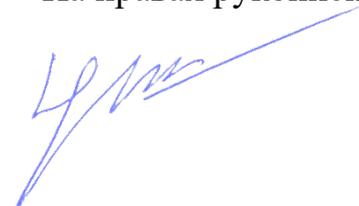


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Синицин Николай Иванович

Микрогетерогенность и условия кристаллизации расплавов Fe-Mn-C

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена на кафедре физики Института фундаментального образования Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, доцент **Чикова Ольга Анатольевна**

Официальные оппоненты:

Гельчинский Борис Рафаилович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), руководитель Отдела материаловедения

Жеребцов Дмитрий Анатольевич, доктор химических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» (г. Челябинск), старший научный сотрудник кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов»

Акашев Лев Александрович, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химии дисперсных систем

Защита диссертации состоится «16» декабря 2021 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=2897>

Автореферат разослан « » ноября 2021 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент

Кочетова Надежда Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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», понимаемом как структурный переход «гетерогенная система – однородный раствор». Представления современной химической термодинамики и кинетики о структурном переходе «жидкость-жидкость» (Liquid-liquid structure transition, LLT) как структурном переходе «гетерогенная система – однородный раствор» ближе всего к концепции П.С. Попеля микрогетерогенного состояния жидких многокомпонентных сплавов с эвтектическим и монотектическим взаимодействием компонентов. 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 расплавов нашла подтверждение в опытах по малоугловому рассеянию нейтронов, проведенных П.С. Попелем, U. Dahlborg, M. Calvo-Dahlborg для эвтектик Pb-Sn, Al-Si - показало наличие в расплаве областей, обогащенных одним из элементов, отделенных от остальной части жидкого сплава переходным слоем. Удалось идентифицировать два семейства частиц: малые частицы размером 10-40 Å и крупные частицы с размером до 90 Å; в результате повышения температуры такие области растворяются и рекомбинируют.

Применение структурного перехода «жидкость-жидкость» в качестве стратегии создания металлов и сплавов с заранее заданными свойствами доказало свою практичность и эффективность. R. Kurita, H. Tanaka приводят экспериментальные доказательства связи между кристаллизацией и переходом жидкость-жидкость (LLT) и обнаружили, что частота зародышеобразования кристаллов резко увеличивается при кратковременном предварительном отжиге вблизи, но выше температуры спинодали LLT, что вызвано снижением межфазной энергии кристалл-жидкость из-за присутствия флуктуаций параметра порядка подобных критическим. Установлено, что можно не только контролировать частоту зародышеобразования кристаллов с помощью LLT, но и обеспечить способ управления структурой кристаллических зерен, которая определяет механические и теплофизические свойства кристаллических материалов. Представления физической химии металлургических процессов о структурном переходе «жидкость-жидкость» согласуются с практикой обработки расплава перегревом (Melt Superheating Treatment, MST) для повышения механических свойств отливок, способ MST изобретен I.G. Farbenindustrie. 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. M. Sabzi установлено, что MST расплава Fe-12мас.%Mn-1мас.%C при последующем охлаждении и кристаллизации привело к

увеличению зерен аустенита (твердого раствора углерода в железе) и к уменьшению количества карбидов, что объясняется уменьшением количества центров кристаллизации.

Систематическое изучение структурного перехода «гетерогенная система – однородный раствор» как условия кристаллизации расплавов на основе алюминия, меди и железа с различным типом диаграмм состояния проведено О.А. Чиковой. Измерены физические свойства расплавов - вязкость, электросопротивление и поверхностное натяжение - в максимально широком диапазоне температур. Анализ температурных зависимостей свойств расплавов на основе представлений химической термодинамики и кинетики (выявление аномалий температурных зависимостей) позволил определить значения температур, перегрев расплава (MST) свыше которых приводит к разрушению микрогетерогенности, т. е. LLT в расплаве. Установлено влияние разрушения микрогетерогенности расплава на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства закристаллизованного металла. Разрушение микрогетерогенности в расплавах, компоненты которых взаимодействуют эвтектически, привело к смещению эвтектической точки вправо, измельчению и изменению морфологии первичных кристаллов и кристаллов эвтектических фаз. Разрушение микрогетерогенного состояния в расплавах, компоненты которых взаимодействуют монотектически, привело к подавлению макрорасслоения и формированию слитков со структурой «замороженной эмульсии» (псевдосплавов), к смещению точки монотектики вправо подобно расплавам простых эвтектик. Причина указанных структурных изменений - повышение переохлаждения и изменения скорости массопереноса на фронте кристаллизации.

Данная работа посвящена изучению структурного перехода «гетерогенная система – однородный раствор» в расплавах Fe-(4,0-25,0)мас.%Mn-(0,0-2,2)мас.%C как условия кристаллизации. О возможности структурного перехода «гетерогенная система – однородный раствор» 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. Изучались физические свойства расплавов Fe-(4,0-25,0)мас.%Mn-(0,0-2,2)мас.%C - вязкость, электросопротивление и поверхностное натяжение - в максимально широком диапазоне температур. На основе представлений химической термодинамики и кинетики о природе аномалий температурных зависимостей физических свойств расплавов определены значения температур, 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. Анализ условий кристаллизации подразумевал установление связи между LLT в расплаве Fe-Mn-C и микроструктурой, кристаллическим строением и механическими свойствами слитка 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 субмикроразделах твердого металла;

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

4. Разработана модель структурного перехода «гетерогенная система – однородный раствор» для априорного определения значений температур, перегрев расплава (MST) выше 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, выше 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) выше 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 выше 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 выше 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.%C 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.% C 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. 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 и механических свойств в субмикрообъемах осуществлялось на современном сертифицированном оборудовании в ЦКП ИЕНМ УрФУ «Современные нанотехнологии» в соавторстве с к.ф.-м.н., с.н.с. Д.С. Чезгановым, лаборантом В.В. Южаковым. Измерение кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения осуществлялось на оригинальном запатентованном оборудовании «Исследовательского центра физики металлических жидкостей» ИНМТ УрФУ в соавторстве с с.н.с. В.В. Вьюхиным.

