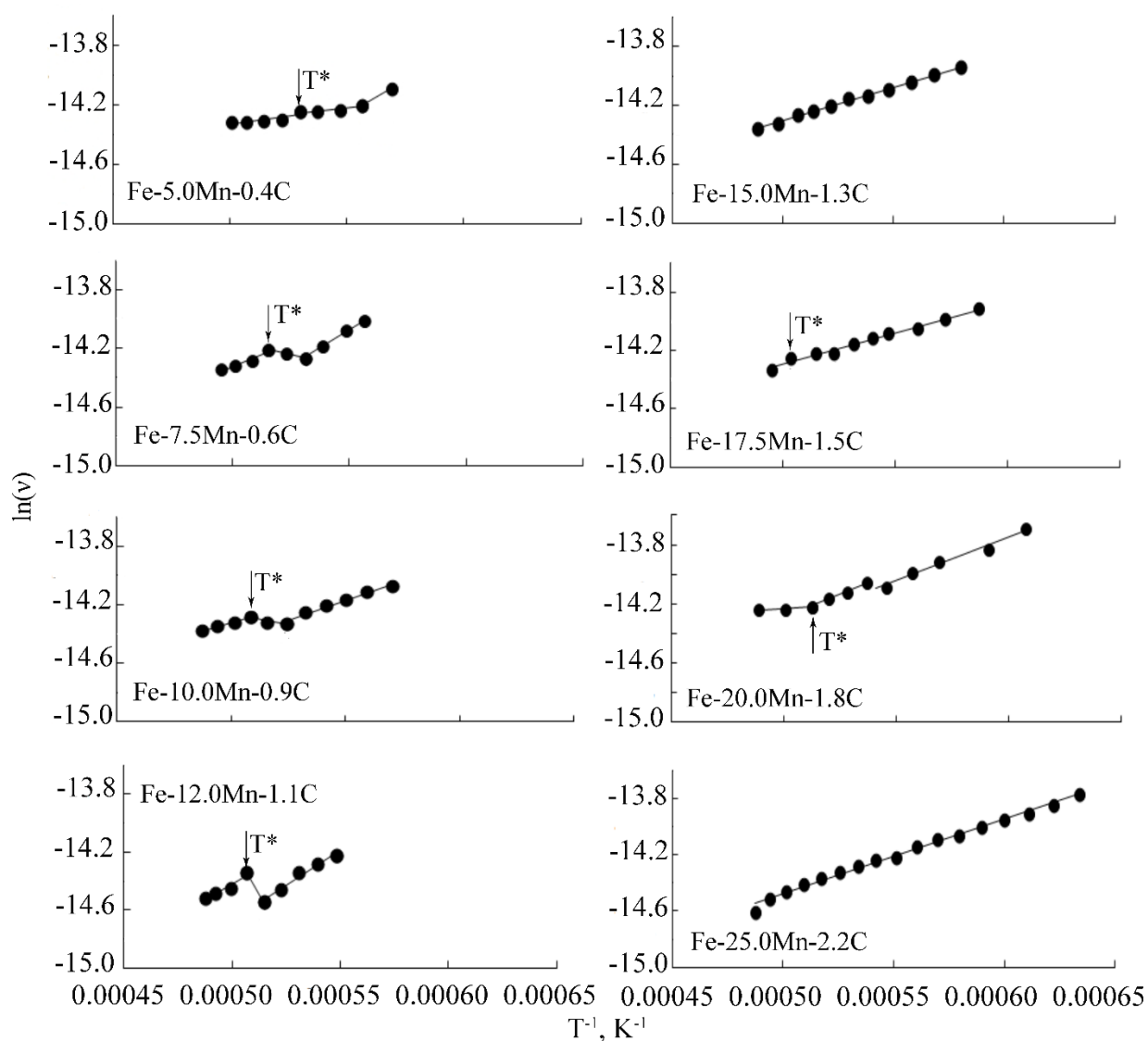


Рисунок 4.2 – Зависимости  $\ln v(1/T)$  для расплавов системы Fe-Mn-C в режиме нагрева.

Таблица 4.1 – Температура разрушения микрогетерогенности  $T^*$ , определенная из анализа температурной зависимости кинематической вязкости  $\nu(t)$ ; энергия активации вязкого течения  $\varepsilon$  и объем  $\nu$ , приходящийся на структурную единицу вязкого течения расплавов Fe-Mn-C в режимах нагрева и охлаждения.

Расплав	$T^*$ , К	$(\varepsilon^{\text{нагр}} / \varepsilon^{\text{охл}}) \times 10^{20}$ , Дж/К	$(\nu^{\text{нагр}} / \nu^{\text{охл}}) \times 10^{31}$ , м <sup>3</sup>
Fe-5,0%Mn-0,4%C	1880	12,40 / 5,91 = 2,10	21,73 / 1,45 = 14,99
Fe-7,5%Mn-0,6%C	1940	13,66 / 6,71 = 2,04	29,98 / 1,95 = 15,37
Fe-10,0%Mn-0,9%C	1960	7,47 / 5,81 = 1,29	3,05 / 1,57 = 1,94
Fe-12,0%Mn-1,1%C	1970	13,35 / 7,05 = 1,89	32,98 / 2,85 = 11,57
Fe-15,0%Mn-1,3%C	-	6,23 / 5,72 = 1,09	1,78 / 1,50 = 1,19
Fe-17,5%Mn-1,5%C	1980	6,29 / 6,21 = 1,01	1,87 / 1,80 = 1,04
Fe-20,0%Mn-1,8%C	1950	7,42 / 5,95 = 1,25	2,85 / 1,65 = 1,73
Fe-25,0%Mn-2,2%C	-	7,33 / 6,88 = 1,07	3,51 / 2,92 = 1,20

Обнаружено, что большее значение энергии активации  $\varepsilon$  и объема структурной единицы вязкого течения  $\nu$  соответствует температуре ниже  $T^*$ , меньшее – выше  $T^*$ . Уменьшение величины объема структурной единицы вязкого течения является косвенным свидетельством разрушения микрогетерогенного состояния расплава. Таким образом, можно сделать предположение о смене режима вязкого течения при нагреве расплава до  $T^*$ , обусловленным разрушением микрогетерогенности. Для расплавов Fe-15%Mn-1,3%C и Fe-25%Mn-2,2%C температуры  $T^*$  как свидетельства структурного перехода определить не удалось. Микрогетерогенный расплав можно представить совокупностью дисперсных частиц, которые и являются структурными единицами вязкого течения. При переходе расплава в однородное на атомном уровне состояние структурными единицами вязкого течения становятся отдельные атомы [125]. Величина объема структурной единицы вязкого течения при температуре выше  $T^*$  отвечает размеру атома.

Опираясь на данные вискозиметрического исследования расплавов Fe-Mn-C (см. рисунок 4.1–4.2) по предэкспоненциальному множителю были оценены размеры дисперсной частицы микрогетерогенного расплава в диапазоне температур  $T < T^* - d_1(\text{нм})$  и  $T > T^* - d_2(\text{нм})$ . Экспериментальные

политермы кинематической вязкости (см. рисунок 4.1) аппроксимировали зависимостями вида [125]:

$$\nu = Bd^{-1/2}T^{1/2}e^{\varepsilon_0/kT}, \quad (36)$$

где  $B = \text{const}$ .

В работе по опытным температурным зависимостям вязкости расплавов Fe-Mn-C (см. рисунок 4.1) оценили характерный размер структурных единиц вязкого течения. Расчет выполнили в каждом случае для двух политерм. Первую политерму описали по уравнению (36) путем аппроксимации опытных данных, полученных для температур менее  $T^*$ . По этой политерме оценили характерный размер структурной единицы вязкого течения –  $d_1$ . Вторую политерму получили путем аппроксимации данных вискозиметрического эксперимента, полученных при температурах выше  $T^*$ . По второй политерме также определили соответствующий размер структурных единиц вязкого течения –  $d_2$ . Плотность расплава ввиду оценочного характера расчета определили из аддитивной зависимости. Результаты расчета величины структурной единицы вязкого течения представлены в таблице 4.2. Результат оценки позволяет сделать вывод о том, что перегрев расплава выше температуры  $T^*$  приводит к уменьшению характерного размера структурной единицы вязкого течения.

Таким образом, в данном разделе в результате анализа температурных зависимостей вязкости металлических расплавов в рамках теории абсолютных скоростей реакций оценены характерные размеры микронеоднородных включений в расплавах Fe-Mn-C как величина порядка 2-9 нм.

Таблица 4.2 – Характерный размер структурных единиц вязкого течения расплавов Fe-Mn-C в диапазоне температур  $T < T^*$  и  $T > T^*$ .

Расплав, мас. %	$d_1, \text{нм}$	$d_2, \text{нм}$	$d_1/d_2$
Fe-5,0%Mn-0,4%C	7.30	1.99	3.67
Fe-7,5%Mn-0,6%C	8.57	2.31	3.72
Fe-10,0%Mn-0,9%C	2.74	2.07	1.32
Fe-12,0%Mn-1,1%C	8.99	2.78	3.23
Fe-15,0%Mn-1,3%C	2.09	2.02	1.03
Fe-17,5%Mn-1,5%C	2.14	2.13	1.01
Fe-20,0%Mn-1,8%C	2.64	2.12	1.25
Fe-25,0%Mn-2,2%C	2.93	2.82	1.04

Концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов Fe-Mn-C от содержания марганца представлены на рисунке 4.3. Обращает внимание минимум при содержании марганца 10-12 мас.%. Известна связь вязкости расплава с особенностями фазовой диаграммы (см. рисунок 4.3); наличие минимума концентрационной зависимости вязкости характерно для жидких сплавов с преимущественным взаимодействием одноименных атомов [3, 186]. Обращает внимание (см. таблицы 4.1 и 4.2), что для расплавов Fe-Mn-C с содержанием марганца 10-12 мас.% величина объема структурной единицы вязкого течения значительно больше, чем для остальных образцов, что также свидетельствует о микрогетерогенности расплава.

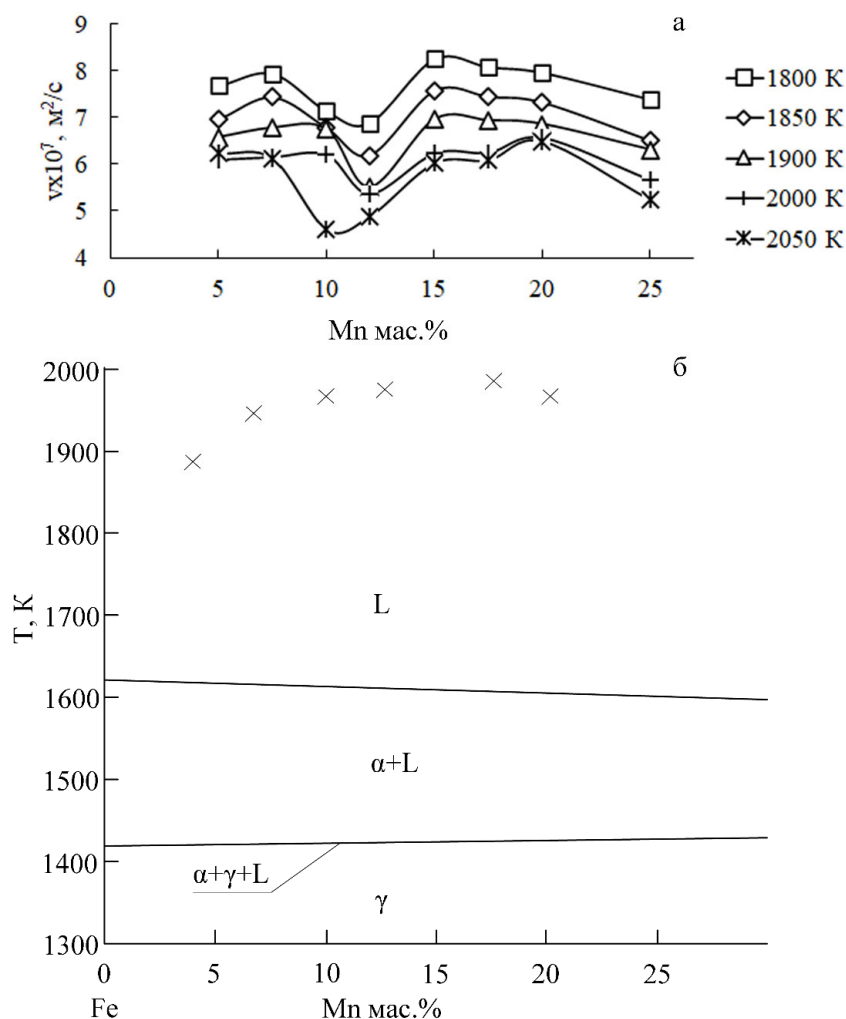


Рисунок 4.3 – Концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов Fe-Mn-C полученные в режиме охлаждения (а) и политермический разрез диаграммы состояния Fe-Mn-C при 10 ат.% С с нанесенными температурами  $T^*$ , определенными по температурным зависимостям кинематической вязкости.

## 4.2 Удельное электросопротивление

Результаты измерения удельного электросопротивления расплавов Fe-Mn-C представлены на рисунке 4.4 и согласуются с литературными данными [130]. Во всех опытах наблюдалось расхождение температурных зависимостей удельного электросопротивления, измеренных в режиме нагрева и последующего охлаждения образца, т.е. гистерезис.

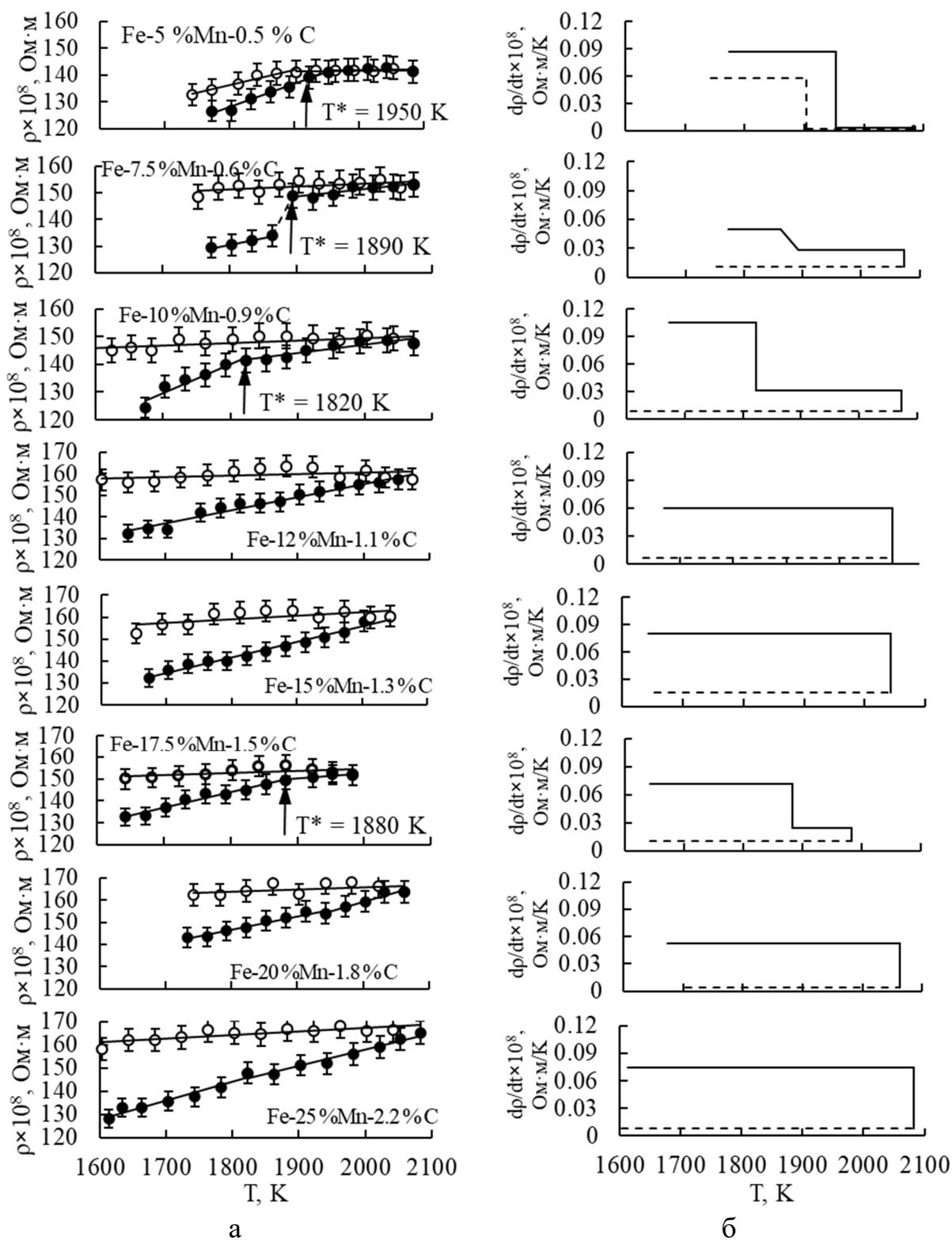


Рисунок 4.4 – Температурные зависимости удельного электросопротивления (а), и температурного коэффициента удельного электросопротивления (б) расплавов Fe-Mn-C (— нагрев, ---охлаждение).

В режиме нагрева величина удельного электросопротивления расплава оказалась значительно ниже, чем при последующем охлаждении, что

сопровождалось значительным уменьшением температурного коэффициента удельного электросопротивления. В опытах с расплавами Fe-5,0%Mn-0,5%C, Fe-7,5%Mn-0,6%C, Fe-10,0%Mn-0,9%C и Fe-17,5%Mn-1,5%C также обнаружен излом температурной зависимости удельного электросопротивления при нагреве до температур 1820-1950 К, который сопровождался скачкообразным уменьшением температурного коэффициента удельного электросопротивления. Считали гистерезис температурных зависимостей удельного электросопротивления расплава свидетельством структурного перехода – разрушения микрогетерогенного состояния – при нагреве до определенной для каждого состава температуры  $T^*$  [41]. Значение температуры  $T^*$  для расплавов Fe-Mn-C определяли по излому на температурной зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$ .

Таким образом, жидкие металлические сплавы Fe-Mn-C в определенном интервале температур и концентраций можно рассматривать как многофазные системы, химически и структурно микронеоднородные среды. Отсюда экспериментальное изучение эффективных значений электросопротивления расплавов Fe-Mn-C в режиме нагрева и последующего охлаждения образца позволяет определить температуру  $T^*$ , при нагреве до которой происходит структурный переход от гетерогенного расплава к расплаву со статистическим распределением атомов.

Обращает внимание уменьшение значения температурного коэффициента удельного сопротивления  $d\rho/dT$  жидких сплавов Fe-Mn-C (см. рисунок 4.4). По представлениям S.R.Nagel и J.Гаус близость к нулю величины  $d\rho/dT$  свидетельствует о наличии избыточного свободного объема в расплаве [129]. Наличие избыточного свободного объема в свою очередь является предпосылкой аморфизации металла при последующем охлаждении и кристаллизации.

По результатам измерений построены концентрационные зависимости удельного электросопротивления расплавов Fe-Mn-C (см. рисунок 4.5). Отмечено, что при увеличении содержания Mn свыше 12 мас.% удельное



электросопротивление меняется слабо, как было отмечено ранее в работе [141], это свидетельствует о наличии микронеоднородностей в расплаве. Примечательно, что при нагреве расплавов Fe-Mn-C выше температуры 1970 К происходит размытие отмеченного участка концентрационной зависимости со слабым изменением  $\rho$  от состава, что свидетельствует о разрушении микрогетерогенности.

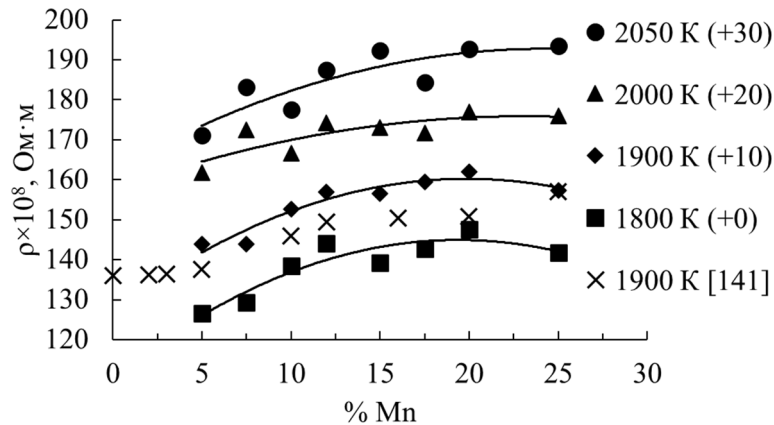


Рисунок 4.5 – Концентрационные зависимости удельного электросопротивления расплавов Fe-Mn-C в режиме нагрева. × – данные работы [141]. В круглых скобках указана величина смещения.

С целью теоретического определения  $T^*$  авторами проведен расчет удельного электросопротивления расплавов Fe-Mn-C в жидком состоянии для интервала температур 1500 – 2300 К. Температура  $T^*$  понималась как температура, при нагреве до которой проводимость гетерогенного расплава становится равной проводимости раствора с однородным распределением разнородных атомов. Микрогетерогенный расплав представлялся гетерогенной системой в виде матрицы из жидкого раствора Fe-C и включений Mn. Эффективное удельное электросопротивление микрогетерогенных расплавов Fe-Mn-C рассчитывали в рамках теории проводимости неоднородных сред [132]. Расчет удельного электросопротивления микрогетерогенного расплава  $\rho_{из}$  и  $\rho_{вз}$  был проведен по выражениям, полученным Г.Н. Дульневым и В.В. Новиковым для гетерогенной системы с изолированными включениями  $\rho_{из}$  [132]:

$$\frac{\rho_{\text{из}}}{\rho_1} = \left( 1 - \frac{m_2}{(1-\nu)^{-1} + (1+m_2) \left(1 - m_2^{\frac{2}{3}}\right) \left(1 + m_2^{\frac{1}{3}}\right)} \right)^{-1}, \quad (37)$$

где  $\rho_1$  – удельное электросопротивление среды;  $\nu = \frac{\rho_1}{\rho_2}$  – отношение удельного электросопротивления среды к удельному электросопротивлению включений в неоднородном расплаве;  $m_2 = \frac{V_2}{V}$  – объемная доля включений. Альтернативно расчет удельного электросопротивления микрогетерогенного расплава с изолированными включениями  $\rho_{\text{из}}$  выполнили и по известной формуле Оделевского [132]:

$$\rho_{\text{из}} = \rho_1 \frac{2 + m_2 + (1 - m_2)\nu}{2 \cdot m_2 \cdot (\nu - 1) + 2 + \nu}, \quad (38)$$

Результат расчета по формуле Оделевского (38) согласуется с результатом, полученным по формуле (37). Расчет удельного электросопротивления микрогетерогенного расплава  $\rho_{\text{вз}}$  также был проведен по выражению, полученным Г.Н. Дульневым и В.В. Новиковым для гетерогенной системы с взаимопроникающими включениями [132]:

$$\frac{\rho_{\text{вз}}}{\rho_1} = \left( c^2 + \nu(1-c)^2 + \frac{2 \cdot c \cdot (1-c)}{c - \frac{c}{\nu} + \frac{1}{\nu}} \right)^{-1}, \quad (39)$$

где  $c$  – положительный корень кубического уравнения  $2c^3 - 3c^2 + 1 = m_2$ .

Расчет удельного электросопротивления однородного раствора марганца и углерода в железе ( $\rho_{ad}$ ) проводили по аддитивной зависимости с использованием взятых из литературы [130, 133] опытных данных об удельном электросопротивлении жидкого марганца  $\rho_{Mn}(T)$  и удельном электросопротивлении расплавов Fe-C  $\rho_{Fe-C}(T)$ . В результате по температурным зависимостям величин  $(\rho_{\text{из}} - \rho_{ad})$ , и  $(\rho_{\text{вз}} - \rho_{ad})$  определены температуры  $T^* = 1760 \dots 2140$  К, при которых удельное электросопротивление гетерогенной системы становится равным сопротивлению однородного раствора Mn в растворе Fe-C  $\rho_{ad}$  (см. таблицу 4.3). В качестве примера на

рисунке 4.6 представлен результат расчета удельного электросопротивления гетерогенного расплава Fe-10%Mn-1%C по формулам (37), (39), по аддитивной зависимости и разности ( $\rho_{из}-\rho_{ад}$ ), ( $\rho_{вз}-\rho_{ад}$ ). Значения удельного электросопротивления расплавов Fe-Mn-C, определенные по аддитивной зависимости, согласуются с экспериментальными данными, полученными в режиме охлаждения (см. рисунок 4.6). Значения удельного электросопротивления расплавов Fe-Mn-C в жидком состоянии как гетерогенной системы, определенные по формулам (37) и (39), согласуются с экспериментальными данными, полученными в режиме нагрева (см. рисунок 4.6).

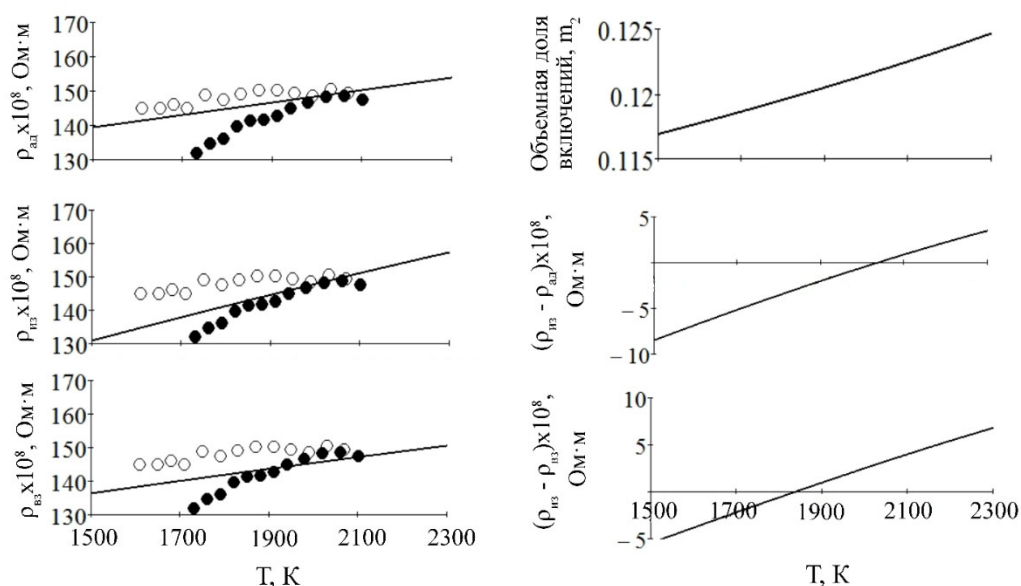


Рисунок 4.6 – Температурные зависимости удельного электросопротивления расплава Fe-10%Mn-1%C с  $\rho_{из}$ ,  $\rho_{вз}$  и  $\rho_{ад}$ , объемной доли включений  $m_2$ , величин  $(\rho_{из}-\rho_{ад})$  и  $(\rho_{вз}-\rho_{ад})$ . Сплошные линии – расчетные данные, точки – экспериментальные данные (см. рисунок 4.4).

Таблица 4.3 – Температура разрушения микрогетерогенности  $T^*$  для расплавов Fe-Mn-C, определенная из анализа температурной зависимости удельного электросопротивления  $\rho(t)$  и рассчитанная по формулам (37) и (39).

Расплав	$T^*$ , К	$T^*$ , К расчет по формуле (39)	$T^*$ , К расчет по формуле (37)
Fe-5,0%Mn-0,4%C	1950	1850	2140
Fe-7,5%Mn-0,6%C	1890	1840	2060
Fe-10,0%Mn-0,9%C	1820	1830	2010
Fe-12,0%Mn-1,1%C	-	1820	1960
Fe-15,0%Mn-1,3%C	-	1810	1910
Fe-17,5%Mn-1,5%C	1880	1800	1860
Fe-20,0%Mn-1,8%C	-	1790	1810
Fe-25,0%Mn-22%C	-	1770	1720

### 4.3 Коэффициент поверхностного натяжения

Проведены измерения коэффициента поверхностного натяжения сплавов Fe-(5,0-25,0)мас.%Mn-(0,4-2,2)мас.%C в жидком состоянии в режиме охлаждения. Обнаружено, что поверхностное натяжение во всех опытах уменьшается с понижением температуры, что аномально для металлических расплавов. Построена зависимость поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C от содержания марганца (см. рисунок 4.7). Рассчитано значение поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C по уравнению, предложенному Картау G.A. для двухкомпонентных систем (сплошная линия на рисунках 4.7 и 4.8) [134]:

$$\sigma_{\alpha/\beta} = \frac{\omega_{A,\alpha/\beta}^0}{\omega_{A,\alpha/\beta}} \sigma_{A,\alpha/\beta}^0 + \frac{RT}{\omega_{A,\alpha/\beta}} \ln \left( \frac{X_{A,\alpha/\beta}}{X_{A,b\alpha}} \right) + \frac{\Delta G_{A,\alpha/\beta}^E - \Delta G_{A,b\alpha}^E}{\omega_{A,\alpha/\beta}} =$$

$$\frac{\omega_{B,\alpha/\beta}^0}{\omega_{B,\alpha/\beta}} \sigma_{B,\alpha/\beta}^0 + \frac{RT}{\omega_{B,\alpha/\beta}} \ln \left( \frac{X_{B,\alpha/\beta}}{X_{B,b\alpha}} \right) + \frac{\Delta G_{B,\alpha/\beta}^E - \Delta G_{B,b\alpha}^E}{\omega_{B,\alpha/\beta}} \quad (40)$$

где  $\omega_{i,\alpha/\beta}^0$  – стандартная молярная площадь компонента  $i$ ,  $\omega_{i,\alpha/\beta}$  – молярная площадь компонента  $i$ ,  $\sigma_{i,\alpha/\beta}^0$  – поверхностная энергия чистого компонента  $i$ ,  $X_{i,\alpha/\beta}$  – мольная доля  $i$ -го компонента в поверхностном слое,  $X_{i,b\alpha}$  – мольная доля  $i$ -го компонента в объеме,  $\Delta G_{i,\alpha/\beta}^E$  и  $\Delta G_{i,b\alpha}^E$  – молярная избыточная энергия Гиббса  $i$ -го компонента в объеме и в поверхностном слое, соответственно. При вычислении коэффициента поверхностного натяжения сплавов Fe-Mn-C в жидком состоянии, предполагали первым компонентом в уравнении (40) сплав

Fe-C, вторым компонентом – Mn. Экспериментальные данные, представленные на рисунках 4.7 и 4.8, согласуются с результатом расчета по уравнению (40).

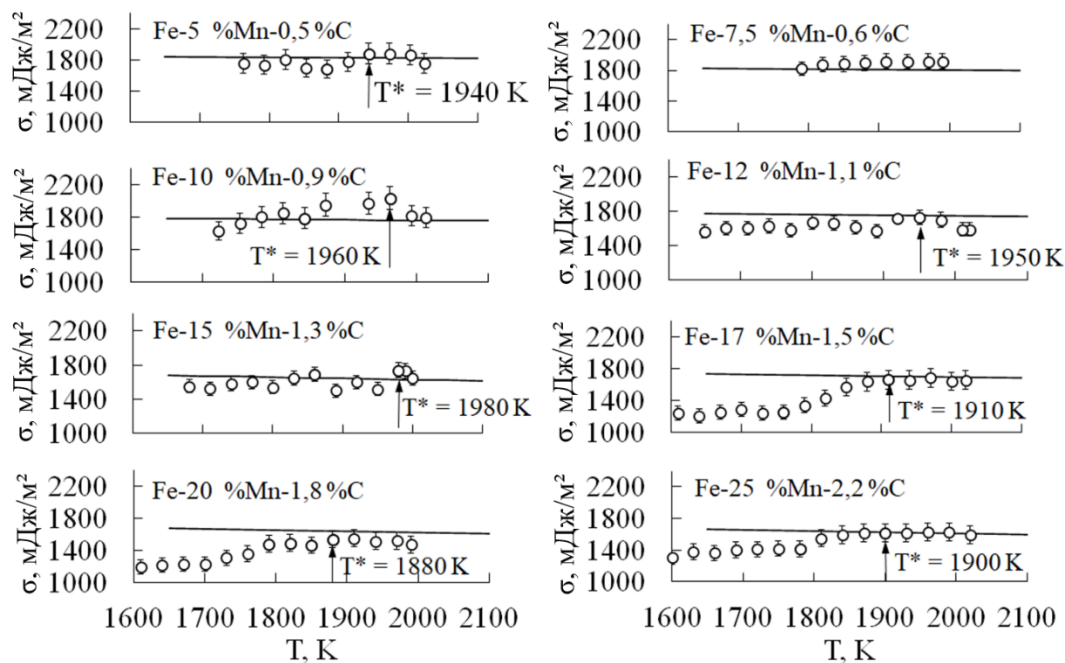


Рисунок 4.7 – Температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C. Сплошная линия – результат расчета по уравнению (40).

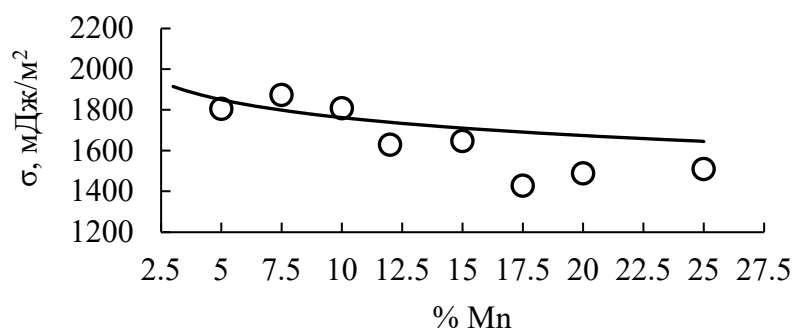


Рисунок 4.8 – Зависимость поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C от содержания Mn: ○ экспериментальные данные при  $T = 1820$  К; сплошная линия – результат расчета по уравнению (40).

Таблица 4.4 – Температура  $T^*$ , нагрев до которой приводит к разрушению микрогетерогенности расплавов Fe-Mn-C, определенная из анализа температурной зависимости поверхностного натяжения  $\sigma(T)$ ; значение поверхностной энтропии расплава  $\eta = -d\sigma/dT$  в определенном температурном интервале  $\Delta T$ .

Сплав Fe-Mn-C (мас.%)	Мольная доля компонентов в поверхностном слое			$T^*$ , К	Температурный интервал $\Delta T$ , К	$\eta = -d\sigma/dT$ , мДж/м <sup>2</sup> ·К
	Fe	Mn	C			
Fe-5,0%Mn-0,4%C	0,76	0,20	0,04	1940	1890 – 1940	-3,29
					1940 – 2020	1,35
Fe-7,5%Mn-0,6%C	0,68	0,28	0,04	-	1790 - 1990	0,41
Fe-10,0%Mn-0,9%C	0,60	0,34	0,60	1690	1720 - 1960	-1,71
					1960 – 2010	5,06
Fe-12,0%Mn-1,1%C	0,56	0,38	0,06	1950	1890 – 1950	-2,58
					1950 – 2020	2,23
Fe-15,0%Mn-1,3%C	0,49	0,44	0,07	1980	1860 - 1980	-0,38
					1980 – 2000	4,49
Fe-17,5%Mn-1,5%C	0,44	0,48	0,08	1910	1760 – 1910	-2,95
					1910 – 2020	0,08
Fe-20,0%Mn-1,8%C	0,41	0,51	0,08	1880	1610 – 1880	-1,44
					1880 – 1990	0,57
Fe-25,0%Mn-2,2%C	0,34	0,57	0,09	1900	1780 – 1900	-1,62
					1900 – 2020	0,14

Поверхностная активность растворенного вещества на границе раздела «расплав – инертный газ» определяется из соотношения [142]:

$$G = - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (41)$$

Если  $G > 0$  растворенное вещество поверхностно-активное, если  $G < 0$ , то растворенное вещество поверхностно-инактивное. Опытным путем установлено, что марганец поверхностно-активный по отношению к железу элемент [143], углерод же по отношению жидкому железу обладает слабой

поверхностной активностью [140]. Оценка мольной доли компонентов в поверхностном слое расплавов из Fe-Mn-C позволяет сделать вывод о том, что при увеличении содержания в жидком сплаве марганца от 5,0 до 10,0 мас. % и углерода от 0,5 до 0,9 мас. % увеличивается содержания поверхностно-активных компонентов с одновременным снижением содержания поверхностно-инактивных компонентов (см. таблицу 4.4). Можно также предположить, что с увеличением содержания в расплаве Mn до 10,0 мас. % и C до 0,9 мас. % образуются карбиды FeC и MnC. При достижении содержания Mn 10,0 вес. % и C - 0,9 вес. % происходит насыщение расплава карбидами и с дальнейшим увеличением содержания марганца и углерода карбиды не образуются [130].

Обращает внимание увеличение поверхностного натяжения с ростом температуры, что аномально для металлических расплавов. Известно, что положительные значения температурного коэффициента поверхностного натяжения связаны с изменением адсорбции компонентов в расплаве и при достижении некоторой температуры  $T_0$  знак температурного коэффициента поверхностного натяжения может поменяться с положительного на отрицательный [140]. Ранее подобное аномальное поведение температурного коэффициента поверхностного натяжения также было обнаружено для ряда двойных и тройных монотектических жидких сплавов [144], характеризующихся наличием купола несмешиваемости на диаграмме состояния. G. Картау, основываясь на данных о поверхностном натяжении таких систем, предположил, что температурный коэффициент поверхностного натяжения меняет свой знак с отрицательного на положительный вблизи линии поверхностного фазового перехода [145]. Данный переход обусловлен конкуренции между адсорбцией различных компонентов расплава. Согласно теории J.W. Sahn's в многокомпонентных неоднородных жидкостях будет происходить поверхностный фазовый переход первого рода: минимизация свободной энергии системы будет приводить к двум решениям при различном

содержании поверхностно-активных компонентов; при этом фазовом переходе будет меняться химический состав поверхностного слоя [146].

Будем рассматривать температурный коэффициент поверхностного натяжения как величину удельной поверхностной энтропии  $-\frac{d\sigma}{dT} = \eta$  согласно подходу Б.Д. Сумма[139]. В таблице 4.4 приведены значения величин  $\eta$ . Установлено, что при достижении определенной для каждого состава сплава Fe-Mn-C температуры  $T^*$  поверхностная энтропия  $\eta$  меняет знак с отрицательного на положительный, что является косвенным свидетельством структурного перехода, связанного с разрушением микрогетерогенного состояния, в расплаве при температуре  $T^*$ . Значения температур  $T^*$  (см. таблицу 4.4), при нагреве до которых происходит разрушение микрогетерогенного состояния расплавов, согласуются с аналогичными, определенными ранее автором по аномалиям температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления расплавов Fe-(5,0-25,0) мас. % Mn-(0,4-2,2)мас.% C. На основе подхода C.S. Santos объясним аномальное увеличение поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C с ростом температуры [147]. Дифференцирование уравнения Батлера по температуре привело C.S. Santos к следующему выражению для температурного коэффициента поверхностного натяжения расплава:

$$\frac{d\sigma}{dT} = S_1 \frac{d\sigma_1}{dT} + S_2 \frac{d\sigma_2}{dT} - S_1 \left(1 - \frac{2\alpha_{p,1}T}{3}\right) \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} + \left(1 - \frac{2(S_1\alpha_{p,1} + S_2\alpha_{p,2})}{3}\right) \frac{R}{\omega_2} \ln\left(\frac{X_2^\omega}{X_2}\right) \quad (42)$$

где  $\sigma_i$  – поверхностное натяжение  $i$ -го компонента расплава (индекс 2 относится к поверхностно-активному компоненту);  $S_i$  – доля площади поверхности, отнесенная к  $i$ -му компоненту;  $\alpha_{p,i} = \frac{1}{\rho_i} \left(\frac{d\rho_i}{dT}\right)_p$  – изобарная расширяемость;  $\omega_2$  – молярная площадь поверхности поверхностно-активного компонента;  $X_2^\omega$  и  $X_2$  – мольная доля второго компонента в поверхностном слое и в объеме расплава;  $\rho_i$  – плотность компонента  $i$ . Анализ уравнения (42) показывает, что величина температурного коэффициента поверхностного натяжения расплава определяется вкладом температурных коэффициентов его компонентов, разностью между поверхностными натяжениями, компонентов,



химическим составом расплава и его поверхностного слоя. Отмечено, что относительно низкие температуры и большие величины  $\frac{X_2^\omega}{X_2}$  определяют положительные значения температурного коэффициента поверхностного натяжения расплава [147]. Выполнен расчет температурного коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C по уравнению (42). Расплав Fe-Mn-C был представлен как бинарная система, состоящая из жидкого сплава Fe-C и жидкого Mn. Расчет выполнен на основе опытных данных о поверхностном натяжении жидкого Mn [148], плотности жидкого Mn [149], поверхностном натяжении расплавов Fe-C [150], плотности расплавов Fe-C [151]. Расчетные зависимости обнаружили постепенное снижение температурного коэффициента поверхностного натяжения  $\frac{d\sigma}{dT}$  с увеличением температуры (см. рисунок 4.9). Только для расплава с содержанием 20,0 мас.% Mn рассчитанные значения температурного коэффициента поверхностного натяжения  $\frac{d\sigma}{dT}$  были отрицательны во всем температурном интервале от 1800 до 2100 К. Такое поведение рассчитанного температурного коэффициента  $\frac{d\sigma}{dT}$  объясняется снижением доли площади поверхности, занимаемой расплавом Fe-C с положительными температурным коэффициентом поверхностного натяжения, с одновременным уменьшением величины  $\frac{X_2^\omega}{X_2}$  со значения 3,62 для расплава с Fe-5%Mn-0,4%C до значения 2,4 для расплава содержащего Fe-20% Mn-1,8%C. Ранее для трех бинарных систем было установлено, что величина  $\frac{X_2^\omega}{X_2} > 2,67$  при положительных значениях температурного коэффициента поверхностного натяжения [152].

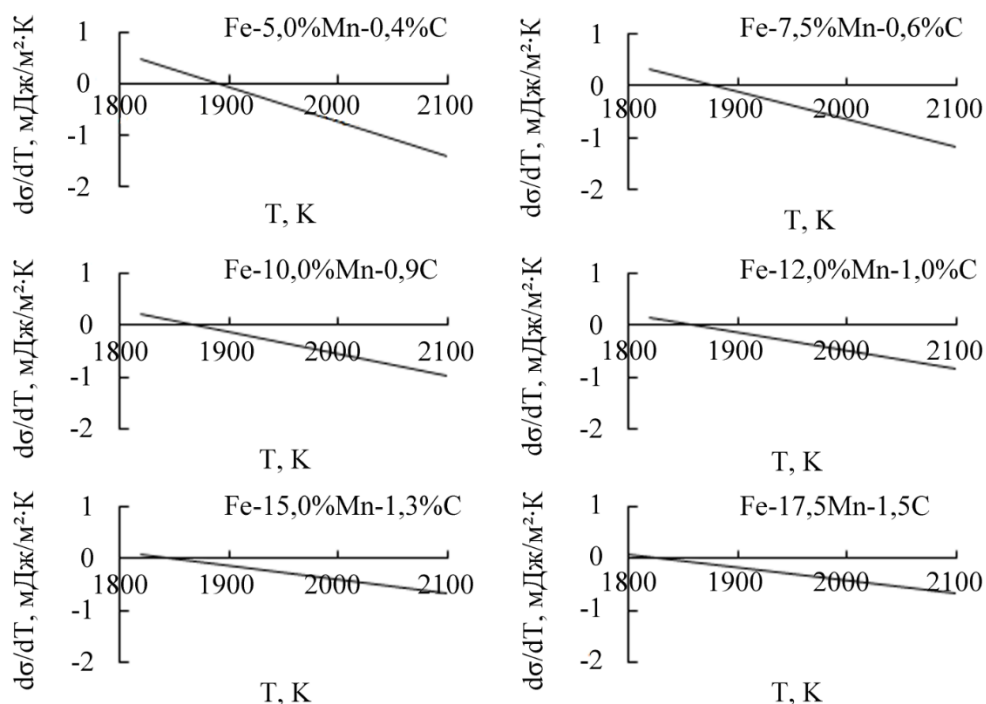


Рисунок 4.9 – Температурные зависимости  $\frac{d\sigma}{dT}$  расплавов Fe-(5,0–17,5%)Mn-(0,4–1,5%)C, рассчитанные по уравнению (42)

Согласно M. Solerade, C.S. Santos, такой подход для расчета температурного коэффициента поверхностного натяжения применим для расплавов, у которых плотность вещества в поверхностном слое больше плотности в объеме [147]. Проведен расчет плотности вещества в поверхностном слое и его плотности в объеме для расплавов Fe-Mn-C [153]. Расплав Fe-Mn-C представляли как двухкомпонентную систему, состоящую из расплава Fe-C и жидкого Mn. Плотность в объеме расплава определяли по формуле:

$$\rho^{\omega} = f_{FeC}^{-3/2} \rho_{FeC} \left\{ 1 + \left[ \left( \frac{f_{Mn}}{f_{FeC}} \right)^{-3/2} \frac{\rho_{Mn}}{\rho_{FeC}} - 1 \right] \phi_{Mn}^s \right\} \quad (4)$$

где  $\rho_{Mn}$  и  $\rho_{FeC}$  плотность жидкого Mn и расплава Fe-C, соответственно;  $\phi_i$  и  $\phi_i^s$  – объемные доли i-го компонента в объеме и в поверхностном слое, соответственно;  $f_i$  – коэффициент упаковки i-го компонента (принимали  $f = 1,209$ ). Предполагали, что в поверхностном слое будет концентрироваться компонент с меньшей плотностью. В том случае, когда плотность вещества в поверхностном слое больше плотности в объеме расплава, будет возникать конкуренция между поверхностно-активными силами и силой Архимеда.