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., профессору кафедры физики ИнФО О.А. Чиковой за научное руководство и неоценимую помощь в проведении исследований и подготовке работы; сотрудникам «Исследовательского центра физики металлических жидкостей» ИНМТ УрФУ и ЦКП ИЕНМ УрФУ «Современные нанотехнологии» за постоянное внимание и помощь в работе.

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

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи работы, определена научная новизна теоретическая и практическая значимость результатов исследований, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен анализ современных представлений физической химии о микрогетерогенном состоянии металлических расплавов. Раскрыты основные положения концепции микрогетерогенности как подхода к изучению структурных переходов «жидкость – жидкость» в многокомпонентных металлических расплавах. Концепция микрогетерогенности согласуется с представлениями физической химии о структурном переходе «жидкость - жидкость» (LLT) в расплаве и с представлениями о способе температурной обработки расплава (MST) как способе улучшения качества отливок. Структурный переход «микрогетерогенный расплав – гомогенный раствор» рассматривается как условие кристаллизации металла. Сформулирована цель работы: изучение физических свойств и условий кристаллизации расплавов Fe-(5,0-25,0)мас.%Mn-(0,0-2,2)мас.%C на основе представлений химической термодинамики и кинетики о микрогетерогенности. Описаны термодинамические и кинетические характеристики сплавов системы Fe-Mn-C как объекта исследования и поставлены задачи исследования. Сплавы Fe-(5,0-25,0)мас.%Mn-(0,0-2,2)мас.%C, согласно стабильной диаграмме состояний, относятся к области твердых растворов, их микроструктура представлена дендритами аустенита, т. е. твёрдого раствора углерода и марганца в γ -железе. Проявления химической неоднородности сплавов Fe-Mn-C: междендритное пространство заполнено феррито-перлитной смесью с карбидами железа и марганца, дендритная ликвация марганца. При температурах близких к ликвидусу расплав Fe-C-Mn можно рассматривать как микрогетерогенную систему, т. е. предполагать существование дисперсных частиц (Fe-C) в дисперсионной среде (Mn-C), где граница «частица – среда» представлена насыщенным раствором углерода в железе.

Во второй главе обоснован выбор и дано описание методов экспериментальных исследований физических свойств расплавов Fe-Mn-C; методик сравнительного металлографического изучения сплавов Fe-Mn-C, закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенности; способа получения образцов Fe-Mn-C в условиях лаборатории. Описана методика измерения таких физических свойств расплавов Fe-Mn-C, как кинематическая вязкость, удельное электросопротивление и поверхностное

натяжение. Кинематическая вязкость измерялась методом затухающих крутильных колебаний тигля (методом Швидковского). Удельное электросопротивление определялось по углу закручивания подвешенного на упругой нити тигля с расплавом (методом Регеля). Изучение коэффициента поверхностного натяжения проводилось методом большой капли. Измерения проводились в режиме нагрева и последующего охлаждения образца в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10^5 Па. Погрешность измерения кинематической вязкости и удельного электросопротивления составляла 3%, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $P=0,95$ не превышала 1,5%. Погрешность измерения коэффициента поверхностного натяжения составляла 5%, случайная погрешность не превышала 3%.

Методика сравнительного металлографического анализа сплавов Fe-Mn-C, закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенности включала традиционные методы изучения микроструктуры, кристаллического строения и механических свойств в субмикрообъемах. Скорость охлаждения металла при кристаллизации была 1-10 К/с. Исследование микроструктуры проводили с помощью оптического микроскопа Neophot-32, сканирующего электронного микроскопа CarlZeiss AURIGA CrossBeam, который оборудован аналитическими системами для исследования элементного состава методом рентгеноспектрального микроанализа (EDS-анализ) и исследования кристаллической структуры методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD-анализ). Измерение механических свойств (твердость Н (ГПа) и модуль Юнга Е (ГПа)) в субмикрообъемах осуществлялось методом наноиндентирования с использованием наноиндентера «НаноСкан-4D» в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577).

Образцы сплавов Fe-Mn были получены в лабораторных условиях путем сплавления карбонильного железа Р-20 и электролитического марганца Мн997; образцы сплавов Fe-Mn-C – карбонильного железа Р-20 и ферромарганца ФМн78. Химический состав образцов контролировали с помощью эмиссионных спектрометров SPECTROMAXx и SPECTROMIDEX.

В третьей главе представлены результаты измерения физических свойств – кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения – расплавов Fe-Mn с содержанием марганца от 4 до 13 мас. %¹ (см. рисунки 1 и 2).

Обнаружены аномалии температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn при определенных для каждого состава температурах T^* , которые интерпретируются как косвенные свидетельства необратимого разрушения микрогетерогенности (см. рисунок 1 и таблицу 1).

Анализ температурных зависимостей кинематической вязкости $\nu(t)$ 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 ν и энергии активации вязкого течения ε - согласно уравнению Аррениуса-Френкеля-Эйринга (АФЭ):

$$\nu = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) = \left(\frac{hN_A}{\mu} e^{-\frac{\Delta S^\#}{R}}\right) e^{\frac{\Delta H^\#}{RT}} = A \exp\left(\frac{E_{\text{вязк}}}{RT}\right) = A \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (1)$$

где $A = h/\nu \cdot \rho$ – предэкспоненциальный множитель в уравнении АФЭ; ρ – плотность расплава.

Перегрев расплава Fe-Mn выше температуры T^* приводит к уменьшению характерного размера структурной единицы вязкого течения в 1,5-2 раза (см. таблицу 1).

¹составы всех исследованных в работе сплавов приведены в массовых процентах.