Оказалось, что для расплавов Fe-Mn-C, содержащих менее 17,3ат.% марганца, плотность поверхностного слоя выше, чем в объеме. Следовательно, для этих составов поверхностный слой будет формироваться как жидким марганцем, так и расплавом Fe-C. Для расплавов Fe-Mn-C, содержащих более 17,3ат. % марганца, плотность поверхностного слоя ниже, чем в объеме. В этом случае не будет механизма, препятствующего сконцентрироваться атомам Mn полностью на поверхности расплава. Отсюда уравнение (42) применимо только для расплавов Fe-Mn-C содержащих менее 17,3ат. % марганца.

Расчет температурного коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C по формуле (42) обнаружил изменение знака  $\frac{d\sigma}{dT}$  положительного на отрицательный при температурах близких к  $T^*$  (см. рисунок 4.9 и таблицу 4.4).

#### 4.4 Термодинамическая устойчивость микрогетерогенных состояний в расплавах Fe-Mn-C

Рассмотрим расплав Fe-C-Mn как микрогетерогенную систему. Количества вещества (моль) железа, марганца и углерода как  $n_{Fe}$ ,  $n_{Mn}$ ,  $n_C$  и примем  $n_{Fe} > n_{Mn} > n_C$ . Будем считать жидкие Fe и Mn взаимно нерастворимыми фазами при фиксированной температуре  $T$  и фиксированном стандартном давлении  $p^0=1$ бар. Пусть C имеет ограниченную растворимость как в жидком Fe, так и в жидком Mn. Энергия взаимообмена между разноразными атомами Fe, C, Mn положительна  $\Omega$  (Дж/моль), что существенно в модели регулярного раствора. Предположим, в среде расплава Mn-C находятся дисперсные частицы Fe-C. Запишем условие объемного равновесия для углерода в такой гетерогенной системе в виде:

$$\begin{aligned} G_C^0 + RT \ln(X_{C(Fe,b)}) + \Omega_{Fe-C}(1 - X_{C(Fe,b)})^2 = \\ = G_C^0 + T \ln(X_{C(Mn,b)}) + \Omega_{Mn-C}(1 - X_{C(Mn,b)})^2 \end{aligned} \quad (43)$$

где  $G_C^0$ (Дж/моль) – стандартная энергия Гиббса чистого углерода,  $x_{C(Fe, b)}$  (безразмерная) – объемная мольная доля углерода в растворе Fe – C,  $x_{C(Mn, b)}$

(безразмерная) – объемная мольная доля углерода в растворе Mn – C. В общем случае уравнение (43) решается численно относительно  $x_{C(Fe, b)}$  в зависимости от  $x_{C(Mn, b)}$  при фиксированном значении  $T$  и с учетом параметров модели – энергии обмена  $\Omega_{Fe-C}$  и  $\Omega_{Mn-C}$ . Если углерод образует разбавленные растворы как в Fe, так и в Mn, то решение уравнение (43) может быть записано приблизительно как:

$$X_{C(Fe,b)} \cong K X_{C(Mn,b)} \quad (44)$$

где  $K$  - коэффициент распределения углерода между средой Mn-C и дисперсными частицами Fe-C и равен

$$K \equiv \exp\left(\frac{\Omega_{Mn-C} - \Omega_{Fe-C}}{RT}\right) \quad (45)$$

Примем, что жидкие железо и марганец взаимно не растворимы, свободная поверхностная энергия на границе расплавов ( $\sigma_{Fe/Mn}$ ) будет намного больше, чем свободная поверхностная энергия на границе C и Mn ( $\sigma_{C/Mn}$ ) и чистыми C и Fe ( $\sigma_{C/Fe}$ ), т.е. выполняется следующее соотношение:  $\sigma_{Fe/Mn} \gg \sigma_{C/Mn}, \sigma_{C/Fe}$ . Следовательно, углерод будет поверхностно-активным компонентом на границе дисперсная частица (Fe – C) и дисперсионная среда (Mn – C). Предположим, что граница раздела дисперсная частица (Fe – C) и дисперсионная среда (Mn – C) будет обогащена углеродом. Мольную долю углерода в дисперсионной среде  $X_{C(Mn,b)}$  найдем по формуле [154]:

$$X_{C(Mn,b)} \cong \frac{n_C - \frac{3,24}{r} n_{Fe} \frac{V_{m,Fe}^0}{\omega_{Fe-C}^0}}{n_{Mn} + K n_{Fe}}, \quad (46)$$

где  $n_i$  – количество молей  $i$ -го компонента,  $V_{m,Fe}^0$  – молярный объем железа,  $\omega_{Fe-C}^0$  – площадь молярной поверхности переходного слоя «частица – среда». При диспергировании частиц их радиус ( $r$ ) уменьшается, при этом согласно уравнению (46)  $x_{C(Mn, b)}$  также уменьшается. Однако мольная доля  $x_{C(Mn, b)}$  не может быть отрицательной величиной. Следовательно, минимальный размер капли, при котором  $x_{C(Mn, b)} = 0$ , может быть получен из уравнения (46):

$$r_{min} = 3,24 \frac{n_{Fe} V_{m,Fe}^0}{n_C \omega_{Fe-C}^0} \quad (47)$$

Энергия Гиббса гетерогенной системы рассчитывается по формулам [154]:

$$G_{em} = n_{Fe} \left( 1 + \frac{X_{C(Fe,b)}}{1 - X_{C(Fe,b)}} \right) G_{m,b,Fe-C} + n_{Mn} \left( 1 + \frac{X_{C(Mn,b)}}{1 - X_{C(Mn,b)}} \right) G_{m,b,Mn-C} + 4\pi r^2 N \sigma$$

$$G_{m,b,Fe-C} = RT [X_{C(Fe,b)} \ln(X_{C(Fe,b)}) + (1 - X_{C(Fe,b)}) \ln(1 - X_{C(Fe,b)})] + \Omega_{Fe-C} X_{C(Fe,b)} (1 - X_{C(Fe,b)}) \quad (48)$$

$$G_{m,b,Mn-C} = RT [X_{C(Mn,b)} \ln(X_{C(Mn,b)}) + (1 - X_{C(Mn,b)}) \ln(1 - X_{C(Mn,b)})] + \Omega_{Mn-C} X_{C(Mn,b)} (1 - X_{C(Mn,b)})$$

$$\sigma = \sigma_{Fe-C}^o - \frac{RT}{\omega_{Fe-C}^o} \ln(X_{C(Fe,b)}) - \frac{\Omega_{Fe-C}}{\omega_{Fe-C}^o} = \sigma_{Fe-C}^o - \frac{RT}{\omega_{Fe-C}^o} \ln(X_{C(Mn,b)}) - \frac{\Omega_{Mn-C}}{\omega_{Fe-C}^o}$$

Общее количество дисперсных частиц в единице объема  $N$  находится по формуле:

$$N \cong \frac{3n_{Fe}V_{m,Fe}^o}{4\pi r^3} \left( 1 + \frac{X_{C(Fe,b)}}{1 - X_{C(Fe,b)}} \right) \quad (49)$$

Определим энергию Гиббса гомогенной системы, которая содержит три макроскопические фазы (фаза с высоким содержанием Mn, фаза с высоким содержанием Fe и фаза с высоким содержанием C с пренебрежимо малой площадью поверхности раздела между ними:

$$G_{no em} = n_{Fe} \left( 1 + \frac{X_{C(Fe,b,eq)}}{1 - X_{C(Fe,b,eq)}} \cdot \left( 1 - \frac{n_{C(C-Mn-Fe)}}{n_{Fe}} \right) \right) G_{m,b,Fe-C,eq} +$$

$$+ n_{Mn} \left( 1 + \frac{X_{C(Mn,b,eq)}}{1 - X_{C(Mn,b,eq)}} \cdot \left( 1 - \frac{n_{C(C-Mn-Fe)}}{n_{Mn}} \right) \right) G_{m,b,Mn-C,eq} + n_{C-Mn-Fe} G_{m,b} \quad (50)$$

Где  $x_{i(j,b,eq)}$  – мольная доля вещества  $i$  в насыщенном растворе в веществе  $j$ ,  $G_{m,b,Fe-C,eq}$  (Дж/моль) – молярная энергия Гиббса насыщенного раствора Fe-C, рассчитанная путем подстановки  $x_{C(Fe,b,eq)}$  в уравнение (48) для  $G_{m,b,Fe-C}$  вместо  $x_{C(Fe,b)}$ ,  $x$ , и  $G_{m,b,Mn-C,eq}$  (Дж/моль) – молярная энергия Гиббса насыщенного раствора Mn-C, рассчитанная путем подстановки  $x_{C(Mn,b,eq)}$  в уравнение (48) для  $G_{m,b,Mn-C}$  вместо  $x_{C(Mn,b)}$ . Количество углерода в обогащенной углеродом области гомогенной системы рассчитывается как:

$$n_{C(C-Mn-Fe)} = n_C - n_{Fe} \frac{X_{C(Fe,b,eq)}}{1-X_{C(Fe,b,eq)}} - n_{Mn} \frac{X_{C(Mn,b,eq)}}{1-X_{C(Mn,b,eq)}} \quad (51)$$

Общее количество молей богатой углеродом области рассчитывается как:

$$n_{C-Mn-Fe} = n_{C(C-Mn-Fe)} \left( 1 + \frac{X_{C(Fe,b,eq)}}{1-X_{C(Fe,b,eq)}} + \frac{X_{C(Mn,b,eq)}}{1-X_{C(Mn,b,eq)}} \right) \quad (52)$$

Мольные доли веществ в растворе с высоким содержанием углерода рассчитываются как:

$$X_{C(C)} = \frac{1}{1 + \frac{X_{C(Fe,b,eq)}}{1-X_{C(Fe,b,eq)}} + \frac{X_{C(Mn,b,eq)}}{1-X_{C(Mn,b,eq)}}}$$

$$X_{Mn(C)} = \frac{\frac{X_{C(Mn,b,eq)}}{1-X_{C(Mn,b,eq)}}}{1 + \frac{X_{C(Fe,b,eq)}}{1-X_{C(Fe,b,eq)}} + \frac{X_{C(Mn,b,eq)}}{1-X_{C(Mn,b,eq)}}} \quad (53)$$

$$X_{Fe(C)} = \frac{\frac{X_{C(Fe,b,eq)}}{1-X_{C(Fe,b,eq)}}}{1 + \frac{X_{C(Fe,b,eq)}}{1-X_{C(Fe,b,eq)}} + \frac{X_{C(Mn,b,eq)}}{1-X_{C(Mn,b,eq)}}}$$

Молярная энергия Гиббса для богатой углеродом области раствора равна:

$$G_{m,b} = RT[X_{C(C)} \ln(X_{C(C)}) + X_{Mn(C)} \ln(X_{Mn(C)}) + X_{Fe(C)} \ln(X_{Fe(C)})] \\ + X_{C(C)}X_{Fe(C)}\Omega_{Fe-C} + X_{C(C)}X_{Mn(C)}\Omega_{Mn-C}$$

Значения параметров:  $n_{Fe} = 9$ ,  $n_{Mn} = 0,95$ ,  $n_C = 0,04$ ,  $V_{m,Fe}^o = 7,92 \times 10^{-6}$ ,  $V_{m,C}^o = 5,2 \times 10^{-6}$ ,  $T = 1900$  К,  $\Omega_{Fe-C} = 90000$  Дж/моль,  $\Omega_{Mn-C} = 65000$  Дж/моль взяты из работы [155]. Результат расчета представлен на рисунке 4.10–4.12.

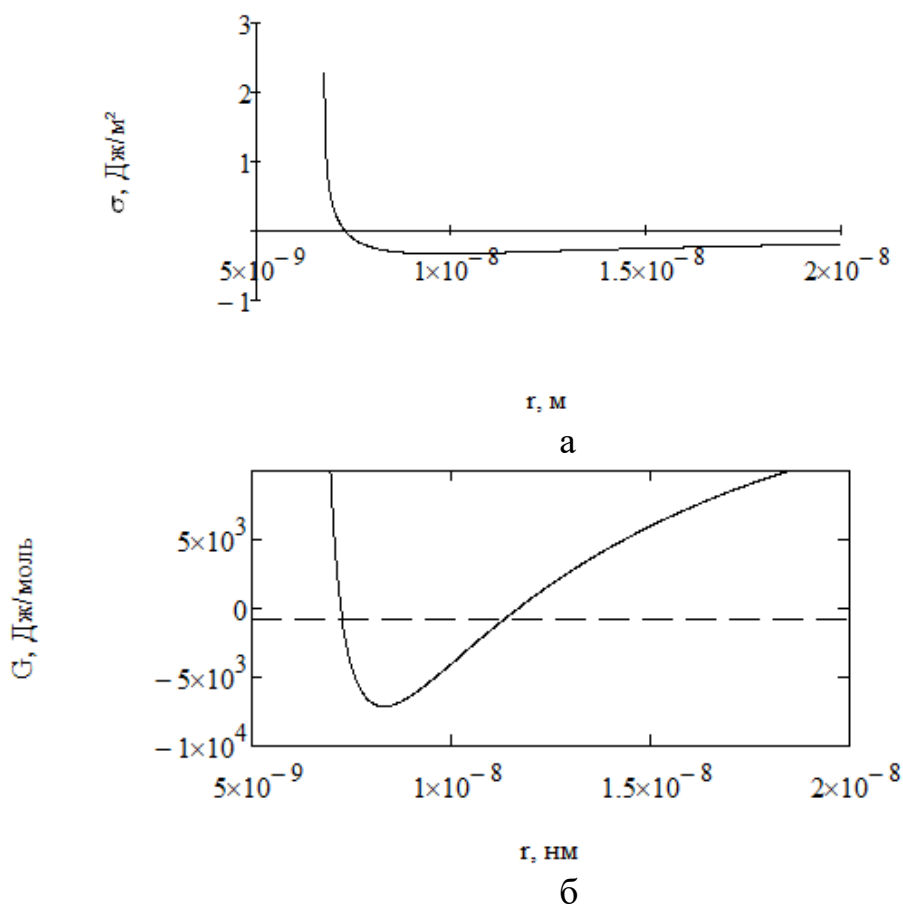


Рисунок 4.10 – Результат расчета избыточной свободной энергии переходного слоя по формуле (48) (а) и величина энергии Гиббса для гетерогенной (—) и гомогенной систем (-----) (б) при  $T=1900\text{K}$ .

Таким образом, показано наличие термодинамической возможности существования дисперсных частиц (Fe-C) размеров  $7,05 \times 10^{-9}$  м –  $1,1 \times 10^{-8}$  м в дисперсионной среде (Mn-C), где граница «частица – среда» представлена насыщенным раствором углерода в Fe. Критический радиус дисперсной частицы равен  $6,7 \times 10^{-9}$  м.

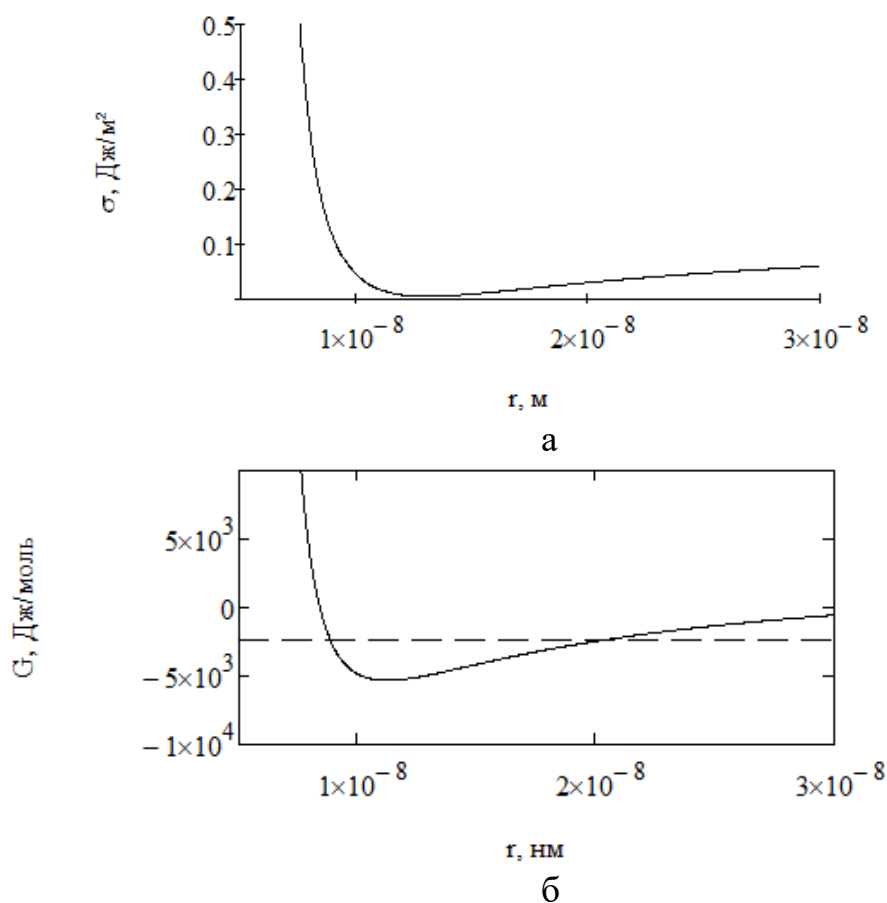


Рисунок 4.11 Результат расчета избыточной свободной энергии переходного слоя по формуле (48) (а) величина энергии Гиббса для гетерогенной (—) и гомогенной систем (-----) (б) при  $T=2900\text{K}$ .

На рисунке 4.11 показано, что при  $T = 2900 \text{ K}$  поверхностное натяжение на границе раздела фаз  $\sigma(r) > 0$ , а диапазон размеров устойчивости дисперсной частицы  $8,8 \cdot 10^{-9} - 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ (м)}$  смещается в сторону больших значений.



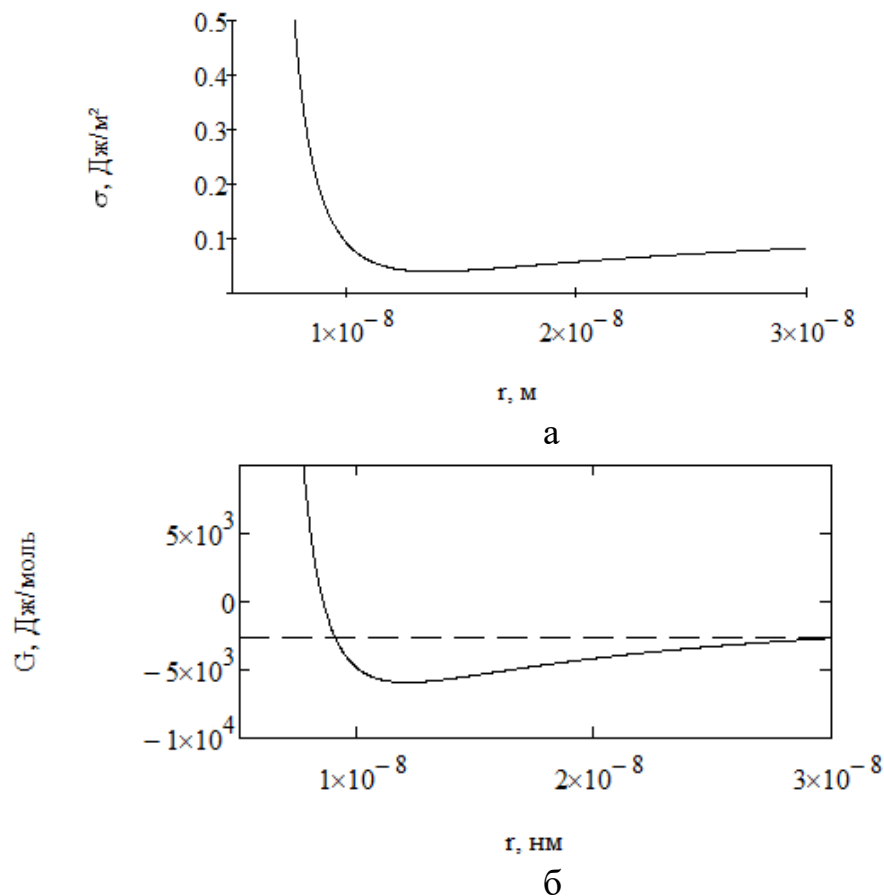


Рисунок 4.12 – Результат расчета избыточной свободной энергии переходного слоя по формуле (48) (а) величина энергии Гиббса для гетерогенной (—) и гомогенной систем (-----) (б) при  $T=3000\text{K}$ .

При  $T=3000\text{ K}$  диапазон размеров, где дисперсная частица термодинамически устойчива, заметно расширяется.

#### 4.5 Влияние разрушения микрогетерогенности расплава Fe-Mn-C на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства в субмикрообъемах закристаллизованных образцов

Изучено влияние разрушения микрогетерогенности расплавов Fe-Mn-C как условия кристаллизации на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства в субмикрообъемах твердых образцов. Изучены сплавы Fe-12%Mn-1,1%C и Fe-25%Mn-2,2 %C, нагретые в жидком состоянии до  $T < T^*$  и  $T > T^*$  и закристаллизованные со скоростью  $\sim 1\text{ K/c}$ . Для всех исследованных образцов, вне зависимости от условий кристаллизации, на поверхности дендритов аустенита обнаружены слои, обогащенные марганцем толщиной  $L \sim 60\text{--}100\text{ мкм}$  с содержанием марганца 20–40% (см. рисунок 4.13).

Установлено, что разрушение микрогетерогенности расплава приводит к увеличению дендритного параметра (расстояние между вторичными ветвями дендритов)  $D$  (мкм) литой структуры, т.е. свидетельствует об уменьшении числа центров кристаллизации (см. рисунок 4.13). Одновременно наблюдается увеличение протяженности вторичных ветвей дендритов, свидетельства увеличения пути диффузионного массопереноса, что приводит к увеличению химической неоднородности закристаллизованного слитка.

Химическая неоднородность слитка приводит к неоднородности механических свойств в субмикрообъемах таких, как модуль Юнга ( $E$ , ГПа) и нанотвердость ( $H$ , ГПа). На рисунке 4.14 показаны карты распределения модуля Юнга ( $E$ , ГПа) и нанотвердости ( $H$ , ГПа), измеренные методом наноиндентирования для сегрегации, богатым марганцем, и в объеме дендрита. Полученные значения твердость и модуля Юнга междендритного пространства превышают соответствующие значения для зерна аустенита.