Уменьшение объема структурной единицы вязкого течения может свидетельствовать о структурном переходе в расплаве (LLT), обусловленным разрушением микрогетерогенного состояния. Обнаружен минимум концентрационных зависимостей кинематической вязкости расплавов Fe-Mn при содержании марганца 8 мас.%, в этом случае величина объема структурной единицы вязкого течения максимальна, что также свидетельствует о наличии микрогруппировок атомов Fe в расплаве Mn (см. рисунок 2). Обнаружены аномалии (изломы) на температурных зависимостях удельного электросопротивления расплавов Fe-Mn, которые сопровождаются скачкообразным изменением первой производной удельного электросопротивления по температуре $d\rho/dT$ (см. рисунок 1). 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 $d\rho/dT$ к нулю после нагрева расплава до T^* свидетельствует об увеличении избыточного свободного объема расплава.

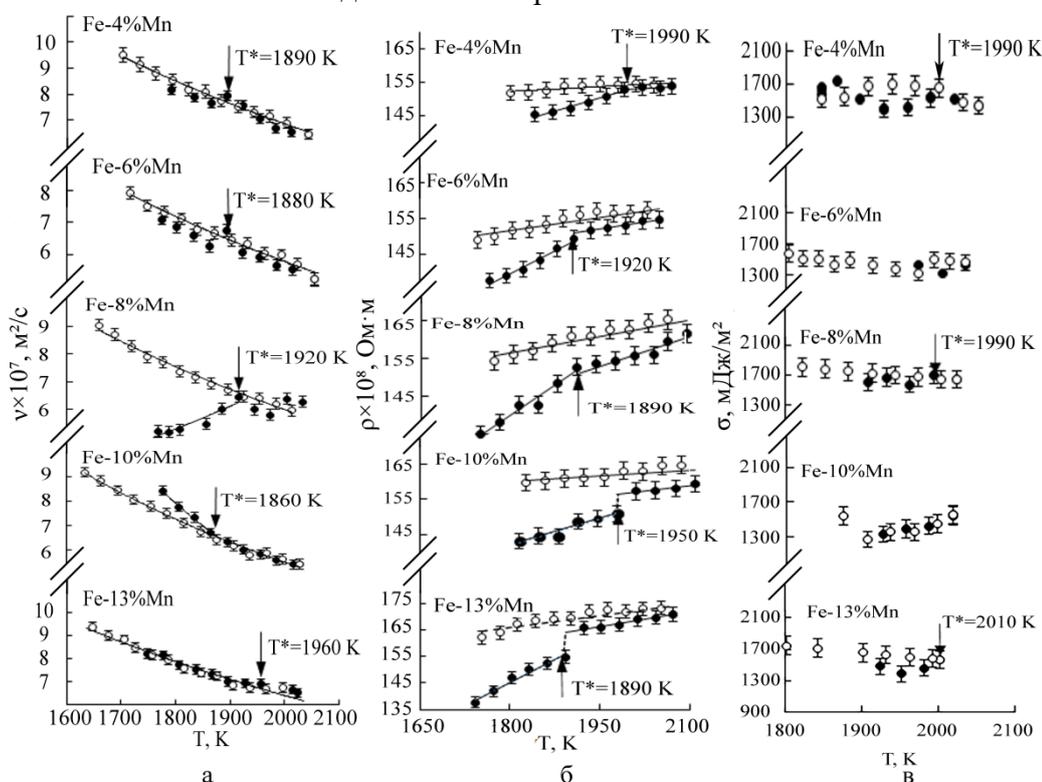


Рисунок 1 – Температурные зависимости физических свойств – кинематической вязкости (а), удельного электросопротивления (б) и поверхностного натяжения (в) – расплавов Fe-Mn с указанием температур разрушения микрогетерогенности T^* : ● – нагрев; ○ – охлаждение².

² обозначения экспериментальных данных, полученных в режиме нагрева и охлаждения, в тексте аналогичны.

Таблица 1. Температура разрушения микрогетерогенности T^* , определенная из анализа температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn; соотношения энергии активации вязкого течения ε и объема v , приходящегося на структурную единицу вязкого течения, отвечающих нагреву и охлаждению образца

Расплав	T^* , К Эксперимент $v(T)$	$\varepsilon^{\text{нагр}}/\varepsilon^{\text{охл}}$	$v^{\text{нагр}}/v^{\text{охл}}$	T^* , К Эксперимент $\rho(T)$	T^* , К, Расчет по формуле (3)	T^* , К, Расчет по формуле (2)	T^* , К Эксперимент $\sigma(T)$
Fe-4%Mn	1890	7,34/4,72= 1,56	17,85/6,64 =2,68	1990	1830	-	1990
Fe-6%Mn	1880	8,73/5,05= 1,73	36,04/9,07 =3,97	1920	1820	-	-
Fe-8%Mn	1920	9,21/5,26= 1,75	42,25/9,28 =4,55	1890	1810	-	1990
Fe-10%Mn	1860	9,24/6,5= 1,42	51,40/18,65 =2,75	1950	1800	2230	-
Fe-13%Mn	1960	5,57/5,14= 1,08	10,13/8,60 =1,18	1890	1790	2120	2010

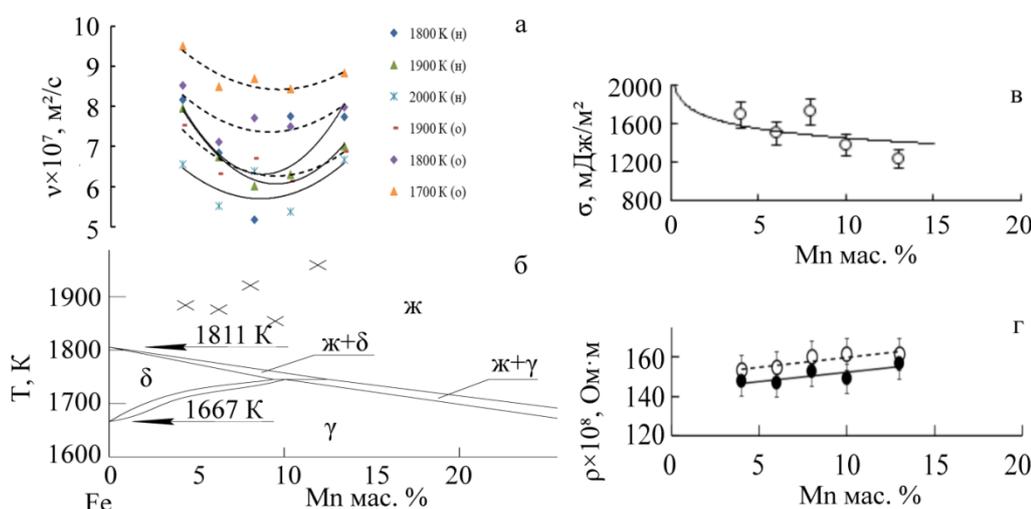


Рисунок 2 – Концентрационные зависимости физических свойств – кинематической вязкости (а), поверхностного натяжения (в) и удельного электросопротивления (г) – расплавов Fe-Mn и диаграмма состояния Fe-Mn (б) с указанием температур T^* (×) из таблицы 1.

Обнаружены аномалии (изломы) на температурных зависимостях коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn, которые сопровождаются скачкообразным изменением первой производной поверхностного натяжения по температуре $d\sigma/dT$ (удельной поверхностной энтропии) (см. рисунок 1). При нагреве расплава до температуры T^* удельная 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.

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 равна 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. Расчет удельного электросопротивления микрогетерогенного расплава $\rho_{\text{из}}$ и

$\rho_{вз}$ был проведен по выражениям, полученным Г.Н. Дульневым и В.В. Новиковым на основе метода элементарной ячейки с комбинированным дроблением изотермическими и адиабатическими плоскостями для геометрической модели изолированных включений:

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

и для геометрической модели взаимопроникающих включений:

$$\rho_{вз} = \rho_1 \left(c^2 + \nu(1-c)^2 + \frac{2c(1-c)}{c - \frac{c}{\nu} + \frac{1}{\nu}} \right)^{-1}. \quad (3)$$

где ρ_1 и ρ_2 - удельные электросопротивления среды и включения; $\nu = \rho_1/\rho_2$ - отношение удельного электросопротивления среды к удельному электросопротивлению включения; m_2 - объемная доля включений.

Получено расчетное значение температуры $T^* = 1790-2230$ К, что согласуется с опытным значением температуры $T^* = 1860-2010$ К для сплавов Fe-Mn (таблица 1). Пример расчета для расплава Fe-10%Mn представлен на рисунке 3.

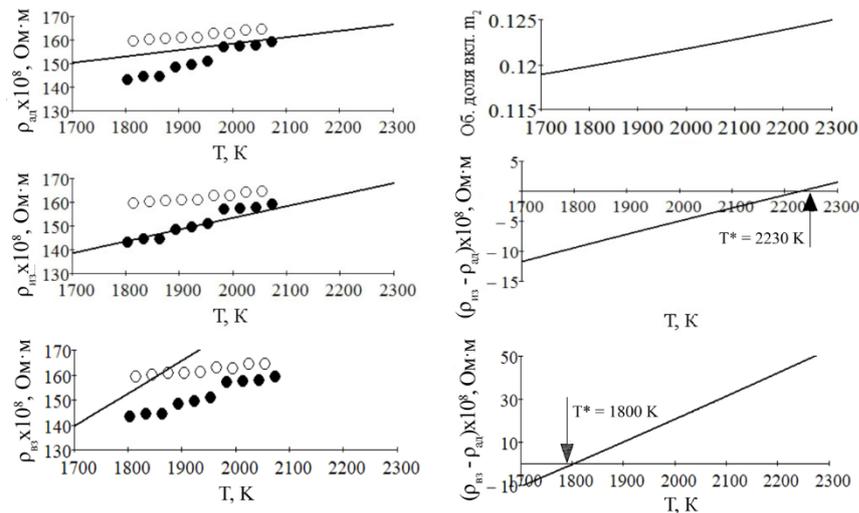


Рисунок 3 – Температурные зависимости удельного электросопротивления расплава Fe-10%Mn $\rho_{вз}$, $\rho_{вз}$ и $\rho_{ад}$, объемной доли включений m_2 , величин $(\rho_{вз} - \rho_{ад})$ и $(\rho_{вз} - \rho_{ад})$. Сплошные линии – расчетные данные, точки – экспериментальные данные (см. рисунок 1 б).

В четвертой главе представлены результаты измерений физических свойств – кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения – расплавов Fe-Mn-C с содержанием марганца от 4 до 13% и углерода от 0,5 до 2,2 % (см. рисунки 4 и 5).

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^* (см. таблицу 2). Обращает внимание наличие минимума концентрационных зависимостей кинематической вязкости расплавов Fe-Mn-C при содержании марганца 10-12 мас.% (см. рисунок 5). В контексте связи с особенностями фазовой диаграммы минимум концентрационной зависимости вязкости свидетельствует о преимуществе во взаимодействии одноименных атомов. Обращает внимание (см. таблицу 2), что для расплавов с содержанием марганца 12 мас.% величина объема структурной единицы вязкого течения значительно больше.