На гистограммах  $H$ (ГПа) и  $E$ (ГПа) для всех исследованных образцов Fe-Mn-Сотсутствуют выраженные пики, соответствующие средним значениям  $\langle H \rangle$  и  $\langle E \rangle$ , что указывает на неоднородность механических свойств материала в субмикрообъемах (см. рисунок 4.15). Появление на поверхности дендритов слоя обогащенного марганцем приводит к деформационной неоднородности дендрита и может быть причиной разрушения металла в процессе эксплуатации. На основании данных наноиндентирования о  $H$  и  $E$  рассчитали величину адгезии ликвационного слоя к телу дендриту аустенита ( $K_{\text{int}}$ ) [156]:

$$K_{\text{int}} = 0,015 \frac{P_C}{a_c^{3/2}} \left( \frac{E}{H} \right)_{\text{int}}^{1/2}, \quad (54)$$

$$\left( \frac{E}{H} \right)_{\text{int}}^{1/2} = \frac{\left( \frac{E}{H} \right)_S^{1/2}}{1 + \left( \frac{H_S}{H_R} \right)^{1/2}} + \frac{\left( \frac{E}{H} \right)_R^{1/2}}{1 + \left( \frac{H_R}{H_S} \right)^{1/2}}, \quad (55)$$

где  $H$  и  $E$  – твердость и модуль Юнга, индексы  $S$  и  $R$  для дендрита и ликвационного слоя соответственно.

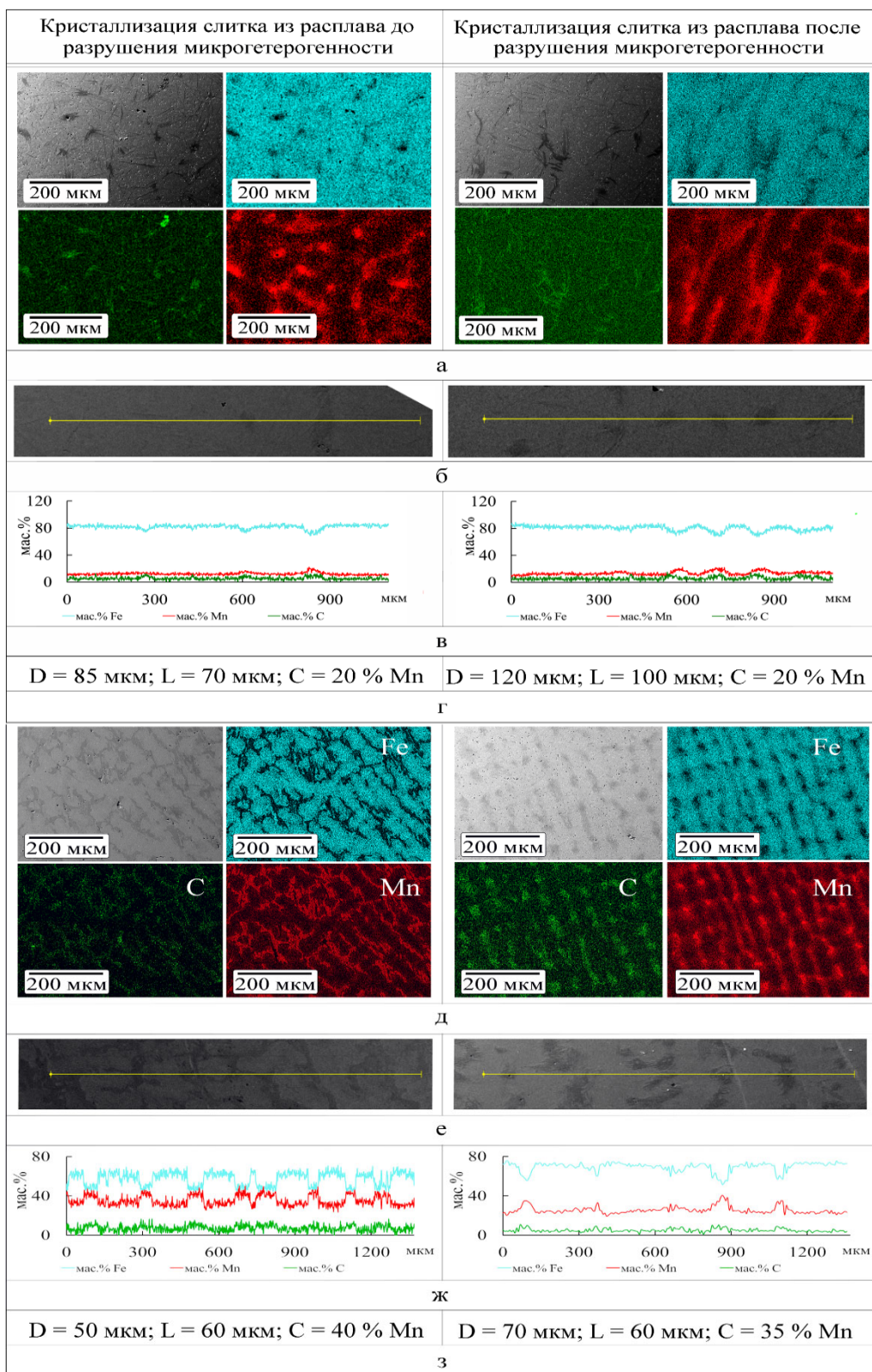


Рисунок 4.13 – Микроструктура сплавов Fe-Mn-C, закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенного состояния расплава: SEM-изображения и карты распределения элементов (а, д); область линии сканирования (б, е) и профили по линии сканирования (в, ж); расстояние между вторичными ветвями дендритов (D), толщина ликвационного слоя (L) и содержания Mn в ликвационном слое (C) (г, з) для слитков Fe-12%Mn-1.1%C (а-г) и для слитков Fe-25%Mn-2.2%C (д-з).

Также определили величину энергии разрушения на границе ликвационного слоя и тела дендрита аустенита  $G_c$ :

$$G_c = K_{\text{int}}^2 (1-\nu) / E, \quad (56)$$

где  $E$  и  $\nu$  модуль Юнга и коэффициент Пуассона дендрита и междендритного пространства, соответственно. Значения нагрузки  $P_c$  и длины трещины  $a_c$  определяли по излому на кривых  $\ln a(\ln P)$  при наноиндентировании.

Обнаружено, что адгезия слоя обогащенного марганцем к телу дендрита  $K_{\text{int}}$  для образца закристаллизованного после разрушения микрогетерогенного состояния увеличилась: в 1,2 раза для сплава Fe-12,0 %Mn-1,1 % C и в 1,4 раза для сплава Fe-25,0%Mn-2,2% C; также увеличилась энергия разрушения  $G_c$ : в 1,4 раза и в 1,9 раз, соответственно. Величина адгезии и энергии разрушения выше соответствующих значений для износостойких покрытий, нанесенных газоплазменным напылением. Таким образом, появление ликвационных слоев на поверхности дендритов аустенита, не может служить причиной понижения механических характеристик слитка при ударной нагрузке.

Средствами EBSD-анализа изучена кристаллическая структура сплавов Fe-Mn-C, закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенного состояния расплава (результаты представлены в виде карт ориентации кристаллитов в формализме углов Эйлера, гистограмм дезориентации, карт и гистограмм фактора Шмидта). Понятие кристаллита в базирующейся на EBSD-анализе микроскопии отличается от понятий зерна в традиционных методах оптической и электронной микроскопии. В EBSD структура материала воссоздается по результатам поточечного кристаллографического анализа. Две соседние точки считаются принадлежащими одному и тому же кристаллиту, если разориентировка между ними не превышает толерантный угол (в данном исследовании –  $5^\circ$ ).

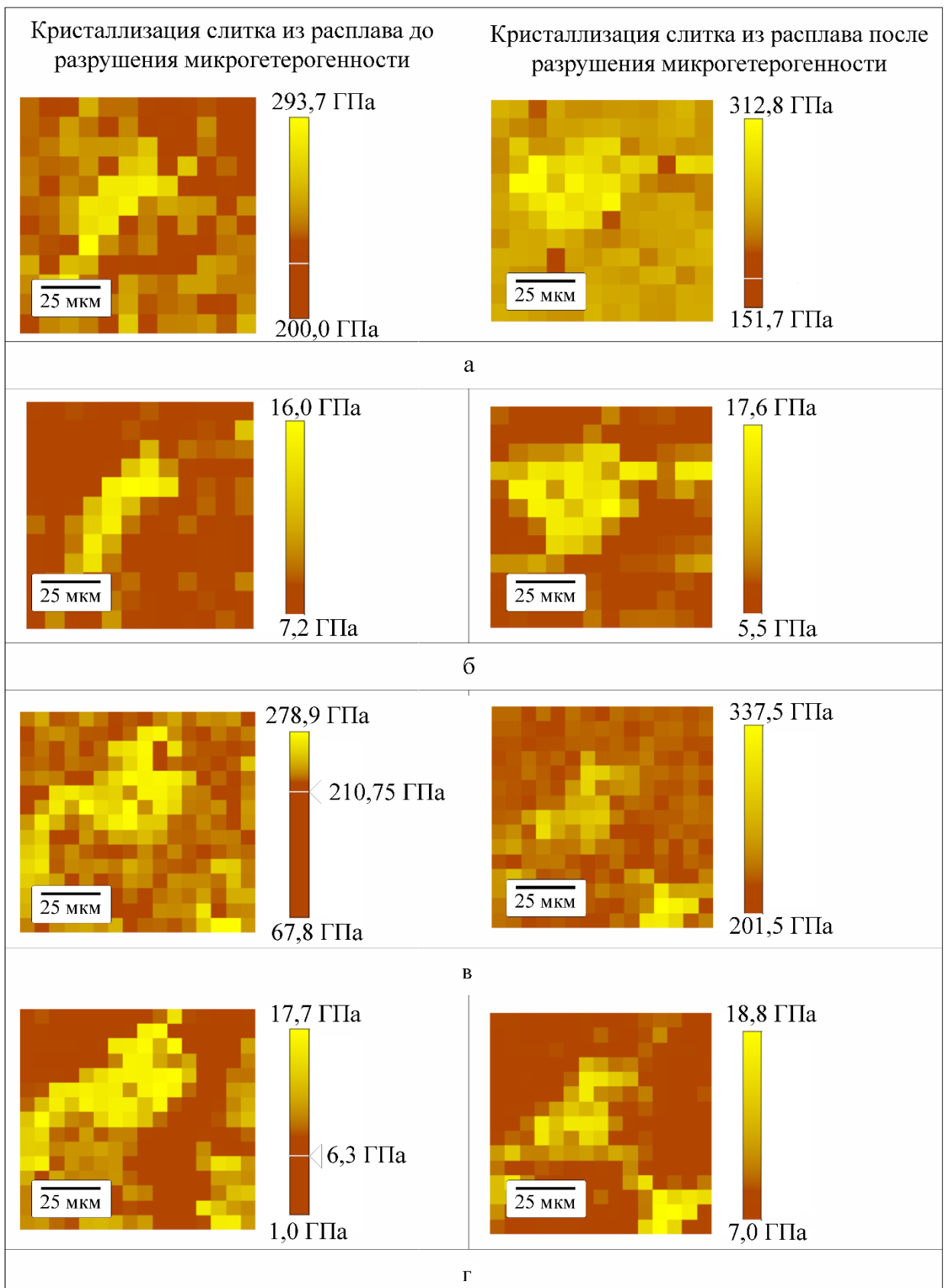


Рисунок 4.14 – Карты распределения модуля Юнга  $E$ (ГПа) (а, в) и твердости  $H$ (ГПа) (б, г) для дендритов аустенита и междендритного пространства в сплавах Fe-12%Mn-1,1%C (а, б) и Fe-25%Mn-2,2%C (в, г), закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенного состояния расплава.

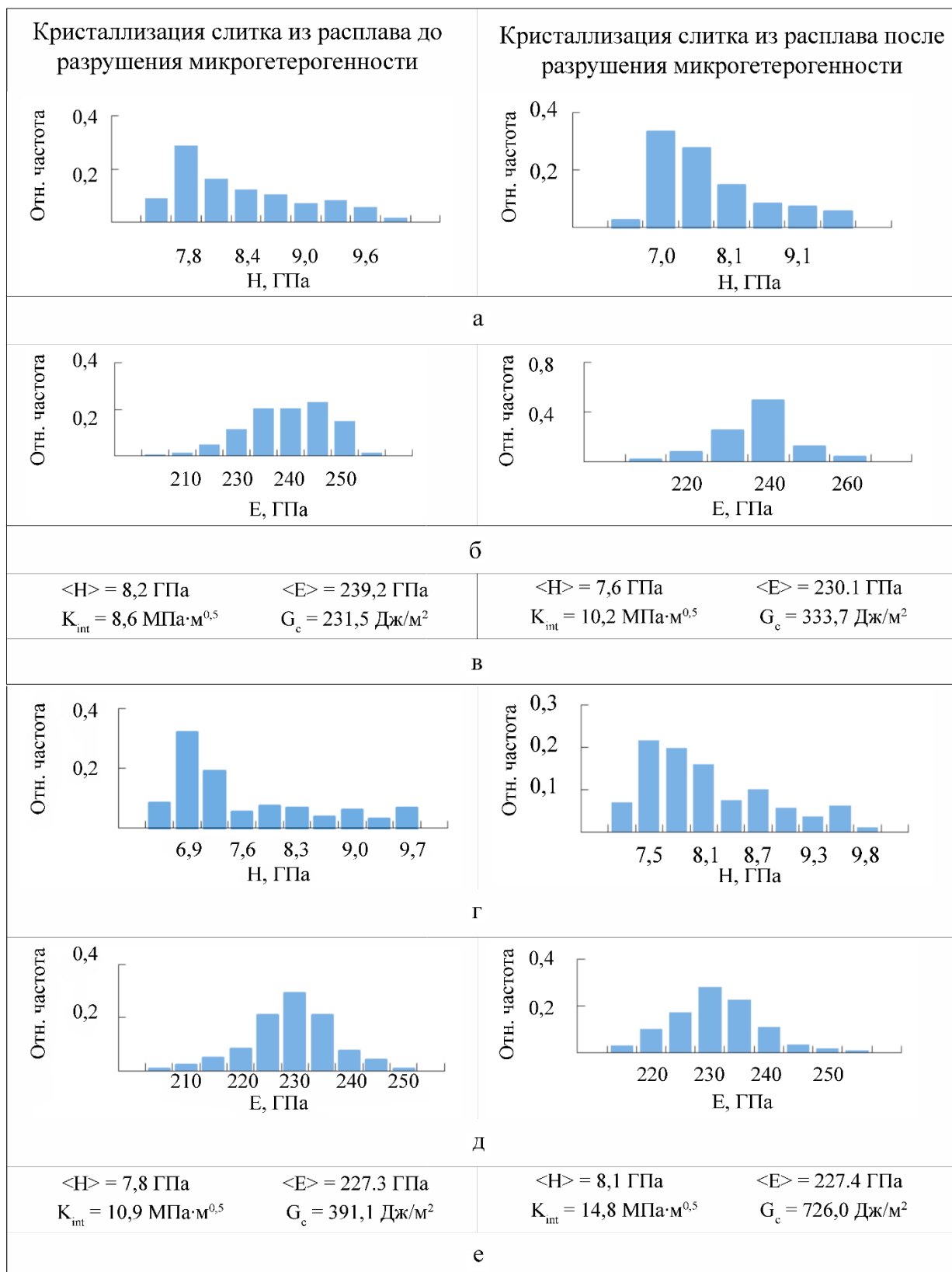


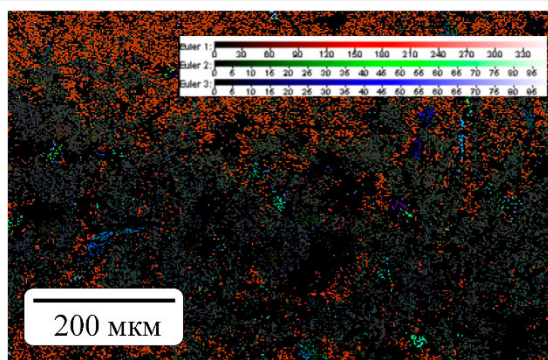
Рисунок 4.15 – Гистограммы распределения твердости Н(ГПа) (а, г), модуля Юнга Е(ГПа) (б, д) для дендритов аустенита, средние значения  $\langle H \rangle$  и  $\langle E \rangle$ , адгезионная прочность ( $K_{int}$ ) и энергия разрушения ( $G_c$ ) (в, е) в сплавах Fe-12%Mn-1,1%C (а–в) и Fe-25%Mn-2,2%C (г–е), закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенного состояния расплава.

Установлено, что разрушение микрогетерогенности расплава, при последующем охлаждении и кристаллизации, привело к увеличению размера кристаллитов (см. рисунок 4.16). Карта ориентации демонстрирует большое количество неиндексированных областей и градиент ориентации внутри зерен, которые объясняются появлением деформационных неоднородностей из-за условий кристаллизации. Представлены гистограммы распределения границ зерен по углам разориентации. Коррелированное распределение на гистограммах разориентации границ зерен (синий цвет) показывает дезориентацию между соседними точками, а некоррелированное (красный цвет) показывает дезориентацию между случайно выбранными точками в наборе данных. Теоретическая кривая отображает то, что можно было бы ожидать от случайного набора ориентаций. Коррелированное распределение демонстрирует большое количество малоугловых границ, т.е. с углом разориентации менее  $15^\circ$ , которые плохо представлены в некоррелированном распределении. Разница между некоррелированными разориентациями и теоретической кривой в основном возникает за счет сильной текстуры. Обнаружено увеличение относительной доли малоугловых границ в коррелированном и некоррелированном распределении для слитков, закристаллизованных после разрушения микрогетерогенности (см. рисунок 4.16).

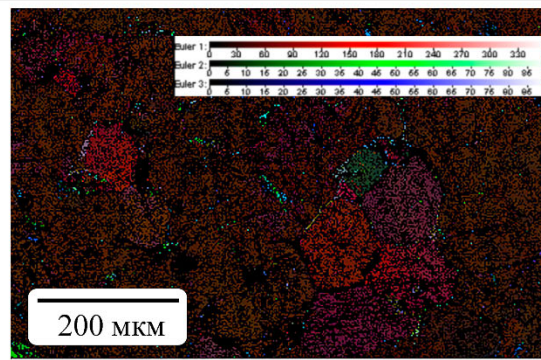
Известно, что малоугловые границы металлических материалов обладают высоким сопротивлением к разрушению [157]. Установлено, что увеличение доли малоугловых и специальных границ повышает коррозионную стойкость металла [116,117].

По результатам EBSD-анализа построены карты фактора Шмида для системы деформации (111) [011] при нагружении  $\parallel$  оси (OZ). Как известно, приложенное механическое напряжение  $\sigma$  и напряжение сдвига  $\tau$  в системе скольжения связаны соотношением:  $\tau = m\sigma$ , где  $m = \cos\lambda \cdot \cos\chi$  – фактор Шмида (фактор ориентировки),  $\lambda$  – угол между направлением скольжения и ось деформации;  $\chi$  – угол между нормалью к плоскости скольжения и осью деформации.

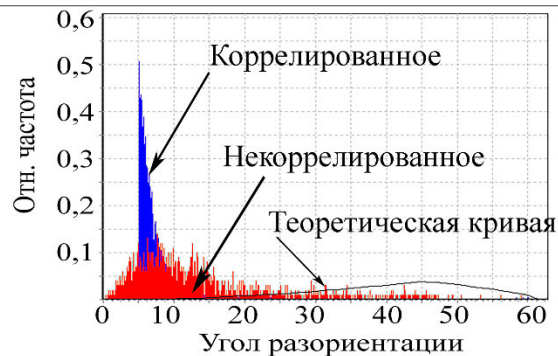
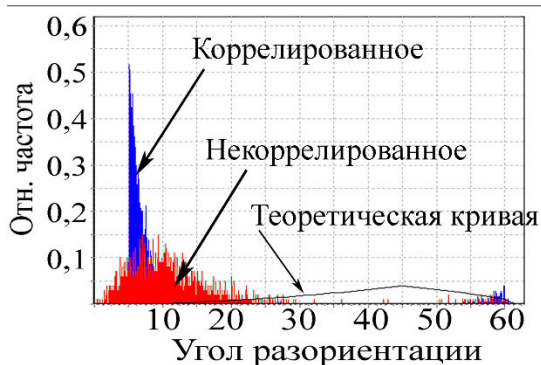
Кристаллизация слитка из расплава до разрушения микрогетерогенности



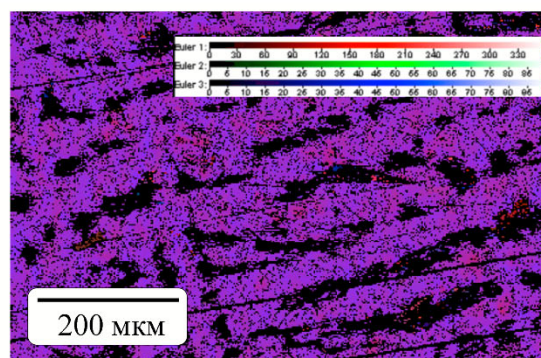
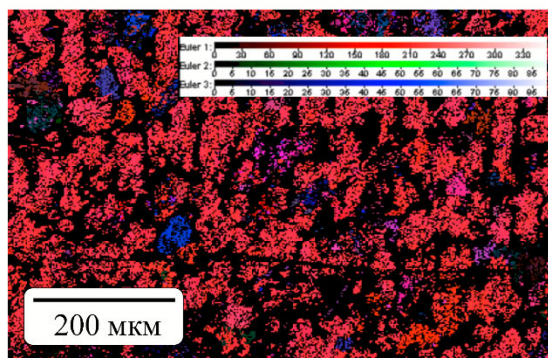
Кристаллизация слитка из расплава после разрушения микрогетерогенности



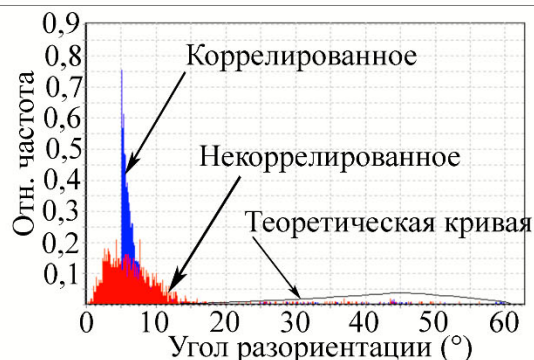
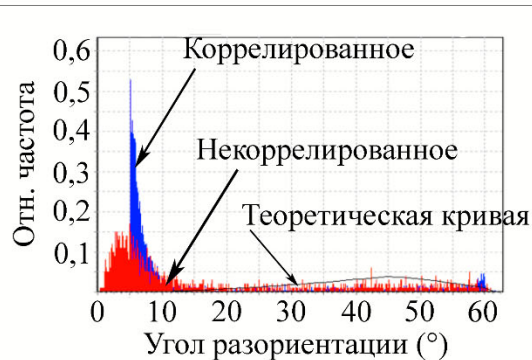
а



б



в



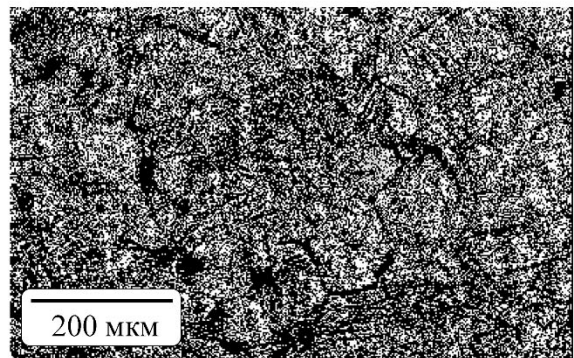
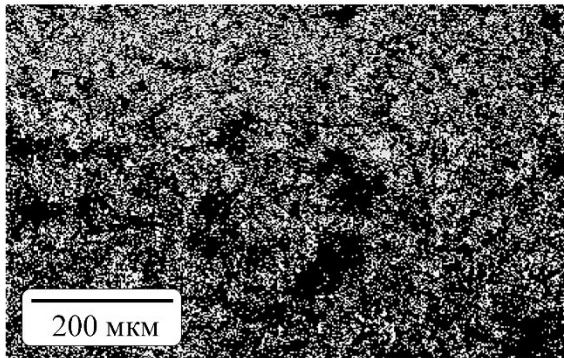
г

Рисунок 4.16 – Карты распределения по углам Эйлера (а, в) и гистограммы распределения по углам разориентации (б, г) в сплавах Fe-12%Mn-1,1%C (а–б) и Fe-25%Mn-2,2%C (в–г), закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенного состояния расплава.

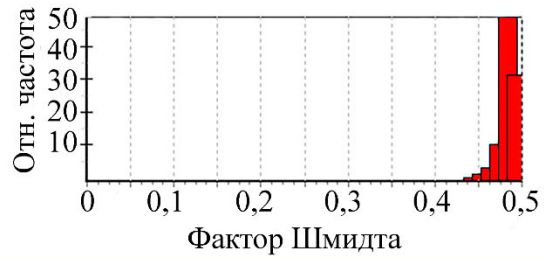


Кристаллизация слитка из расплава до разрушения микрогетерогенности

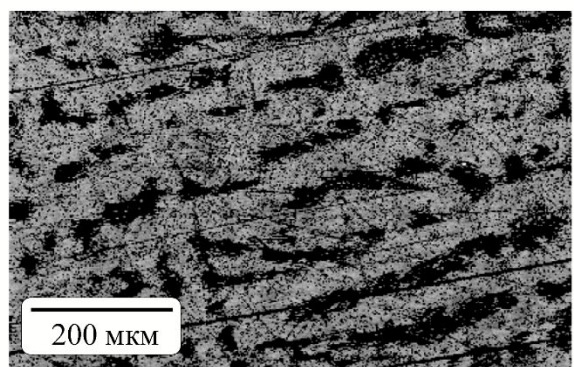
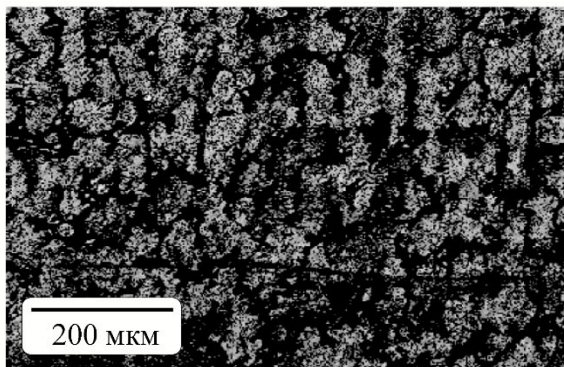
Кристаллизация слитка из расплава после разрушения микрогетерогенности



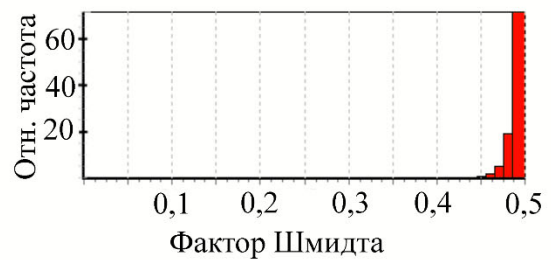
а



б



в



г

Рисунок 4.17 – Карты фактора Шмидта (а, в) и гистограммы фактора Шмидта (б, г) в сплавах Fe-12%Mn-1,1%C (а–б) и Fe-25%Mn-2,2%C (в–г), закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенного состояния расплава.

На гистограммах фактора (см рисунок 4.17) Шмидта не обнаружено неоднородности механических свойств субмикрообъемах слитка, что связано с наличием на картах большого количества неиндексированных областей. В результате разрушения микрогетерогенного состояния расплава пик гистограммы фактора Шмидта смещается в сторону больших значений.

#### Выводы по главе 4

1. Обнаружены аномалии температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления и коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe-(5,0-25,0)%Mn-(0,4-2,2)%C при определенных для каждого состава температурах  $T^*$ , которые интерпретируются как косвенные свидетельства разрушения микрогетерогенности расплавов Fe-Mn-C при нагреве до  $T^*$ .

2. Анализ температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов Fe-Mn-C в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакции показал, что при нагреве расплава до  $T^*$  происходит изменение характеристик вязкого течения – объема структурной единицы и энергии активации вязкого течения. Уменьшения объема структурной единицы вязкого течения при нагреве расплава до  $T^*$  может свидетельствовать о структурном переходе (LLT) в расплаве, обусловленным разрушением микрогетерогенного состояния.

3. Обнаружены аномалии (изломы) температурных зависимостей удельного электросопротивления расплавов Fe-Mn-C, которые сопровождаются скачкообразным изменением первой производной удельного электросопротивления по температуре  $\frac{d\rho}{dT}$ . Высказано предположение о том, что наличие излома температурной зависимости удельного электросопротивления свидетельствует о структурном переходе (LLT) в расплаве при нагреве до определенной температуры  $T^*$ , выражающемся в разрушении его микрогетерогенной структуры. Предположение основано на

представлениях о том, что близость величины  $\frac{d\rho}{dT}$  к нулю после нагрева расплава до  $T^*$  свидетельствует об увеличении избыточного свободного объема расплава.

4. Обнаружены аномалии (изломы) на температурных зависимостях коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C, которые сопровождаются скачкообразным изменением первой производной поверхностного натяжения по температуре  $\frac{d\sigma}{dT}$  (поверхностной энтропии). Обнаружено, что при достижении расплавом Fe-Mn-C температуры  $T^*$  поверхностная энтропия скачкообразно меняет свой знак с положительного на отрицательный. Высказано предположение о том, что наличие излома температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C свидетельствует о структурном переходе (LLT) при нагреве расплава до  $T^*$ , выражающемся в разрушении его микрогетерогенной структуры.

5. Выполнена теоретическая оценка температуры  $T^*$  структурного перехода (LLT) в расплавах Fe-Mn-C. Использована модель структурного перехода (LLT) от гетерогенной системы к однородному на атомном уровне раствору железа и углерода в марганце при нагреве расплава до  $T^*$ : при температуре  $T^*$  проводимость гетерогенной системы становилась равно проводимости однородного на атомном уровне раствора. Расплав Fe-Mn-C как гетерогенная система понимался в виде матрицы из жидкого раствора Fe-C и кластеров Mn. Расчет проводимости гетерогенной системы выполнен в рамках представлений теории проводимости неоднородных сред, раствора – по аддитивной зависимости. Расчетное значение температур  $T^*=1770-2140$  К, что согласуется с опытным значением температур  $T^*=1820-1950$  К для сплавов Fe-Mn-C.

6. Средствами электронной микроскопии и методом наноиндентирования проведен сравнительный анализ микроструктуры, кристаллического строения, и механических свойств в субмикрообъемах

сплавов Fe-12,0 % Mn-1,1 % C и Fe-25,0 % Mn-2,2 % C, закристаллизованных из расплава до и после разрушения микрогетерогенности. Установлено, что разрушение микрогетерогенности расплава приводит к увеличению дендритного параметра литой структуры, т.е. свидетельствует об уменьшении числа центров кристаллизации. Одновременно наблюдается увеличение протяженности вторичных ветвей дендритов, свидетельства увеличения пути диффузионного массопереноса, что приводит к увеличению химической неоднородности закристаллизованного слитка. В результате сравнительного EBSD-исследования кристаллического строения сплавов Fe-Mn-C установлено, что разрушение микрогетерогенности привело к увеличению размеров кристаллитов, а также к относительному увеличению доли малоугловых границ, что может свидетельствовать о повышении эксплуатационных характеристик слитка. Вне зависимости от условий кристаллизации сплавов Fe-Mn-C, на поверхности дендритов аустенита обнаружены слои, обогащенные марганцем толщиной  $L \sim 60-100$  мкм с содержанием марганца 20–40 мас.%. Появление ликвационного слоя по границам дендрита приводит к деформационной неоднородности слитка. Оценена адгезия ликвационного слоя к дендриту аустенита ( $K_{\text{int}} = 8,6-14,8$  МПа·м<sup>0,5</sup>) и энергия разрушения по границе ( $G_c = 232-726$  Дж·м<sup>-2</sup>), что не может служить причиной разрушения слитка.

7. Проведена оценка термодинамической устойчивости микрогетерогенных состояний в расплавах Fe-Mn-C при температурах близких к ликвидусу. Расплав Fe-C-Mn рассматривали как микрогетерогенную систему, т.е. предполагали существование дисперсных частиц (Fe-C) в дисперсионной среде (Mn-C), где граница «частица – среда» представлена насыщенным раствором углерода в железе. Обнаружено наличие термодинамически устойчивых дисперсных частиц (Fe-C) размеров  $7,05 \cdot 10^{-9} - 1,1 \cdot 10^{-8}$  (м) с критическим радиусом  $6,7 \cdot 10^{-9}$  м.

## **5 Результаты экспериментального изучения физических свойств и условий кристаллизации жидкой стали Гадфильда**

В данной главе проведены результаты измерения кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения жидкой стали Гадфильда (стали марки 110Г13Л). Химический состав стали Гадфильда: Mn – 12,6%; C – 1,2%; Cr – 1,2%; Si – 0,5 %; Ni – 0,2 %; Fe – остальное. Обнаружены аномалии температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения жидкой стали Гадфильда, которые интерпретируются как свидетельства необратимого разрушения микрогетерогенности (LLT) при перегреве до  $T^*=1770$  К (MST). Средствами электронной микроскопии и методом наноиндентирования проведен сравнительный анализ микроструктуры, кристаллического строения, и механических свойств в субмикрообъемах образцов стали Гадфильда, закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенности.

### **5.1 Кинематическая вязкость, удельное электросопротивление, поверхностное натяжение жидкой стали Гадфильда**

Результаты вискозиметрического исследования жидкой стали Гадфильда представлены на рисунке 5.1 а. Полученные данные оригинальны и согласуются с результатами измерения вязкости расплавов Fe-Mn-C [123] и актуальны для практики литейного производства. Обнаружено расхождение температурных зависимостей вязкости жидкой стали Гадфильда, отвечающих режимам нагрева и последующего охлаждения образца, в интервале температур от ликвидуса до 1770 К. С целью качественного анализа температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов  $\nu(t)$  (см. рисунок 5.1 б) построены зависимости  $\ln(\nu)$  от  $1/T$ . Определили в режиме нагрева и охлаждения образца характеристики вязкого течения – энергию активации вязкого течения  $\epsilon$  и объем, приходящийся на структурную единицу расплава,  $\nu$  в уравнении АФЭ (13). Обнаружено, что энергия активации

вязкого течения  $\varepsilon$  и объем  $v$ , приходящийся на структурную единицу вязкого течения расплава, в режиме нагрева и охлаждения образца изменяются:  $(\varepsilon^{\text{нагр}} / \varepsilon^{\text{охл}}) = 7,36/6,35 = 1,16$  Дж/К;  $(v^{\text{нагр}}/v^{\text{охл}}) = 3,28/2,18 = 1,50$  м<sup>3</sup>. Анализ зависимости  $\ln(v)$  от обратной температуры ( $1/T$ ) показывает, что изменение параметров  $\varepsilon$  и  $v$  происходит при нагреве расплава до  $T^* = 1770$  К. Уменьшение объема структурной единицы вязкого течения свидетельствует об структурном переходе (LLT), связанным с разрушением микрогетерогенного состояния при перегреве расплава до 1770К (MST). Таким образом, по результатам вискозиметрического исследования определена температура, при нагреве до которой происходит разрушение микрогетерогенности жидкой стали Гадфильда  $T^* = 1770$  К.

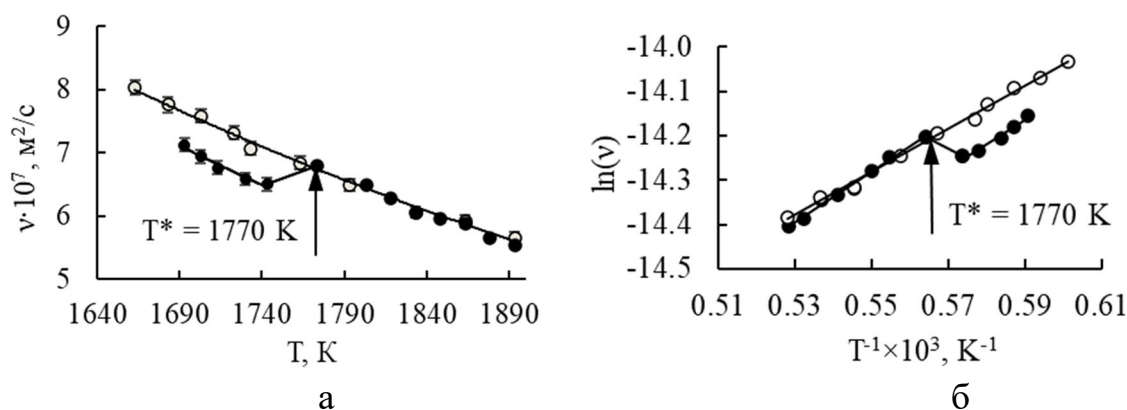


Рисунок 5.1 – Температурная зависимость кинематической вязкости  $v$  (а) и зависимость  $\ln(v)$  от  $1/T$  (б) жидкой стали Гадфильда; экспериментальные данные, полученные в режиме нагрева (●) с последующим охлаждением (○).

Оценили размер структурной единицы вязкого течения жидкой стали Гадфильда в режиме нагрева до  $T^* = 1770$  К и последующего охлаждения; использовали метод оценки, предложенный в работе [125] для определения размера структурной единицы вязкого течения (23). Оценили характерный размер структурной единицы вязкого течения жидкой стали Гадфильда в режиме нагрева –  $d_{\text{н}} = 4,152 \cdot 10^{-10}$  м, в режиме охлаждения –  $d_{\text{о}} = 3,389 \cdot 10^{-10}$  м. Результаты расчета характерного размера структурных единиц вязкого течения для расплавов простых эвтектик иные: структурными единицами вязкого течения в режиме нагрева могут быть частицы нанометрового масштаба; перегрев расплава выше температуры гомогенизации  $T^*$  приводит

к уменьшению характерного размера структурной единицы вязкого течения в 2–10 раз [125]. В случае жидкой стали Гадфильда можно говорить лишь о незначительном изменении характерного размера структурной единицы вязкого течения после перегрева расплава выше температуры гомогенизации  $T^*=1770\text{K}$ .

Результаты резистометрического исследования жидкой стали Гадфильда представлены на рисунке 5.2. Обнаружено расхождение температурных зависимостей удельного электросопротивления жидкой стали Гадфильда, отвечающих режимам нагрева и охлаждения образца (гистерезис), во всем интервале температур опыта от 1580 до 1920 К. Значения удельного электросопротивления жидкой стали Гадфильда в режиме охлаждения выше, чем в режиме нагрева. Результаты измерения абсолютных значений удельного электросопротивления согласуются с литературными данными для расплавов Fe-Mn-C [127, 130]. Обращает внимание изменение значения температурного коэффициента удельного сопротивления жидкой стали Гадфильда  $dp/dt$  при нагреве до 1780 К и при охлаждении до 1760К. Известно [158, 159], что наличие изломов на политемах удельного электросопротивления свидетельствует о об изменениях структурного состояния расплава, в том числе, и о разрушении микрогетерогенности. Температура LLТ жидкой стали Гадфильда, определенная по излому  $\rho(T) - T^*=1760\text{ K}$ , согласуется с температурой разрушения микрогетерогенного состояния, определенной по результатам вискозиметрического исследования – 1770 К.

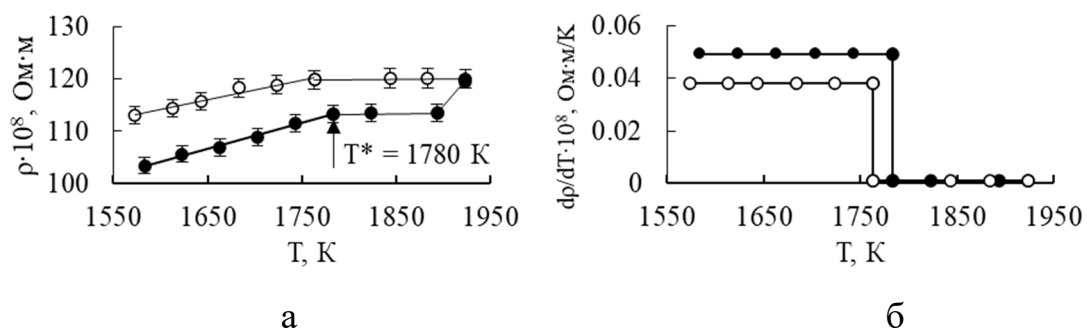


Рисунок 5.2 – Температурная зависимость удельного электросопротивления (а) и температурного коэффициента  $dp/dT$  (б) жидкой стали Гадфильда; экспериментальные данные, полученные в режиме нагрева (●) с последующим охлаждением (○).

Как и для расплавов Fe-Mn-C обнаружено, что при температурах выше  $T^* = 1760$  К температурный коэффициент  $d\sigma/dt$  для жидкой стали Гадфильда близок к нулю, что, в свою очередь, свидетельствует о наличии избыточного свободного объема расплава [129].

Результаты измерения температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения жидкой стали Гадфильда представлены на рисунке 5.3. Обращает внимание аномальный ход и расхождение температурных зависимостей коэффициента поверхностного натяжения, полученных при нагреве и охлаждении (гистерезис) в интервале температур от 1690 до 1780 К. Определена температура  $T^* = 1780$  К, при нагреве до которой происходит разрушение микрогетерогенности (LLT) жидкой стали Гадфильда.

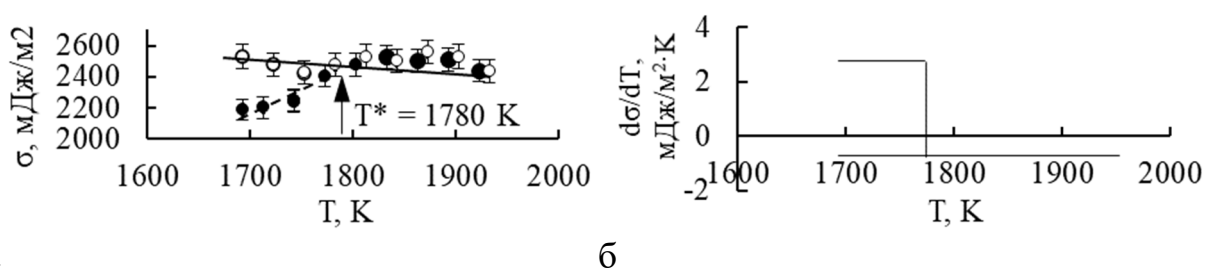


Рисунок 5.3 – Температурная зависимость поверхностного натяжения (а) температурный коэффициент  $d\sigma/dT$  (б) жидкой стали Гадфильда; экспериментальные данные, полученные в режиме нагрева (●) с последующим охлаждением (○).

Фактически интервал температур от 1700 до 1780 К характеризуется положительным значением температурного коэффициента поверхностного натяжения  $\frac{d\sigma}{dt}$ , что является аномальным для металлических расплавов. Так как положительные значения температурного коэффициента поверхностного натяжения обусловлены вкладом адсорбционной составляющей и при достижении некоторой температуры  $T_0$  знак  $\frac{d\sigma}{dT}$  меняется с положительного на отрицательный. Поверхностная энтропия  $-\frac{d\sigma}{dt} = \eta$  при нагреве жидкой стали Гадфильда до температуры 1780 К меняет свой знак с отрицательного на положительный и составляет для интервала от ликвидус до 1780 К -2,43 мДж/м<sup>2</sup>·К и для интервала выше 1780 К и при последующем охлаждении 0,84



мДж/м<sup>2</sup>·К. Примечательно что температура изменения поверхностной энтропии согласуется с ранее определенной температурой разрушения микрогетерогенного состояния жидкой стали Гадфильда по результатам вискозиметрического исследования – 1770 К (см. рисунок 5.1).

## **5.2 Влияние разрушения микрогетерогенности жидкой стали Гадфильда на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства в субмикрообъемах литого металла**

Проведено сравнительное исследование микроструктуры, кристаллического строения и механических свойств в субмикрообъемах образцов стали Гадфильда, отобранного в заводских условиях и полученного в лабораторных условиях после нагрева расплава до  $T > T^* = 1770$  К (см. рисунок 5.4–5.8). По данным оптической микроскопии микроструктура слитков стали Гадфильда представлена дендритами аустенита, междендритное пространство заполнено феррито-перлитной смесью с карбидами, карбонитридами (см. рисунок 5.4). Размер зерна, расстояние между вторичными ветвями дендритов отличаются незначительно (см. рисунок 5.4). На основании зависимости расстояния между вторичными ветвями дендритов от скорости охлаждения [66]:  $D = 39,4 \cdot v^{-0,317}$ , где  $D$  – расстояние между ветвями вторичных дендритов (дендритный параметр);  $v$  – скорость охлаждения, оценили скорость охлаждения слитка – 0,2°С/сек. Твердость по Бринеллю для обеих образцов оказалась одинакова – 191НВ. Присутствуют неметаллические включения как на границах, так и в теле зерна: сульфиды (FeS + MnS), нитриды, оксиды и оксисульфиды. Обнаружена неоднородность дендритов аустенита по химическим элементам для перегретого до  $T > T^*$  перед кристаллизацией слитка, являющаяся результатом ликвации при затвердевании, что согласуется с данными по микротвердости. Микротвердость дендритов аустенита вблизи границ (светлая окантовка на рисунке 5.4) составляет 2393 МПа, в центре на 334 МПа меньше - 2059 МПа. Напротив, для слитков, полученных после нагрева жидкой стали до  $T < T^*$ ,

микротвердость вблизи границ дендритов аустенита и в центре составляет 2118 МПа и 2059 МПа, соответственно, т.е. значения микротвердости практически одинаковы. Кроме того, для перегретого до  $T > T^*$  перед кристаллизацией слитка на границах зерен отсутствуют карбиды, что указывает на температурное диффузионное выравнивание по химическому составу и их растворение. Распад аустенита на границах дендритов также отсутствует. Разрушение микрогетерогенности при последующем охлаждении и кристаллизации при этом вызывает повышение пористости слитка.