Таблица 2. Температура разрушения микрогетерогенности T^* , определенная из анализа температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C; соотношения энергии активации вязкого течения ϵ и объема v , приходящегося на структурную единицу вязкого течения, отвечающих нагреву и охлаждению образца

Расплав	T^* , К Эксперимент $v(T)$	$(\epsilon^{\text{нагр}}/\epsilon^{\text{охл}})$	$(v^{\text{нагр}}/v^{\text{охл}})$	T^* , К Эксперимент $\rho(T)$	T^* , К, Расчет по формуле(3)	T^* , К, Расчет по формуле (2)	T^* , К Эксперимент $\sigma(T)$
Fe-5%Mn-0,4%C	1880	12,40 / 5,91 = 2,10	21,73 / 1,45 = 14,99	1950	1850	2140	1940
Fe-7,5%Mn-0,6%C	1940	13,66 / 6,71 = 2,04	29,98 / 1,95 = 15,37	1890	1840	2060	
Fe-10%Mn-0,9%C	1960	7,47 / 5,81 = 1,29	3,05 / 1,57 = 1,94	1820	1830	2000	-
Fe-12,0%Mn-1,1%C	1970	13,35 / 7,05 = 1,89	32,98 / 2,85 = 11,57	-	1820	1960	1690
Fe-15,0%Mn-1,3%C	-	6,23 / 5,72 = 1,09	1,78 / 1,50 = 1,19	-	1810	1910	
Fe-17,5%Mn-1,5%C	1980	6,29 / 6,21 = 1,01	1,87 / 1,80 = 1,04	1880	1800	1860	1950
Fe-20,0%Mn-1,8%C	1950	7,42 / 5,95 = 1,25	2,85 / 1,65 = 1,73	-	1790	1810	
Fe-25,0%Mn-2,2%C	-	7,33 / 6,88 = 1,07	3,51 / 2,92 = 1,20		1770	1720	1980

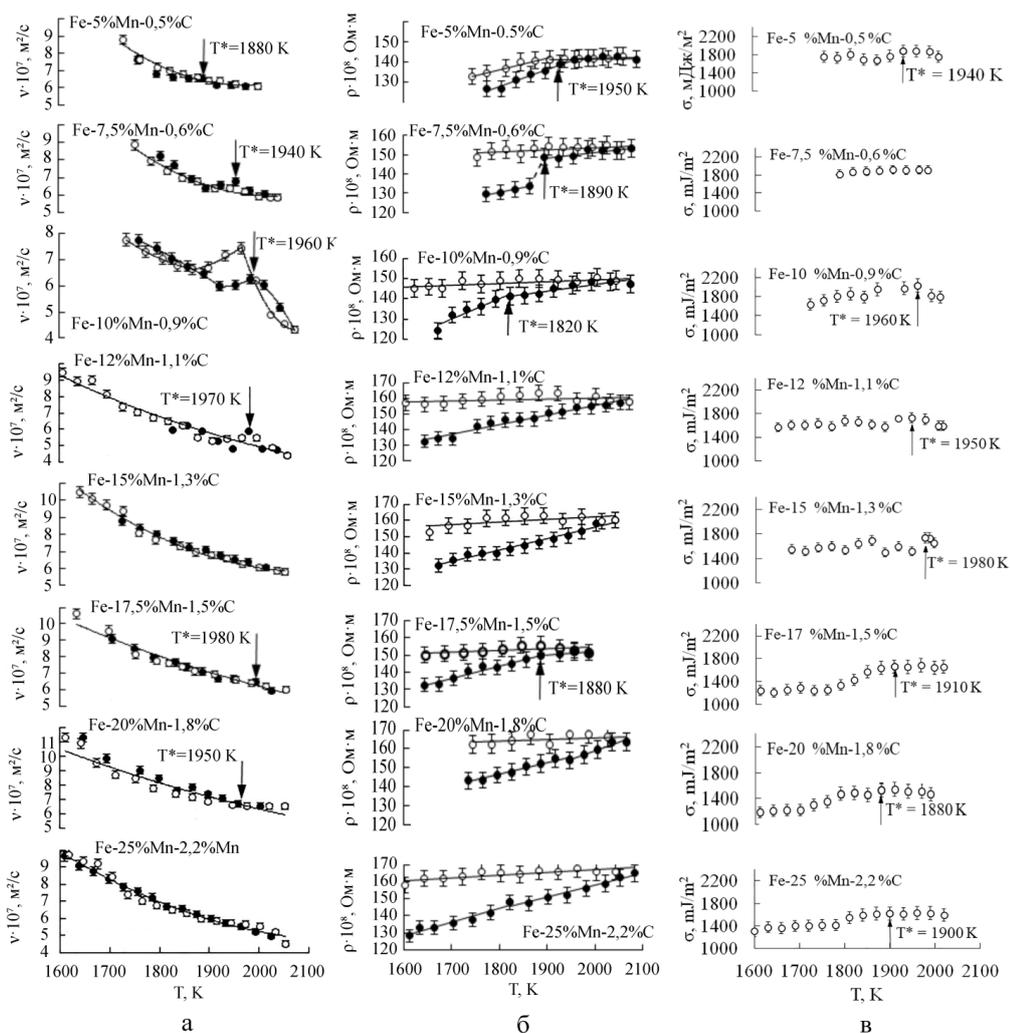


Рисунок 4 – Температурные зависимости физических свойств – кинематической вязкости (а), удельного электросопротивления (б) и поверхностного натяжения (в) – расплавов Fe-Mn-C с указанием температур разрушения микрогетерогенности T^* .

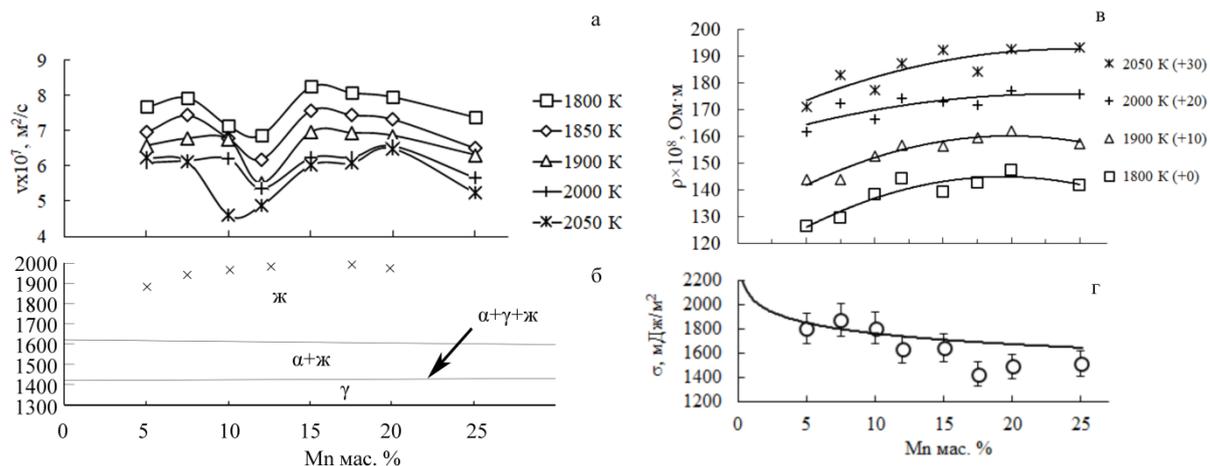


Рисунок 5 – Концентрационные зависимости физических свойств - поверхностного натяжения (а), удельного электросопротивления (б) и кинематической вязкости (в) - расплавов Fe-Mn и политермический разрез диаграммы состояния Fe-Mn-C при 10 ат.% С с нанесенными температурами T^* (x), определенными по температурным зависимостям кинематической вязкости (б).

Анализ температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов Fe-Mn-C (см. рисунок 4 а) 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 (см. таблицу 2). Уменьшения объема структурной единицы вязкого течения при нагреве расплава до T^* может свидетельствовать о структурном переходе (LLT) в расплаве, обусловленным разрушением микрогетерогенного состояния. Обнаружены аномалии (изломы) температурных зависимостей удельного электросопротивления расплавов Fe-Mn-C (см. рисунок 4 б), которые сопровождаются скачкообразным изменением первой производной удельного электросопротивления по температуре $d\rho/dT$. Высказано предположение о том, что наличие излома температурной зависимости удельного электросопротивления свидетельствует о структурном переходе (LLT) в расплаве при нагреве до определенной температуры T^* (см. таблицу 2), 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. Обнаружены аномалии (изломы) на температурных зависимостях коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C (см. рисунок 4 в), которые сопровождаются скачкообразным изменением первой производной поверхностного натяжения по температуре $d\sigma/dT$ (удельной поверхностной энтропии). Обнаружено, что при достижении расплавом Fe-Mn-C температуры T^* удельная поверхностная энтропия скачкообразно меняет свой знак с положительного на отрицательный (см. таблицу 2). 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.

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 равна проводимости однородного на атомном уровне раствора. Расплав Fe-Mn-C как гетерогенная система понимался состоящим из жидкого раствора Fe-C и жидкого Mn. Расчет проводимости гетерогенной системы выполнен в рамках представлений теории проводимости неоднородных сред по формулам (2) и (3), однородного раствора – по аддитивной зависимости (см. рисунок 6). Расчетное значение

температур $T^*=1770\text{--}2140\text{ К}$, что согласуется со опытным значением температур $T^*=1820\text{--}1950\text{ К}$ для сплавов Fe-Mn-C (см. таблицу 2).

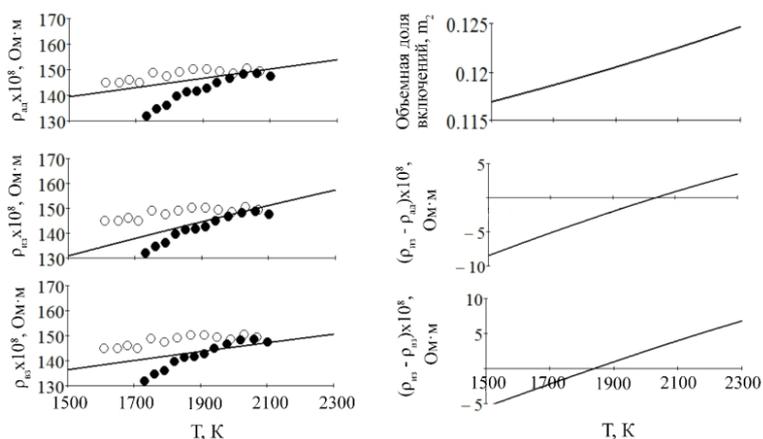


Рисунок 6 – Температурные зависимости удельного электросопротивления расплава Fe-10%Mn-1%C, $\rho_{жз}$, $\rho_{вз}$ и $\rho_{ад}$, объемной доли включений m_2 , величин $(\rho_{жз} - \rho_{ад})$ и $(\rho_{вз} - \rho_{ад})$. Сплошные линии – расчетные данные, точки – экспериментальные данные (см. рисунок 4б).

Проведена оценка термодинамической устойчивости микрогетерогенных состояний в расплавах Fe-Mn-C при температурах 1900–3000 К. 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. Показано наличие термодинамической возможности существования дисперсных частиц (Fe-C) размера $7,05 \cdot 10^{-9}\text{ м}$ – $1,1 \cdot 10^{-8}\text{ м}$ в дисперсионной среде (Mn-C), где граница «частица – среда» представлена насыщенным раствором углерода в Fe. Критический радиус дисперсной частицы равен $6,7 \cdot 10^{-9}\text{ м}$. Повышение температуры до 2900 К расширяет диапазон размеров для термодинамически устойчивой дисперсной частицы $8,8 \cdot 10^{-9} - 2,1 \cdot 10^{-8}$ (м) и вызывает его смещение в сторону больших значений (см. рисунок 7). Нагрев расплава до 3000 К приводит к дальнейшему увеличению диапазона размеров дисперсной частицы, где она термодинамически устойчива.

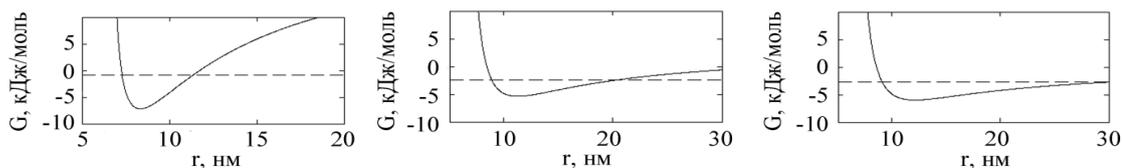


Рисунок 7 – Результат расчета энергии Гиббса для гетерогенной (-) и гомогенной систем (---) при $T=1900\text{ К}$ (а); $T=2900\text{ К}$ (б); $T=3000\text{ К}$ (в).