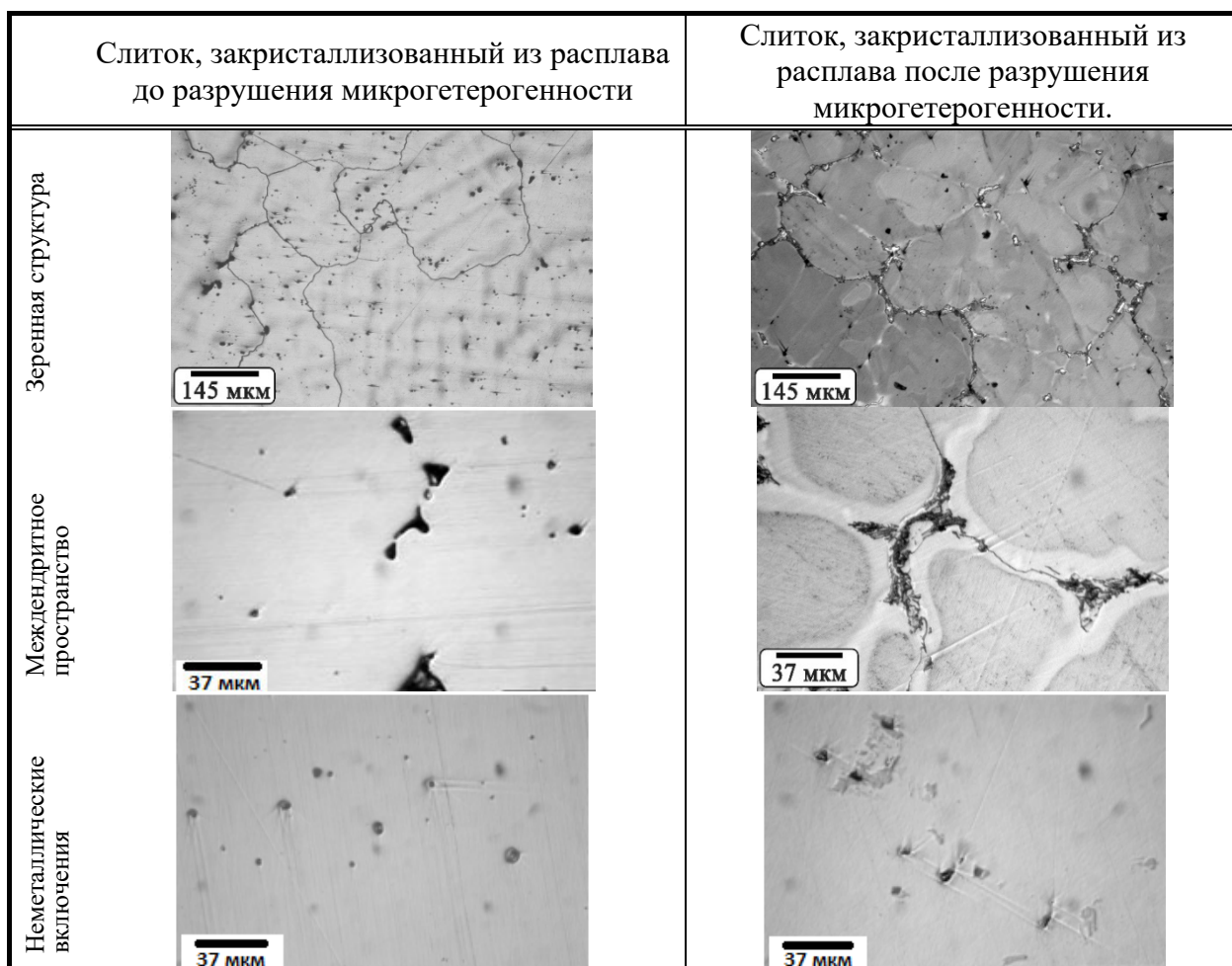


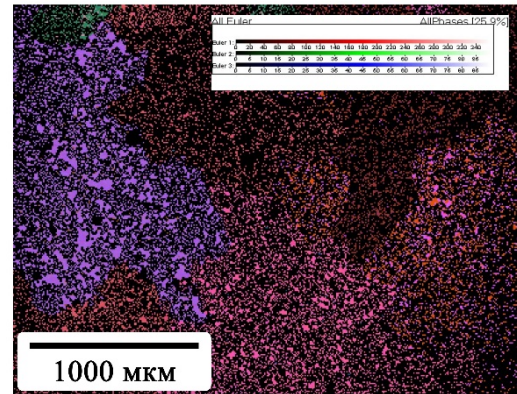
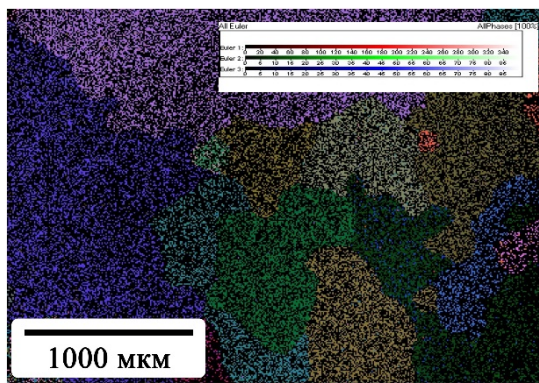
Рисунок 5.4 – Микроструктура слитка стали Гадфильда (оптическая микроскопия).

Результаты сравнительного исследования кристаллического строения образцов стали Гадфильда средствами электронной микроскопии (EBSD-анализ) представлены на рисунке 5.5. Данные EBSD-анализа представлены в виде карт ориентации кристаллитов в формализме углов Эйлера, гистограмм

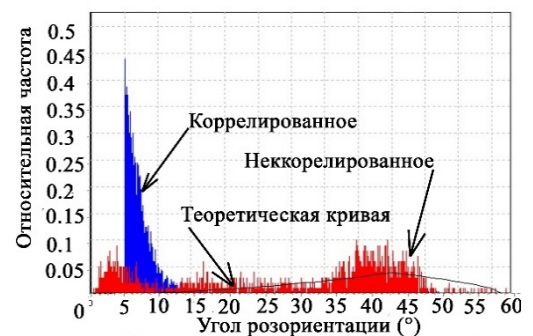
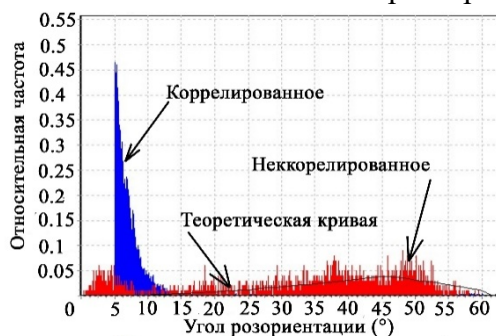
дезориентации, карт и гистограмм фактора Шмида. EBSD-анализ позволяет получить распределение границ структурных элементов по величине угла разориентации. Понятие кристаллита в базирующейся на EBSD-анализе микроскопии отображения ориентировок отличается от понятий зерна в традиционных методах оптической и электронной микроскопии. В EBSD структура материала воссоздается по результатам поточечного кристаллографического анализа. Две соседние точки считаются принадлежащими одному и тому же кристаллиту, если разориентировка между ними не превышает толерантный угол. Распределения границ по величине угла разориентации зависят от задаваемого параметра – толерантного угла (в данном исследовании -  $5^\circ$ ). Для всех исследованных образцов размеры кристаллитов сильно отличаются между собой и составляют величину 1-3 мкм (субзеренная структура). Коррелированное распределение на рисунке 5.5 отображает данные о разориентации между соседними точками, некоррелированное – показывает разориентации между случайными выбранными точками. Теоретическая кривая отображает то, что можно было бы ожидать от случайного набора ориентаций. Коррелированные и некоррелированные разориентации отличаются от теоретической кривой и друг от друга. Разница между некоррелированными разориентациями и теоретической кривой в основном возникает за счет сильной текстуры. Гистограммы коррелированного распределения для всех образцов показали большое количество малоугловых границ, т.е. границ с углом разориентации ниже  $15^\circ$ , которые были меньше представлены в некоррелированном распределении. Слиток, получаемый кристаллизацией микрогетерогенного расплава, имеет меньшую относительную долю малоугловых границ в некоррелированном распределении. По результатам EBSD-анализа построены карты фактора Шмида для системы деформации (111) [011] при нагружении || оси (OZ).

Слиток, закристаллизованный из расплава до разрушения микрогетерогенности

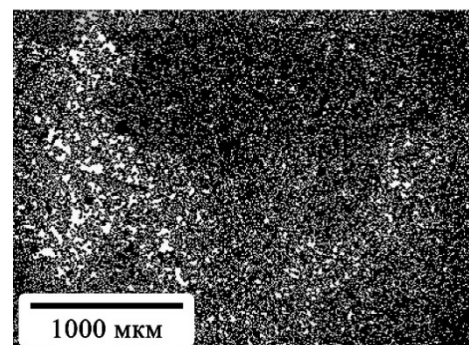
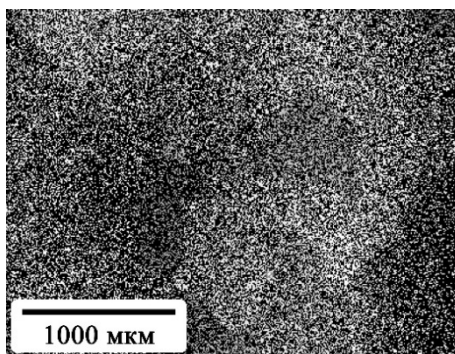
Слиток, закристаллизованный из расплава после разрушения микрогетерогенности.



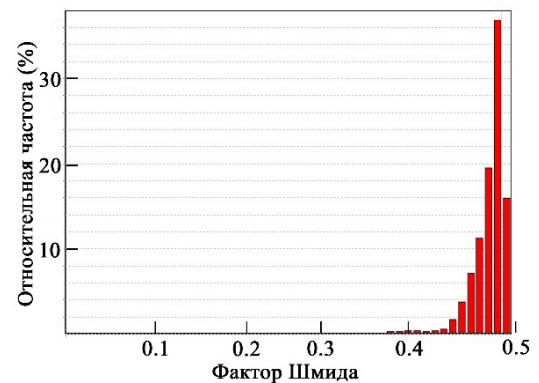
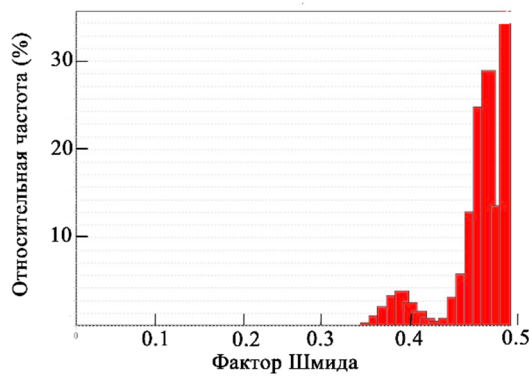
Карты ориентации кристаллитов



Гистограммы разориентации



Карты фактора Шмида



Фактор Шмида

Рисунок 5.5 – Кристаллическое строение слитков стали Гадфильда.

Как известно, приложенное механическое напряжение  $\sigma$  и напряжение сдвига  $\tau$  в системе скольжения связаны соотношением:  $\tau = m\sigma$ , где  $m = \cos\lambda \cdot \cos\chi$  – фактор Шмида (фактор ориентировки),  $\lambda$  – угол между направлением скольжения и ось деформации;  $\chi$  – угол между нормалью к плоскости скольжения и осью деформации. Гистограмма фактора Шмида (фактора ориентировки) для образца закристаллизованного после нагрева расплава перед кристаллизацией до  $T < T^* = 1770\text{K}$ , т.е. расплава в микрогетерогенном состоянии имеет два максимума, что свидетельствует о неоднородности его упругих характеристик (см. рисунок 5.5).

На рисунке 5.6 представлены результаты EDS-анализа в виде карт распределения элементов на линии сканирования и области сканирования. EDS-анализ подтвердил неоднородность дендритов аустенита по марганцу для перегретого до  $T > T^*$  перед кристаллизацией слитка, т.е. после разрушения микрогетерогенности. В результате ликвации марганца по границам дендритов образуется слой толщиной  $\sim 10\text{мкм}$  с содержанием марганца 20-30 мас.% (см. рисунок 5.6), что согласуется с данными оптической микроскопии (см. рисунок 5.4) и измерения микротвердости. При электроэрозионной обработке стали Гадфильда ранее наблюдался ликвационный слой с повышенным содержанием марганца на обработанной поверхности [160]. Появление ликвационного слоя на поверхности дендритов вызывает деформационную неоднородность слитка и может служить причиной разрушения металла в процессе эксплуатации. Исследован механизм формирования литых структур в стали Гадфильда в зависимости от изменений скорости охлаждения отливки в двух температурных диапазонах: кристаллизации (1470-1660 K) и разделения избыточных фаз (830-1060 K). Установлено, что изменение скорости охлаждения в интервале температур кристаллизации от 1,1 до 25,0  $\text{K}\cdot\text{с}^{-1}$  приводит к уменьшению среднего размера зерен аустенита и уменьшению до нуля усадочных напряжений [161].

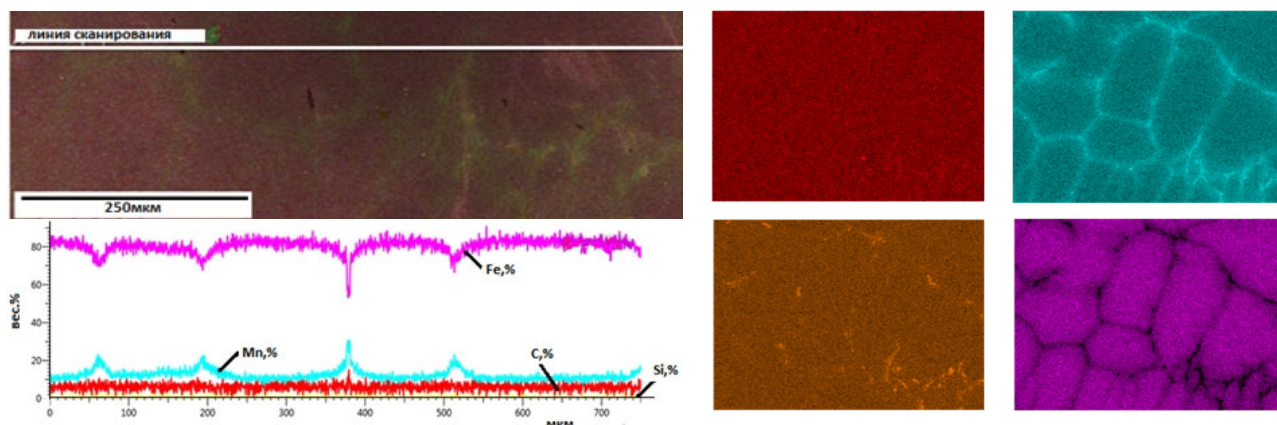


Рисунок 5.6 – Дендритная ликвация марганца в слитках стали Гадфильда, закристаллизованных после разрушения микрогетерогенного состояния расплава: область сканирования, распределение элементов по линии сканирования; распределение элементов в области сканирования.

Изменение скорости охлаждения отливки от  $0,24$  до  $5,46 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$  в интервале температур разделения избыточных фаз влияет на количество фаз, их морфологию и химический состав, значения деформационных напряжений и возможность мартенситного превращения. Изменение скорости охлаждения приводит к уменьшению количества избыточной фазы, которая состоит из эвтектики и карбидов в зависимости от скорости охлаждения, их количественного соотношения и к изменению морфологии. Такие изменения в микроструктуре отражаются на изменении величины развивающихся напряжений (растягивающие напряжения качественно изменяются на сжимающие напряжения). Формирование мартенсита в структуре стали Гадфильда возможно, если скорость охлаждения отливки в расслоения области избыточных фаз составляет менее  $0,25 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ . Таким образом, особенности микроструктуры и кристаллического строения, характерные для слитков стали Гадфильда, закристаллизованных после разрушения микрогетерогенного состояния расплава, аналогичны эффектам изменения скорости охлаждения отливки в температурном диапазоне разделения избыточных фаз.

Измерили механические свойства в субмикрообъемах дендритов аустенита твердость (H) и модуль Юнга (E) методом наноиндентирования. На рисунке 5.7 показаны карты распределения модуля Юнга и нанотвердости, для

слоя, обогащенного марганцем, и зерна дендрита. На гистограммах Н и Е нет выраженных пиков, соответствующих средним значениям, что указывает на неоднородность механических свойств материала в субмикрообъемах, обусловленную дефектами решетки (дислокациями) внутри кристаллитов (см. рисунок 5.8). Появление ликвационного слоя на поверхности дендритов приводит к деформационной неоднородности дендрита и может быть причиной разрушения металла в процессе эксплуатации. На основании результатов наноиндентирования предложен способ расчета энергии адгезии покрытия к подложке с использованием формул (54) и (55) [156]. Кроме того, энергия разрушения,  $G_c$ , может быть получена из соотношения (56). Адгезия обогащенного марганцем слоя к дендриту, рассчитанная для образца закристаллизованного после разрушения микрогетерогенного состояния составила  $K_{int}=4,8 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0.5}$  а энергия разрушения по границам дендрита составила  $G_c = 95 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ , что немного превышает соответствующие значения для износостойких покрытий, нанесенных газоплазменным напылением. Таким образом, появление ликвационных слоев на поверхности дендритов аустенита вследствие разрушения микрогетерогенного состояния расплава перед кристаллизацией, не может служить причиной понижения механических характеристик слитка при ударной нагрузке.

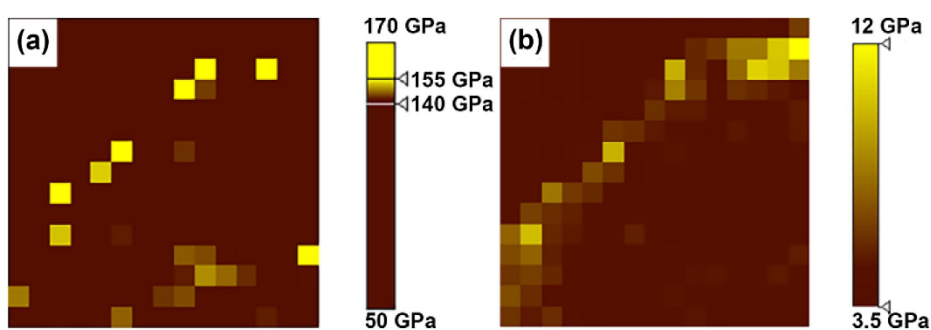


Рисунок 5.7 – Карты распределения модуля Юнга (а) и твердости (б) по слою, обогащенному Mn, и зерну дендрита для слитка стали Гадфильда, закристаллизованного после разрушения микрогетерогенности в расплаве.

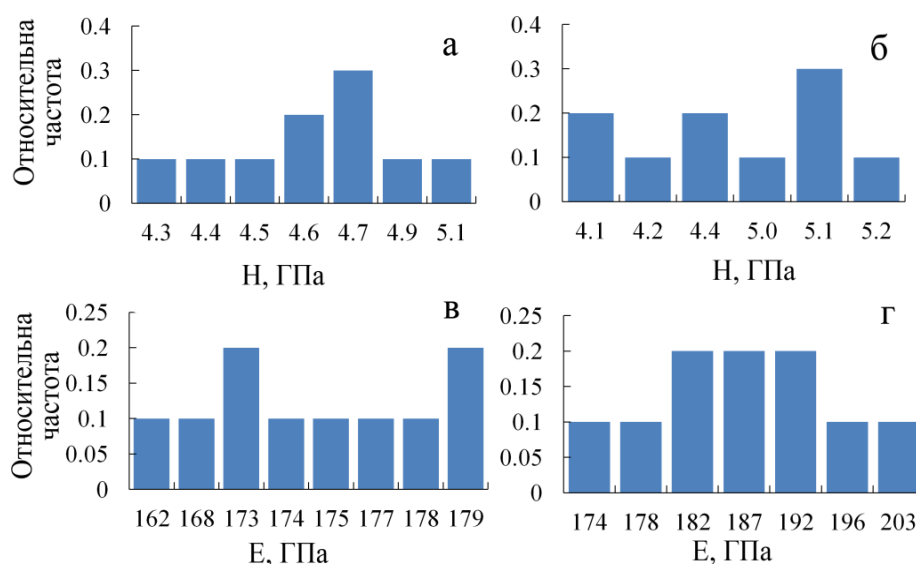


Рисунок 5.8 – Распределение твердости (а, б) и модуля Юнга (в, г) для слитка стали Гадфильда, закристаллизованного из микрогетерогенного состояния (а, в) и после разрушения микрогетерогенности в расплаве (б, г).

Сравнение данных металлографического анализа микроструктуры, кристаллического строения, и механических свойств в субмикрообъемах стали Гадфильда и близкого по химическому составу сплава Fe-12%Mn-1%C (глава 4), закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенности показало, что появление ликвационных слоев связано с лабораторными условиями кристаллизации, а не с разрушением микрогетерогенной структуры расплава.

### Выводы по главе 5

1. Обнаружены аномалии температурных зависимостей физических свойств – кинематической вязкости, удельного электросопротивления и коэффициента поверхностного натяжения – жидкой стали Гадфильда при определенных для каждого состава температурах  $T^*=1770$  К. Анализ температурных зависимостей кинематической вязкости жидкой стали Гадфильда в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакции показал, что при перегреве расплава до  $T^*=1770$  К происходит изменение характеристик вязкого течения – объема структурной единицы и энергии активации вязкого течения. Обнаружены аномалии (изломы) на



температурных зависимостях удельного электросопротивления жидкой стали Гадфильда, которые сопровождаются скачкообразным изменением первой производной удельного электросопротивления по температуре  $d\rho/dT$ . Обнаружены аномалии (изломы) на температурных зависимостях коэффициента поверхностного натяжения жидкой стали Гадфильда, которые сопровождаются скачкообразным изменением первой производной поверхностного натяжения по температуре  $d\sigma/dT$  при перегреве до температуры  $T^*=1780\text{K}$  со сменой знака с положительного на отрицательный. Обнаруженные аномалии интерпретируются как косвенные свидетельства разрушения микрогетерогенности (LLT) при нагреве жидкой стали Гадфильда до  $T^*=1770\text{K}$  (MST).