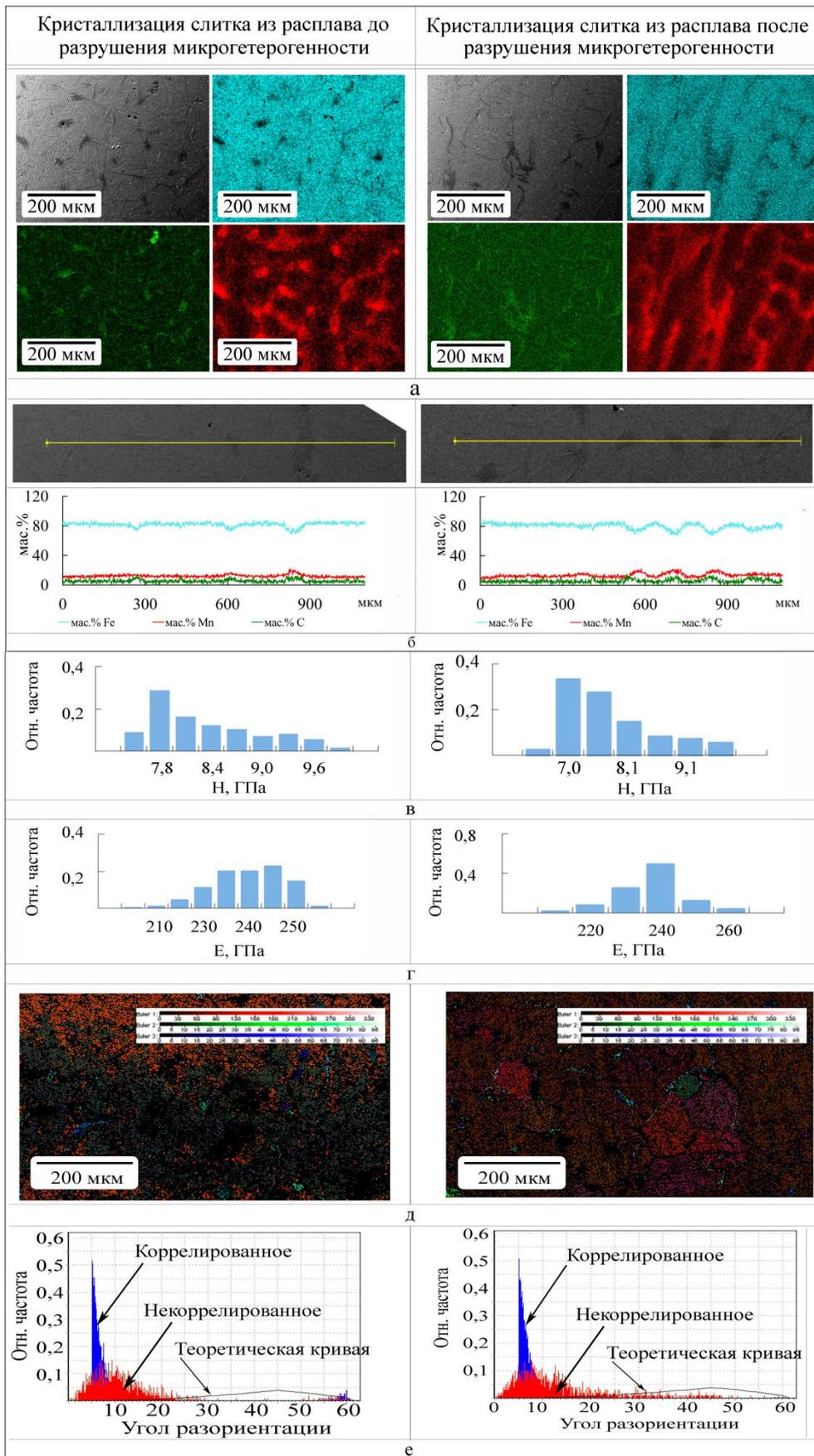


Рисунок 8 – Микроструктура сплавов Fe-12%Mn-1,1%C, закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенного состояния расплава: SEM-изображения и карты распределение элементов (а); распределение элементов по линии сканирования (б); распределение твердости Н(ГПа) (в), модуля Юнга Е(ГПа) (г) для дендритов аустенита; карты по углам разориентации в формализме углов Эйлера (д) и гистограммы по углам разориентации (е).

Средствами электронной микроскопии и методом наноиндентирования проведен сравнительный анализ микроструктуры, кристаллического строения и механических свойств в субмикроробъектах сплавов Fe-12,0%Mn-1,1%C и Fe-25,0%Mn-2,2%C, закристаллизованных из расплава со скоростью ~ 1 °C/с до и после разрушения микрогетерогенности в лабораторных условиях. Принципиально отличия для этих сплавов не обнаружено. Fe-12мас.%Mn-1мас.%C путем нагрева до $T^*=1700$ °C (см. рисунок 4 и таблицу 2) как условия кристаллизации на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства в субмикроробъектах слитка. Структура слитков Fe-12мас.%Mn-1мас.%C представлена дендритами аустенита, а междендритное пространство заполнено феррито-перлитной смесью с карбидами, карбонитридами (см. рисунок 8 а). Для всех исследованных образцов, вне зависимости от условий кристаллизации, на поверхности дендритов аустенита обнаружены слои, обогащенные марганцем толщиной $L \sim 85-120$ мкм с содержанием марганца 20мас.% (см. рисунок 8 а и б). 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. 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 субмикроробъектах – модуля Юнга (E , ГПа) и нанотвердости (H , ГПа).