2. Сравнительный металлографический анализ микроструктуры, кристаллического строения, и механических свойств в субмикрообъемах образцов стали Гадфильда, закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенности показал неоднородность дендритов аустенита по марганцу для перегретого свыше  $T^*=1770\text{K}$  (MST) слитка. В результате ликвации марганца при затвердевании по границам дендритов аустенита образуется слой толщиной  $\sim 10\text{мкм}$  с содержанием марганца 20-30 мас. %. EBSD-анализ показал, что перегрев жидкой стали Гадфильда свыше  $T^*=1770\text{K}$  (MST) привел к появлению двух пиков на гистограмме фактора Шмидта, что свидетельствует о деформационной неоднородности слитка. Данные о механических свойствах в субмикрообъемах дендритов аустенита твердость (H) и модуль Юнга (E) методом наноиндентирования также указывают на неоднородность механических свойств материала в субмикрообъемах, обусловленную дефектами решетки (дислокациями) внутри кристаллитов. Оценена величина адгезионной прочности ликвационного слоя к дендриту аустенита, которая составила  $K_{\text{int}} = 8,6\text{--}10,2\text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$ , а энергия разрушения по границам дендрита составила  $G_c = 232\text{--}334\text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ , что не может служить причиной разрушения слитка при механическом

нагружении. Появление ликвационных слоев связано с лабораторными условиями кристаллизации, а не с разрушением микрогетерогенной структурой расплава.

## Заключение

Изучены физические свойства расплавов Fe-(5,0-25,0)мас.%Mn-(0,0-2,2)мас.%C и жидкой стали Гадфильда (Fe-12мас.%Mn-1мас.%C) - вязкость, электросопротивление и поверхностное натяжение - в максимально широком диапазоне температур. На основе представлений химической термодинамики и кинетики об аномалиях температурных зависимостей расплавов определены значения температур  $T^*$ , перегрев расплава (MST) свыше которых приводит к разрушению микрогетерогенности, т.е. LLT в расплаве. Исследовано влияние LLT в расплаве Fe-Mn-C на микроструктуру и механические свойства закристаллизованного металла.

В результате анализа температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов Fe-Mn-C в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакции определены параметры микрогетерогенной структуры расплава – энергия активации вязкого течения  $\varepsilon$  и объем, приходящийся на структурную единицу расплава  $\nu$ , скачкообразное изменение которых может служить свидетельством изменения структурного состояния расплава. Для расплавов Fe-Mn-C обнаружено значительное изменение (в 2-15 раз) величины объема структурной единицы вязкого течения  $\nu$ , что может служить косвенным подтверждением разрушения микрогетерогенного состояния. Для жидкой стали Гадфильда также обнаружено незначительное снижение объема структурной единицы вязкого течения при нагреве расплава выше температуры  $T^*$ .

В результате анализа температурных зависимостей удельного электросопротивления расплавов Fe-Mn-C обнаружено их расхождение в режимах нагрева и охлаждения. Нагрев расплавов Fe-Mn-C до определенной для каждого состава температуры  $T^*$  сопровождался изломом температурной зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$  и резким уменьшением температурного коэффициента удельного электросопротивления  $d\rho/dT$ . Обнаружены аномалии(изломы) температурных зависимостей удельного электросопротивления расплавов Fe-Mn-C, которые сопровождаются

скачкообразным изменением первой производной удельного электросопротивления по температуре  $d\rho/dT$  при нагреве до температуры  $T^*$ .

Высказано предположение о том, что наличие излома температурной зависимости удельного электросопротивления свидетельствует о структурном переходе (LLT) в расплаве при нагреве до определенной температуры  $T^*$ , выражающемся в разрушении его микрогетерогенной структуры. Предположение основано на представлениях о том, что близость величины  $d\rho/dT$  к нулю после нагрева расплава до  $T^*$  свидетельствует об увеличении избыточного свободного объема расплава.

В результате анализа температурных зависимостей коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C обнаружены их аномалии (изломы), которые сопровождаются скачкообразным изменением первой производной поверхностного натяжения по температуре  $d\sigma/dT$  (поверхностной энтропии). Обнаружено, что при достижении расплавом Fe-Mn-C температуры  $T^*$  поверхностная энтропия скачкообразно меняет свой знак с положительного на отрицательный. Высказано предположение о том, что наличие излома температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C свидетельствует о структурном переходе (LLT) при нагреве расплава до  $T^*$ , выражающемся в разрушении его микрогетерогенной структуры. Значения температур  $T^*$ , определенных по аномалиям температурных зависимостей вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C, согласуются с аналогичным параметром, определенным по результатам.

Проведена оценка термодинамической устойчивости микрогетерогенных состояний в расплавах Fe-Mn-C при температурах близких к ликвидусу. Расплав Fe-C-Mn рассматривали как микрогетерогенную систему, т.е. предполагали существование дисперсных частиц (Fe-C) в дисперсионной среде (Mn-C), где граница «частица – среда»

представлена насыщенным раствором углерода в железе. Обнаружено наличие термодинамически устойчивых дисперсных частиц (Fe-C) размеров  $7,05 \cdot 10^{-9} - 1,1 \cdot 10^{-8}$  (м) с критическим радиусом  $6,7 \cdot 10^{-9}$  м.

Выполнена теоретическая оценка температуры  $T^*$  структурного перехода (LLT) в расплавах Fe-Mn-C. Использована модель структурного перехода (LLT) от гетерогенной системы к однородному на атомном уровне раствору железа и углерода в марганце при нагреве расплава до  $T^*$ : при температуре  $T^*$  проводимость гетерогенной системы становилась равно проводимости однородного на атомном уровне раствора. Расплав Fe-Mn-C как гетерогенная система понимался в виде матрицы из жидкого раствора Fe-C и кластеров Mn. Расчет проводимости гетерогенной системы выполнен в рамках представлений теории проводимости неоднородных сред, раствора – по аддитивной зависимости. Расчетное значение температур  $T^*=1770-2140$  К, что согласуется с опытным значением температур  $T^*=1820-1950$  К для сплавов Fe-Mn-C.

Средствами электронной микроскопии и методом наноиндентирования проведен сравнительный анализ микроструктуры, кристаллического строения, и механических свойств в субмикрообъемах сплавов Fe-12,0 % Mn-1,1 % C и Fe-25,0 % Mn-2,2 % C, закристаллизованных из расплава до и после разрушения микрогетерогенности. Металлографический анализ показал, что микроструктура слитков Fe-Mn-C представлена дендритами аустенита, а междендритное пространство заполнено феррито-перлитной смесью с карбидами, карбонитридами. Обнаружено, что разрушение микрогетерогенности расплава приводит к увеличению дендритного параметра литой структуры, т.е. свидетельствует об уменьшении числа центров кристаллизации. Одновременно наблюдается увеличение протяженности вторичных ветвей дендритов, свидетельства увеличения пути диффузионного массопереноса, что приводит к увеличению химической неоднородности закристаллизованного слитка. В результате сравнительного EBSD-исследования кристаллического строения сплавов Fe-Mn-C

установлено, что разрушение микрогетерогенности привело к увеличению размеров кристаллитов, а также к относительному увеличению доли малоугловых границ, что может свидетельствовать о повышении эксплуатационных характеристик слитка. Вне зависимости от условий кристаллизации сплавов Fe-Mn-C, на поверхности дендритов аустенита обнаружены слои, обогащенные марганцем толщиной  $L \sim 60-100$  мкм с содержанием марганца 20–40 мас.%. Появление ликвационного слоя по границам дендрита приводит к деформационной неоднородности слитка. Оценена адгезия ликвационного слоя к дендриту аустенита ( $K_{\text{int}} = 8,6-14,8$  МПа·м<sup>0,5</sup>) и энергия разрушения по границе ( $G_c = 232-726$  Дж·м<sup>-2</sup>), что не может служить причиной разрушения слитка. Металлографический анализ микроструктуры слитков стали Гадфильда показал неоднородность дендритов аустенита по марганцу только для перегретого до  $T > T^*$  перед кристаллизацией металла, являющаяся результатом ликвации при затвердевании. В результате ликвации марганца по границам дендритов образуется слой толщиной  $\sim 10$  мкм с содержанием марганца 20-30 мас. %. Сделано заключение о том, что возникновение дендритной ликвации в слитках сплавов Fe-Mn-C не связано с разрушением микрогетерогенности, т.е. наличием структурного перехода (LLT) от гетерогенной системы к однородному на атомном уровне раствору железа и углерода в марганце при нагреве расплава до  $T^*$ .

**Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.** В дальнейшем предполагается на основе представлений химической термодинамики и кинетики, полученных опытных данных о физических свойствах расплавов Fe-Mn-C (кинематическая вязкость, коэффициент поверхностного натяжения) провести теоретическую оценку параметров дендритной структуры закристаллизованного металла при различных условиях кристаллизации (гетерогенный расплав или однородный на атомном уровне раствор железа и углерода в марганце).

## Список литературы

1. Баум Б.А. Металлические жидкости / Б.А. Баум. – Москва: Наука, 1979. – 120 с.
2. Ершов Г.С. Микронеоднородность металлов и сплавов / Г.С. Ершов, Л.А. Позняк – Москва: Металлургия, 1985. – 214 с.
3. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов: монография / Э.А. Пастухов, Н.А. Ватолин, В.Л. Лисин, В.М. Денисов, С.В. Кечин – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 352 с. – ISBN 5–7691–1308–1.
4. Попель С.И. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах (по данным электронографии) – С.И. Попель, М.А. Спиридонов, Л.А. Жукова. – Екатеринбург: УГТУ, 1997. – 383 с. – ISBN 5–230–06484–6.
5. Structure of molten Al–Si alloys / U. Dahlborg, M. Besser, M. Calvo-Dahlborg, [et al.] – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.031 // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – Vol. 353, Iss. 32. – P. 3005–3010.
6. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкости: Избранные статьи / В.И. Данилов. – Киев: Изд-во АН УкрССР, 1956. – 568 с.
7. Бунин К.П. К вопросу о строении металлических эвтектических расплавов / К.П. Бунин // Известия АН СССР ОТН. – 1942. – № 2. – С. 305–310.
8. Вертман А.А. Методы исследования свойств металлических расплавов / А.А. Вертман, А.М. Самарин. – Москва: Наука, 1969. – 197 с.
9. Вертман А.А. Центрифугирование силуминов в жидком состоянии / А.А. Вертман, В.А. Измайлов, А.М. Самарин // Доклады АН СССР. – 1970. – Т. 190, № 2. – С. 124–135.
10. Вертман А.А. О строении жидких эвтектик / А.А. Вертман, А.М. Самарин, А.М. Якобсон // Известия АН СССР ОТН. Металлургия и топливо. – 1960, № 3. – С. 17–21.
11. Уманский Я.С. Физические основы металловедения / Я.С. Уманский, Б.Н. Финкельштейн, М.Е. Блантер. – Москва: ГНТИЛЧЦМ, 1955. – 722 с.
12. Zaiss W. Structure of molten Bi-Cu alloys by means of cold neutron saturating in the region of small momentum transfer / W. Zaiss, S. Steeb, G. Bauer // Phys. Chem. Liq. – 1976. – Vol. 6, Iss. 1. – P. 21–41.
13. Bellissent-Funel M.-C. Small angle neutron scattering on liquid Ag-Ge alloys / M.-C. Bellissent-Funel, M. Roth, P. Desre // J. Phys. F Met. Phys. IOP Publishing. – 1979. – Vol. 9, Iss. 6. – P. 987–998.

14. Блейкмор Дж. Физика твердого состояния / под ред. В.И. Фистуля; перевод. Д.Г. Андрианов, Н.С. Рытова. – Москва: Металлургия, 1972. – 488 с.
15. Белашенко Д.К. Структура жидких и аморфных металлов / Д.К. Белашенко. – Москва: Металлургия, 1985. – 192 с.
16. Островский О.И. Свойства металлических расплавов / О.И. Островский, В.А. Григорян, А.Ф. Вишкарёв. – Москва: Металлургия, 1988. – 304 с.
17. Чикова О.А. Микрорегетерогенность и особенности кристаллизации расплавов на основе алюминия: спец. 02.00.04 «физ. химия»: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук / О.А. Чикова; ГОУ ВПО УрГПУ и ГОУ ВПО УГТУ–УПИ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. – Екатеринбург:, 2009. – 327 с.
18. Клячко Ю.А. Опыт коллоидно-химического исследования металлов / Ю.А. Клячко. – Москва: Изд-во Академии им. К.Е. Ворошилова, 1935. – 92 с.
19. Вертман А.А. Микрорегетерогенность металлических расплавов и проблема регулирования свойств отливок / А.А. Вертман // Физика и химия обработки материалов. – 1967. – № 3. – С. 132–141.
20. Вертман А.А., Строение жидких сплавов системы железо-углерод / А.А. Вертман, А.М. Самарин, Б.М. Туровский // Известия АН СССР ОТН. Металлургия и топливо. – 1960. – № 6. – С. 123–129.
21. Вертман А.А., Свойства расплавов железа / А.А. Вертман, А.М. Самарин. – Москва: Наука, 1969. – 217 с.
22. Условия формирования метастабильных фаз при кристаллизации сплавов Al-Zr / И.Г. Бродова, В.М. Замятин, П.С. Попель [и др.] // Расплавы. – 1988. – № 6–2. – С. 23–27.
23. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления / В.М. Залкин. – Москва: Металлургия, 1987. – 152 с.
24. Френкель Я.И. Статистическая физика / Я.И. Френкель. – Москва: Из-во АН СССР, 1948. – 760 с.
25. Морохов Д.И. Физические явления в ультрадисперсных средах / Д.И. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок. – Москва: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
26. Попель П.С. Метастабильная микрорегетерогенность расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой и ее влияние на структуру сплава после затвердевания / П.С. Попель // Расплавы. – 2005. – № 1. – С. 22–48.
27. Залкин В.М. О строении эвтектических расплавов (письмо в редакцию) / В.М. Залкин // Расплавы. – 2008. – № 6. – С. 95–96.



28. Залкин В.М. О равновесности коллоидного строения расплавов в эвтектических системах / В.М. Залкин // Журнал Физической Химии. – 1991. – Т. 65, № 8. – С. 2295–2298.
29. Попель П.С. По поводу статьи В.М. Залкина “О равновесности коллоидного строения расплавов в эвтектических системах” / П.С. Попель // Журнал Физической Химии. – 1992. – Т. 66, № 2. – Р. 1990.
30. Необратимые изменения плотности расплавов Al-Si при высоких температурах / П.С. Попель, Е.Л. Демина, Е.Л. Архангельский [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 1987. – Т. 25, № 3. – С. 487–491.
31. Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов / И.Г. Бродова, П.С. Попель, Н.М. Барбин [и др.]. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 369 с. – ISBN 5–7691–1609–9.
32. Superheat-dependent microstructure of molten Al–Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering / M. Calvo-Dahlborg, P.S. Popel, M.J. Kramer [et al.] – DOI 10.1016/j.jallcom.2012.09.086 // J. Alloys Compd. – 2013. – Vol. 550. – P. 9–22.
33. Zhukova L.A. Melts microheterogeneity in binary metallic systems having eutectic and monotectic transformations / L.A. Zhukova, O.P. Aksyonova, A.A. Zhukov – DOI 10.1088/1742-6596/98/3/032015 // J. Phys. Conf. Ser. 2008. Vol. 98, № 3. P. 032015.
34. Аксенова О.П. Особенности неравновесного состояния доэвтектического расплава Al-Si / О.П. Аксенова, Л.А. Жукова, В.М. Замятин // Московская международная телекоммуникационная конференция молодых ученых и студентов “Молодежь и наука.” – МИФИ – 2003 – URL: <https://molod.mephi.ru/2003/Data/356.htm> (дата обращения: 21.02.2021).
35. Аксенова О.П. Микронеоднородность бинарных металлических расплавов с эвтектикой и с расслоением в жидком состоянии: спец. 02.00.04 «физ. химия» : дисс. ... канд. хим. наук / О.П. Аксенова ; ГОУ ВПО УГТУ–УПИ – Екатеринбург, 2007. – 158 с.
36. Глестон С. Теория абсолютных скоростей реакций / С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг – Москва: Государственное издательство “Иностранной литературы”, 1948. – 583 с.
37. Чикова О.А. Флуктуационный свободный объем как характеристика структурного состояния металлической жидкости / О.А. Чикова // Расплавы. – 2008. – № 2. – С. 65–76.
38. Петрушевский М.С. Учет ближнего порядка при расчете термодинамических характеристик жидких сплавов / М.С. Петрушевский, П.В. Гельд // Журнал физической химии. – 1968. – Vol. 42. – С. 741–745.

39. Тюнина Е.Ю. Молярная вязкость жидких металлов в интервале 300–4000 К / Е.Ю. Тюнина – DOI 10.7868/S0044453714040323 // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 4. – С. 557–563.
40. Чикова О.А. О структурных переходах в жидких металлах и сплавах / О.А. Чикова // Расплавы. – 2009. – № 1. – С. 18–30.
41. Систематизация политем физических свойств металлических расплавов / А.Г. Тягунов, Е.Е. Барышев, Г.В. Тягунов [и др.] – DOI 10.17073/0368-0797-2017-4-310-317 // Известия вузов. Черная металлургия. – 2017. – Ч. 1. – Т. 60, № 4. – С. 310–317.
42. Свойства металлических расплавов: Сборник в 2-х ч. / В.С. Цепелев, В.В. Конашков, Б.А. Баум [и др.]. – Екатеринбург: УГТУ – УПИ, 2008. – 383 с.
43. Найдич Ю.В. Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов / Ю.В. Найдич, В.М., Перевертайло Н.Ф. Григоренко. – Киев: Наукова думка, 1983. – 100 с.
44. Бабак В.Г. Термодинамика свободных и взаимодействующих искривленных межфазных поверхностей в жидких пленках / В.Г. Бабак // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 8. – С. 747–773.
45. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах / В. Миссол. – Москва: Металлургия, 1978. – 176 с.
46. Попель П.С. Влияние состояния расплава на строение пленок Sn-Pb после кристаллизации / П.С. Попель, В.П. Манов, А.Б. Манухин // Доклады АН СССР. – 1985. – Т. 281, № 1. – С. 107–109.
47. Морфологические особенности структуры и свойств заэвтектического силумина / И.Г. Бродова, П.С. Попель, В.О. Есин [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 1988. – Т. 65, № 6. – С. 1149–1154.
48. Сокращение времени термической обработки силуминов системы Al-Si-Cu за счет модифицирования структуры / К.В. Никитин, О.А. Чикова, Е.А. Амосов [и др.] // МИТОМ. 2016. Т. 733, № 7. Р. 20–25.
49. Никитин В.И. Исследования применения наследственности применения шихты для повышения качества отливок / В.И. Никитин // Литейное производство. – 1985. – № 6. – С. 20–21.
50. Бродова И.Г. Эффективные способы измельчения структуры алюминиевых сплавов / И.Г. Бродова // Журнал сибирского федерального университета. Серия: техника и технологии. – 2015. – Т. 4, № 8. – С. 519–530.
51. Металлические жидкости. Стали и сплавы: монография / Е.Е. Барышев, В.С. Цепелев, Т.К. Костина [и др.]. – Екатеринбург: УрФУ, 2016. – 358 с. – ISBN 978–5–321–02516–1.

52. Вязкость и электросопротивление расплавов Al-Si и влияние их структурного состояния на строение литого металла / П.С. Попель, О.А. Чикова, И.Г. Бродова, [и др.] // *Расплавы*. – 1991, № 1. – С. 10–17.
53. Чикова О.А. О влиянии структурного состояния расплава Al-Ge на взаимную растворимость компонентов в твердой фазе / О.А. Чикова, П.С. Попель, Л.В. Мокеева // *Расплавы*. – 1989. – № 6. – С. 106–108.
54. Особенности структурообразования при кристаллизации сплавов Al-In / П.С. Попель, О.А. Чикова, И.Г. Бродова // *ФММ*. – 1992. – № 9. – С. 111–115.
55. Chen Z.W., Superheat treatment of Al–7Si–0.55Mg alloy melt / Z.W. Chen, W.Q. Jie, R.J. Zhang – DOI 10.1016/j.matlet.2004.08.047 // *Mater. Lett.* – 2005. – Vol. 59, № 17. – P. 2183–2185.
56. Effect of melt superheating treatment on the cast microstructure of Mg–1.5Si–1Zn alloy / L.Q. Gu, M. Li, X.L. Shi – DOI 10.1016/j.corsci.2011.07.019 // *J. Mater. Sci.* – 2008. – Vol. 43, № 3. – С. 980–984.
57. Patent GB359425 USA. Process for improving the mechanical properties of magnesium alloys : № 1929DE-0359425X : convention date 29.06.1929 : Complete Specification Accepted 16.10.1931 / I. G. Farbenindustrie. – URL: <https://www.orbit.com/?locale=en&ticket=b227f3ed-51ca-41be-a3e9-050220a4faa9&embedded=false#PatentDocumentPage> (date of access: 21.12.2020).
58. Effect of melt superheating treatment on solidification structures of Al<sub>75</sub>Bi<sub>9</sub>Sn<sub>16</sub> immiscible alloy / P. Jia, J. Zhang, H. Geng [et al.] – DOI 10.1016/j.molliq.2017.02.106 // *J. Mol. Liq.* – 2017. – Vol. 232. – P. 457–461.
59. Влияние температурной обработки расплава Al-Sn на структуру и свойства литого металла / Л.В. Мокеева, П.С. Попель, О.А. Чикова [и др.] // *Технология легких сплавов*. – 1989. – № 4. – С. 87–91.
60. Чикова О.А. Измерение методом наноиндентирования модуля Юнга и твердости фаз сплава Al-50 мас. % Sn / О.А. Чикова, Е.В. Шишкина, А.Н. Константинов – DOI 10.7868/S0015323013070036 // *ФММ*. – 2013. – Т. 114, № 7. – С. 670.
61. Влияние микрогетерогенности и условий кристаллизации расплава Al-50%Sn на механические свойства фазовых составляющих слитка / О.А. Чикова, А.Н. Константинов, Е.В. Шишкин [и др.] – DOI 10.3103/S1067821214060054 // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2014. – № 5. – С. 3–7.
62. Grässel O. Effect of martensitic phase transformation and deformation twinning on mechanical properties of Fe–Mn–Si–Al steels / O. Grässel, G.

- Frommeyer – DOI 10.1179/mst.1998.14.12.1213 // Mater. Sci. Technol. – 1998. – Vol. 14, № 12. – P. 1213–1217.
63. Hadfield R.A. Plant for Hadfield method of producing sound steel ingots / R.A. Hadfield // Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. – 1913. – Vol. 45. – P. 473–480.
64. Обзор результатов исследований, направленных на улучшение свойств отливок из высокомарганцевой стали / Е.В. Синицкий, А.А. Нефедьев, А.А. Ахметова [и др.] // Литейное производство. – 2016. – Т. 19, № 2. – P. 45–57.
65. Strain hardening and nanocrystallization behaviors in Hadfield steel subjected to surface severe plastic deformation / C. Chen, B. Lv, X. Feng [et al.] – DOI 10.1016/j.msea.2018.05.059 // Mater. Sci. Eng. A. – 2018. – Vol. 729. – P. 178–184.
66. Исследование влияния процесса кристаллизации стали марки 110Г13Л на ее свойства / К.Н. Вдовин, Н.А. Феоктистов, Д.А. Горленко [и др.] // Литейные Процессы. – 2015. – № 14. – С. 29–36.
67. Могутнов Б.М. Термодинамика сплавов железа / Б.М. Могутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – Москва: Металлургия, 1984. – 208 с.
68. Диаграммы состояния двойных систем: Справочник 3-х Т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – Москва: Машиностроение, 1996. – Т. 1. 992 с. – ISBN 5-217-02688-1.
69. Хансен М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – Москва: Гос. из-во научно-технической лит. по черной и цветной металлургии, 1962. – Т. 1. 608 с.
70. Ильиных И.И. Расчет равновесных свойств и состава металлических расплавов на основе системы Fe-Si-C: спец 02.00.04 «физ. химия»: дисс. ... канд. физ.-мат. наук / И.И. Ильиных; ИМЕТ УрО РАН – Екатеринбург, 1999. – 177 с.
71. Есин О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов / О.А. Есин, П.В. Гельд. – изд. 2-е испр. и доп. – Москва: Металлургия, 1966. – Ч. 2. – 703 с.
72. Морачевский А.Г. Применение модели ассоциированных растворов к жидким металлическим системам / А.Г. Морачевский, Е.А. Майорова // Физико-химические исследования металлургических процессов: межвузовский сборник. – Свердловск: Изд. УПИ им. С.М. Кирова, 1980. – С. 36–50.
73. Вертман А.А. Свойства расплавов железа / А.А. Вертман, А.М. Самарин. – Москва: Наука, 1969. – 217 с.
74. Chipman J. Thermodynamics of liquid Fe-C solutions / J. Chipman // Metall. Trans. – 1970. – Vol. 1, № 8. – P. 2163–2168.

75. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, А.Г. Пономаренко [и др.]. – Москва: Металлургия, 1989. – 288 с.
76. Диаграммы состояния двойных систем: Справочник 3-х Т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – Москва: Машиностроение, 1997. – Т. 2. 1024 с. – ISBN 5-217-01567-5.
77. Kaufman L. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems-IV / L. Kaufman, H. Nesor – DOI 10.1016/0364-5916(78)90018-4 // Calphad. – 1978. – Vol. 2, Iss. 4. – P. 295–318.
78. Huang W. An assessment of the Fe-Mn system / W. Huang – DOI 10.1016/0364-5916(89)90004-7 // Calphad. – 1989. – Vol. 13, № 3. – P. 243–252.
79. Bigdeli S. A thermodynamic assessment of the binary Fe-Mn system for the third generation of Calphad databases / S. Bigdeli, M. Selleby – DOI 10.1016/j.calphad.2018.11.011 // Calphad. – 2019. – Vol. 64. – P. 185–195.
80. Witusiewicz V.T. Enthalpy of formation and heat capacity of Fe-Mn alloys / V.T. Witusiewicz, F. Sommer, E.J. Mittemeijer – DOI 10.1007/s11663-003-0008-y // Metall. Mater. Trans. B. – 2003. – Vol. 34, Iss. 2. – P. 209–223.
81. Benz R. Solid phases of the Mn-C system / R. Benz, J.F. Elliott, J. Chipman – DOI 10.1007/BF02667992 // Metall. Trans. – 1973. – Vol. 4, Iss. 6. – P. 1449–1452.
82. Бутыленко А.К. Диаграмма состояния Mn-C / А.К. Бутыленко, И.Ю. Игнатъева // Изв АН СССР. Металлы. – 1985. – № 3. – С. 221–222.
83. Сильман Г.И. Диаграмма состояния сплавов системы Fe–C–Mn и некоторые структурные эффекты в этой системе. Часть 2. Расчет и построение изотермических разрезов диаграммы / Г.И. Сильман // МИТОМ. – 2005. – № 4 (598). – С. 3–9.
84. Сильман Г.И. Диаграмма состояния системы Fe–C–Mn и некоторые структурные эффекты в этой системе. Часть 3. Политермические разрезы и проекции диаграммы / Г.И. Сильман // МИТОМ. – 2005. – № 9 (603). – С. 3–7.
85. Сильман Г.И. Сплавы системы Fe-C-Mn. Часть 4. Особенности структурообразования в марганцевых и высокомарганцевых сталях / Г.И. Сильман // МИТОМ. – 2006. – № 1 (607). – С. 3–7.
86. Rezende J. Phase-Field Modeling of the Dendrite Growth Morphology with Influence of Solid–Liquid Interface Effects / J. Rezende, D. Senk, D. Hüttenmeister – DOI 10.1002/srin.201300398 // Steel Res. Int. – 2015. – Vol. 86, Iss. 1. – P. 65–72.

87. Miettinen J. Thermodynamic description of the Fe–Al–Mn–Si–C system for modelling solidification of steels / J. Miettinen, V.-V. Visuri, T. Fabritius. – Oulu, Finland: University of Oulu, 2019. – 704 p. – ISBN 978-952-62-2250-9.
88. Shubhank K. Critical evaluation and thermodynamic optimization of Fe–Cu, Cu–C, Fe–C binary systems and Fe–Cu–C ternary system / K. Shubhank, Y.-B. Kang – DOI 10.1016/j.calphad.2013.12.002 // Calphad. – 2014. – Vol. 45. – P. 127–137.
89. Paek M.-K. Phase equilibria and thermodynamics of Mn–C, Mn–Si, Si–C binary systems and Mn–Si–C ternary system by critical evaluation, combined with experiment and thermodynamic modeling / M.-K. Paek, J.-J. Pak, Y.-B. Kang – DOI 10.1016/j.calphad.2014.02.007 // Calphad. – 2014. – Vol. 46. – P. 92–102.
90. Диаграммы состояния двойных систем: Справочник 3-х Т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – Москва: Машиностроение, 1996. – Т. 1. 992 с. – ISBN 5-217-02688-1.
91. Naraghi R. Thermodynamics of stable and metastable structures in Fe–C system / R. Naraghi, M. Selleby, J. Ågren – DOI 10.1016/j.calphad.2014.03.004 // Calphad. – 2014. – Vol. 46. – P. 148–158.
92. The solubility of carbon in molten iron, and in iron - silicon and in iron - manganese alloys / J. Chipman, R.M. Alfred, L.W. Gott [et al.] // Trans. Am. Soc. Met. – 1952. – Vol. 44. – P. 1215–1231.
93. Sabzi M. Effect of melting temperature on microstructural evolutions, behavior and corrosion morphology of Hadfield austenitic manganese steel in the casting process / M. Sabzi, S.M. Far, S.M. Dezfuli – DOI 10.1007/s12613-018-1697-1 // Int. J. Miner. Metall. Mater. – 2018. – Vol. 25, Iss. 12. – P. 1431–1438.
94. ГОСТ 13610-79 Железо карбонильное радиотехническое. Технические условия (с изм. № 1) : Государственный стандарт союза ССР : дата введения 1980-01-01. – Москва : Издательство стандартов, 1984. – 18 с.
95. ГОСТ 6008-90. Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия : Межгосударственный стандарт : дата введения 1991-07-01. – Москва : Издательство стандартов, 1991. – 8 с.
96. ГОСТ 4755-91 (ИСО 5446-80) Ферромарганец. Технические требования и условия поставки : Межгосударственный стандарт : дата введения 1997-01-01. – Москва. Стандартиформ, 2007. – 8 с.
97. Регель А.Р. Закономерности формирования структуры электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – Москва: Наука, 1982. – 320 с.
98. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. Москва: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1955. 206 p.

99. Автоматизированная установка для изучения кинематической вязкости высокотемпературных металлических расплавов / В.В. Конашков, В.С. Цепелев, В.В. Вьюхин [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2011. – № 2. – С. 149–150.
100. Установка для измерения кинематической вязкости металлических расплавов / Г.В. Тягунов, В.С. Цепелев, М.Н. Кушнир [и др.] // Заводская Лаборатория. – 1980. – № 10. – С. 919–920.
101. Liquid structure feature of Zn–Bi alloys with resistivity and viscosity methods / P. Jia, H. Geng, Y. Ding [et al.]. – DOI 10.1016/j.molliq.2015.12.004 // J. Mol. Liq. – 2016. – Vol. 214. – P. 70–76.
102. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев, М.Г. Крашенинников [и др.]. – Москва: Металлургия, 1988. – 511 с.
103. Регель А.Р. Измерение электропроводности металлов и сплавов во вращающемся магнитном поле / А.Р. Регель // ЖТФ. – 1948. Т. – 16, № 12. – С. 1511–1520.
104. Измерение удельного электрического сопротивления методом вращающегося магнитного поля / Г.В. Тягунов, Б.А. Баум, В.С. Цепелев [и др.] // Заводская Лаборатория. – 2003. – Т. 69, № 2. – С. 36–38.
105. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев. – Москва: Металлургия, 1989. – 384 с.
106. Патент № 2531056 С1 Российская Федерация, МПК G01N 27/14. Способ и устройство для бесконтактного измерения удельного электрического сопротивления металлического сплава методом вращающегося магнитного поля : № 2013129191/28 : заявл. 25.06.2013 : опубл. 20.10.2014 / А. М. Поводатор, В. В. Вьюхин, В. С. Цепелев ; заявитель УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.
107. Mudryi S.I. Influence of Low Nickel Contents on the Surface Tension and Density of Nickel–Indium Melts / S.I. Mudryi, M.A. Lytvyn – DOI 10.15407/ujpe62.02.0118 // Ukr. J. Phys. – 2017. – Vol. 62, № 2. – P. 118–118.
108. Viscosities and wetting behaviors of Sn-Cu solders / N. Zhao, M.-L. Huang, H.-T. Ma [et al.]. – DOI 10.7498/aps.62.086601 // Acta Phys. Sin. – 2013. – Vol. 62, Iss. 8. – Art. No. 086601.
109. Investigation on viscosity, surface tension and non-reactive wettability of melting Ag-Cu-Xwt%Ti active filler metals / J. Yang, Y. Wang, J. Huang [et al.]. – DOI 10.1016/j.jallcom.2018.09.186 // J. Alloys Compd. – 2019. – Vol. 772. – P. 438–446.
110. Найдич Ю.В. Метод “большой капли” для определения поверхностного натяжения и плотности расплавленных металлов при высоких

- температурах / Ю.В. Найдич, В.Н. Еременко // ФММ. – 1961. Т. 6, № 11. – С. 883–888.
111. Кошевник А.Ю. Об изменении поверхностного натяжения жидкостей по размерам лежащей капли / А.Ю. Кошевник, М.М. Кусаков, Н.М. Лубман // ЖФХ. – 1953. – Т. 27, № 12. – С. 1886–1890.
112. Мармер Э.Н. Высокотемпературные материалы / Э.Н. Мармер, О.С. Гурвич, Л.Ф. Мальцева. – Москва: Металлургия, 1967. – 215 с.
113. Патент № 2613592 С Российская Федерация, МПК G01N 13/02. Способ и устройство для определения плотности и поверхностного натяжения металлических расплавов : № 2015148103 : заявл. 09.11.2015 : опубл. 17.03.2017 / А. М. Поводатор, В. В. Вьюхин, В. С. Цепелев ; заявитель УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.
114. Патент № 2582156 С2 Российская Федерация, МПК G01N 13/02. Способ и устройство определения плотности и/или поверхностного натяжения образца металлического сплава : № 2014126777/28 : заявл. 01.07.2014 : опубл. 20.04.2016 / В. С. Цепелев, А. М. Поводатор, В. В. Вьюхин, В. В. Конашков ; заявитель УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.
115. Патент на полезную модель № 178676 U1 Российская Федерация, МПК G01N 21/01, G01N 25/12. Устройство для изучения физических свойств каплеобразных образцов металлических расплавов : № 2017128028 : заявл. 04.08.2017 : опубл. 17.04.2018 / В. В. Вьюхин, А. М. Поводатор, В. С. Цепелев, В. В. Конашков ; заявитель УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.
116. Grain boundary design and control for intergranular stress-corrosion resistance / G. Palumbo, P.J. King, K.T. Aust [et al.]. – DOI 10.1016/0956-716X(91)90303-I // Scr. Metall. Mater. – 1991. – Vol. 25, Iss. 8. – P. 1775–1780.
117. Influence of grain boundary character distribution on sensitization and intergranular corrosion of alloy 600 / P. Lin, G. Palumbo, U. Erb [et al.]. – DOI 10.1016/0956-716X(95)00420-Z // Scr. Metall. Mater. – 1995. – Vol. 33, Iss. 9. – P. 1387–1392.
118. Microstructure and microtexture evolutions of deformed oxide layers on a hot-rolled microalloyed steel / X. Yu, Zh. Jiang, J. Zhao [et al.]. – DOI 10.1016/j.corsci.2014.10.005 // Corros. Sci. – 2015. – Vol. 90. – P. 140–152.
119. Возможности метода дифракции обратнорассеянных электронов для анализа структуры деформированных материалов / В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, А.В. Завдоев [и др.]. – Киев: Наукова думка, 2014. – 104 с. – ISBN 978-966-00-1400-8.



120. База данных по материаловедению. Материалы XXI века: Лекция 9. Метод дифракции отраженных электронов (EBSD) : [Сайт]. / Москва: НИТУ МИСиС, 2021 – . – URL: <http://ism-data.misis.ru/index.php/lectures-rem/9-ebzd?start=9> (дата обращения: 21.02.2021).
121. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъектах, тонких приповерхностных слоях и пленках (Обзор) / Ю.И. Головин // ФТТ. – 2008. – Т. 50, № 12. – С. 2113–2142.
122. Oliver W.C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W.C. Oliver, G.M. Pharr. – DOI 10.1557/jmr.2004.19.1.3 // J. Mater. Res. 2004. – Vol. 19, Iss. 1. – P. 3–20.
123. Стремоусов В.И. Вязкость расплавов железо-переходные металлы / В.И. Стремоусов, В.В. Текучев, В.М. Пивоваров // Известия АН СССР. Металлы. – 1993. – № 5. – С. 51–54.
124. Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем / Е.Е. Бибик. – Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1981. – 172 с.
125. Чикова О.А. Оценка параметров микрогетерогенной структуры металлических расплавов из результатов вискозиметрического эксперимента на основе представлений теории абсолютных скоростей реакций / О.А. Чикова, В.С. Цепелев, О.П. Московских // ЖФХ. – 2016. – Т. 90, № 4. – С. 555–559.
126. Battezzati L. The viscosity of liquid metals and alloys / L. Battezzati, A.L. Greer. – DOI 10.1016/0001-6160(89)90064-3 // Acta Metall. – 1989. – Vol. 37, Iss. 7. – P. 1791–1802.
127. Кудрявцева Е.Д. Электронная структура жидких сплавов железа с марганцем, хромом и ванадием / Е.Д. Кудрявцева, В.В. Сингер, И.З. Радовский // Известия вузов. Физика. – 1983. – № 1. – С. 55–58.
128. Белашенко Д.К. О структурных особенностях жидких сплавов некоторых двойных систем / Д.К. Белашенко // Доклады АН СССР. – 1957. – Т. 117, № 1. – С. 98–101.
129. Nagel S.R., Tauc J. Nearly-Free-Electron approach to the theory of metallic glass alloys / S.R. Nagel, J. Tauc – DOI 10.1103/PhysRevLett.35.380 // Phys. Rev. Lett. – 1975. – Vol. 35, Iss. 6. – P. 380–383.
130. Удельное электросопротивление и особенности межчастичного взаимодействия в расплавах Fe-Mn-C / С.А. Вержболович, В.В. Сингер, И.З. Радовский [и др.] // Известия вузов. Черная металлургия. – 1985. – № 2. – С. 66–68.

131. Faber T.E. A theory of the electrical properties of liquid metals / T.E. Faber, J.M. Ziman // *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.* – 1965. – Vol. 11, Iss. 109. – P. 153–173.
132. Дульнев Г.Н. Процессы переноса в неоднородных средах / Г.Н. Дульнев, В.В. Новиков. – Ленинград: Энергоатомиздат, 1991. – 248 с.
133. Транспортные свойства металлических и шлаковых расплавов: Справ. изд. / Б.М. Лепинских, А.А. Белоусов, С.Г. Бахвалов [и др.]; под ред. Н.А. Ватолина. – Москва: Металлургия, 1995. – 649 с.
134. Kaptay G. A coherent set of model equations for various surface and interface energies in systems with liquid and solid metals and alloys / G. Kaptay // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2020. – Vol. 283. – art. No 102212.
135. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В.К. Семенченко. – Москва: Гостехиздат, 1957. – 491 с.
136. Попель С.И. Изотермы плотности и поверхностного натяжения расплавов железа с марганцем / С.И. Попель, Б.В. Царевский, Н.К. Джемилев // *Изотермы плотности и поверхностного натяжения расплавов железа с марганцем.* – Т. 18, № 3. – С. 468–470.
137. Lee J. Density and surface tension of liquid Fe-Mn alloys / J. Lee, L. Thu Hoai, M. Shin – DOI 10.1007/s11663-011-9490-9 // *Metall. Mater. Trans. B.* – 2011. – Vol. 42, Iss. 3. – P. 546–549.
138. Ван Цзин-Тан, Карасев Р.А., Самарин А.М. Поверхностное натяжения расплавов железо-марганец и железо-сера / Цзин-Тан Ван, Р.А. Карасев, А.М. Самарин // *Известия АН СССР. ОТН.* – 1960. – № 2. – С. 49–52.
139. Сумм Б.Д. Новые корреляции поверхностного натяжения с объемными свойствами жидкости / Б.Д. Сумм // *Вестник МГУ.* – 1999. – Т. 40, № 6. – С. 400–405.
140. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. – Москва: Металлургия, 1994. – 440 с.
141. Востряков А.А. Вязкость и электросопротивление расплавов марганца с кремнием, железом и углеродом / А.А. Востряков, Н.А. Ватолин, О.А. Есин // *ЖНХ.* – 1964. – Т. 9, № 8. – С. 1911–1914.
142. Физическая химия неорганических материалов: в 3-х т. / В.Н. Еременко, М.И. Иванов, Г.М. Лукашенко [и др.]; под общ. ред. В.Н. Еременко. – Киев: Наукова думка, 1988. – т. 2. – 192 с. – ISBN 5-12-000216-3.
143. Синицин Н.И. Поверхностное натяжение и плотность расплавов Fe-Mn / Н.И. Синицин, О.А. Чикова, В.В. Вьюхин. – DOI 10.17073/0368-0797-2020-1-40-46 // *Известия вузов. Черная металлургия.* – 2020. – Т. 63, № 1. – С. 40–46.

144. Surface energy, adsorption, and wetting transitions in ternary liquid alloys / C. Serre, D. Chatain, M. Muris [et al.]. – DOI 10.1007/s11661-001-1035-4 // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2001. – Vol. 32, № 11. – P. 2851–2858.
145. Kaptay G. A method to calculate equilibrium surface phase transition lines in monotectic systems / G. Kaptay. – DOI 10.1016/j.calphad.2005.04.004 // *Calphad.* – 2005. – Vol. 29, № 1. – P. 56–67.
146. Cahn J.W. Critical point wetting / J.W. Cahn. – DOI 10.1063/1.434402 // *J. Chem. Phys.* – 1977. – Vol. 66, № 8. – P. 3667–3672.
147. Santos M.S.C.S. Surface tension of liquid mixtures and metal alloys. Thermodynamic conditions for the occurrence of a positive temperature coefficient / M.S.C.S. Santos, J.C.R. Reis. – DOI 10.1016/j.jallcom.2021.158839 // *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 864. Art. No. 158839.
148. Keene B.J. Review of data for the surface tension of pure metals: International Materials Reviews / B.J. Keene. – DOI 10.1179/imr.1993.38.4.157 // *Int. Mater. Rev.* – 1993. – Vol. 38, № 4. – P. 157–192.
149. Density of Liquid Manganese Measured Using the Maximum Bubble Pressure Method / Iu. Korobeinikov, R. Endo, S. Seetharaman. – DOI 10.1007/s11663-020-02044-y // *Metall. Mater. Trans. B.* – 2021. – Vol. 52. – P. 571–575.
150. Keene B.J. Review of data for the surface tension of iron and its binary alloys / B.J. Keene. – DOI 10.1179/imr.1988.33.1.1 // *Int. Mater. Rev.* – 1988. – Vol. 33, Iss. 1. – P. 1–37.
151. Ниженко В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно-и двухкомпонентные системы) / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. – Москва: Металлургия, 1981. – 208 с.
152. Lee J. Surface Tension and its Temperature Coefficient of Liquid Sn-X (X=Ag, Cu) Alloys / J. Lee, W. Shimoda, T. Tanaka // *Mater. Trans.* – 2004. – Vol. 45, № 9. – P. 2864–2870.
153. Santos M.S.C.S. What happens when the surface and bulk phases of liquid metal alloys attain the same density at equilibrium? / M.S.C.S. Santos, J.C.R. Reis. – DOI 10.1016/j.mtcomm.2020.100932 // *Mater. Today Commun.* – 2020. – Vol. 24. – Art. No 100932.
154. Kaptay G. On the Negative Surface Tension of Solutions and on Spontaneous Emulsification / G. Kaptay. – DOI 10.1021/acs.langmuir.7b01968 // *Langmuir.* – 2017. – Vol. 33, № 40. – P. 10550–10560.
155. Алпатов А.В. Модели и расчеты жидких металлических растворов / А.В. Алпатов, С.Н. Падерин // *Металлы.* – 2009. – № 5. – С. 21–29.

156. Zhang C. Laminar Fe-based amorphous composite coatings with enhanced bonding strength and impact resistance / C. Zhang, H. Zhou, L. Liu. – DOI 10.1016/j.actamat.2014.03.047 // *Acta Mater.* – 2014. – Vol. 72. – P. 239–251.
157. Watanabe T. Grain boundary design and control for high temperature materials / T. Watanabe. – DOI 10.1016/0921-5093(93)90306-Y // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1993. – Vol. 166, Iss. 1–2. – P. 11–28.
158. Белашенко Д.К. Вязкие и электрические свойства жидких бинарных сплавов и их связь со структурой жидкости / Д.К. Белашенко // *ЖФХ.* – 1957. – Vol. 31, № 10. – С. 2269–2277.
159. Попель П.С. Плотность и удельное электросопротивление расплавов Sn-Pb в гомогенном и микрорасслоенном состояниях / П.С. Попель, Е.Л. Демина, Е.Л. Архангельский // *Известия АН СССР. Металлы.* – 1987. – № 3. – С. 52–59.
160. Using a DoE for a comprehensive analysis of the surface quality and cutting speed in WED-machined hadfield steel / K. Muralova, L. Benes, J. Bednar. – DOI 10.1007/s12206-019-0437-4 // *J. Mech. Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 33, Iss. 5. – P. 2371–2386.
161. Gorlenko D. Mechanisms of cast structure and stressed state formation in Hadfield steel / D. Gorlenko, K. Vdovin, N. Feoktistov. – DOI 10.1007/s41230-016-6105-8 // *China Foundry.* – 2016. – Vol. 13, № 6. – P. 433–442.