Средствами EBSD-анализа изучена кристаллическая структура сплавов Fe-12%Mn-1%C, закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенного состояния расплава. Результаты представлены в виде карт ориентации кристаллитов в формализме углов Эйлера, гистограмм дезориентации (см. рисунок 8 д и е). Установлено, что разрушение микрогетерогенности расплава, при последующем охлаждении и кристаллизации, привело к увеличению размера кристаллитов (см. рисунок 8 д). Обнаружено увеличение относительной доли малоугловых границ в коррелированном и некоррелированном распределении для слитков, закристаллизованных после разрушения микрогетерогенности (см. рисунок 8 е).

Методом наноиндентирования измерили механические свойства в субмикроробъектах дендритов аустенита: твердость (H , ГПа) и модуль Юнга (E , ГПа). На гистограммах H и E отсутствуют выраженные пики, соответствующие средним значениям, что указывает на неоднородность механических свойств материала в субмикроробъектах (см. рисунок 8 в и г). Появление на поверхности дендритов слоя, обогащенного марганцем, приводит к деформационной неоднородности дендрита и может быть причиной разрушения металла в процессе эксплуатации. По данным наноиндентирования рассчитали величину адгезии ликвационного слоя к телу дендрита аустенита (K_{int}):

$$K_{int} = 0,015 \frac{P_c}{a_c^{3/2}} \left(\frac{E}{H} \right)_{int}^{1/2}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{E}{H} \right)_{int}^{1/2} = \frac{\left(\frac{E}{H} \right)_S^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_S}{H_R} \right)^{1/2}} + \frac{\left(\frac{E}{H} \right)_S^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_R}{H_S} \right)^{1/2}}, \quad (5)$$

где H и E – твердость и модуль Юнга, индексы S и R для дендрита и ликвационного слоя соответственно; величину энергии разрушения на границе ликвационного слоя и тела дендрита аустенита G_c :

$$G_c = K_{int}^2 (1-\nu) / E, \quad (6)$$

где E модуль Юнга и ν 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 $K_{int}=8,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ для образца закристаллизованного после разрушения микрогетерогенного состояния увеличилась в 1,2 раза ($K_{int}=10,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$) для сплава Fe-12,0 %Mn-1,1 % C; также увеличилась энергия разрушения $G_c=231,5 \text{ Дж/м}^2$ – в 1,4 раза ($G_c=333,7 \text{ Дж/м}^2$). 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.

В пятой главе представлены результаты измерений физических свойств – кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения – жидкой стали Гадфильда (см. рисунок 9). Химический состав стали Гадфильда: Mn– 12,6 %; C– 1,2 %; Cr– 1,2 %; Si– 0,5 %; Ni– 0,2 %; Fe–остальное. Обнаружен гистерезис (несовпадение) температурных зависимостей физических свойств жидкой стали Гадфильда, измеренных в режиме нагрева и охлаждения.

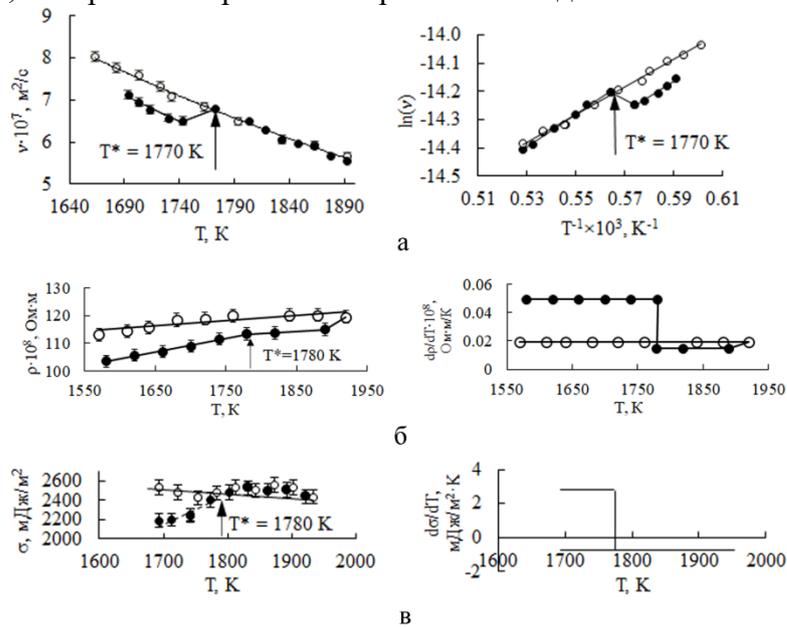


Рисунок 9 – Температурная зависимость кинематической вязкости и зависимость $\ln(\nu)$ от обратной температуры $1/T$ (а), удельного электросопротивления и $d\rho/dT$ (б), поверхностного натяжения и $d\sigma/dT$ (в) жидкой стали Гадфильда с указанием температур разрушения микрогетерогенности T^* .

Обнаружено, что энергия активации вязкого течения ϵ и объем ν , приходящийся на структурную единицу расплава, определяемые по уравнению АФЭ (1), в режиме нагрева и охлаждения образца изменяются: $(\epsilon_{нагр}/\epsilon_{охл}) = 7,36/6,35 = 1,16 \text{ Дж/К}$; $(\nu_{нагр}/\nu_{охл}) = 3,28/2,18 = 1,50$. Обращает внимание уменьшение значения температурного коэффициента удельного сопротивления жидкой стали Гадфильда $d\rho/dT$ при перегреве до $T^*=1770 \text{ K}$. Обнаружено, что при перегреве до температуры $T^*=1780 \text{ K}$ температурный коэффициент поверхностного натяжения $d\sigma/dT$ меняет знак с положительного на отрицательный. Определена температура разрушения микрогетерогенного состояния (LLT) жидкой стали Гадфильда $T^* = 1770\text{--}1780 \text{ K}$ по аномалиям (гистерезис, излом) температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения (см. рисунок 9).

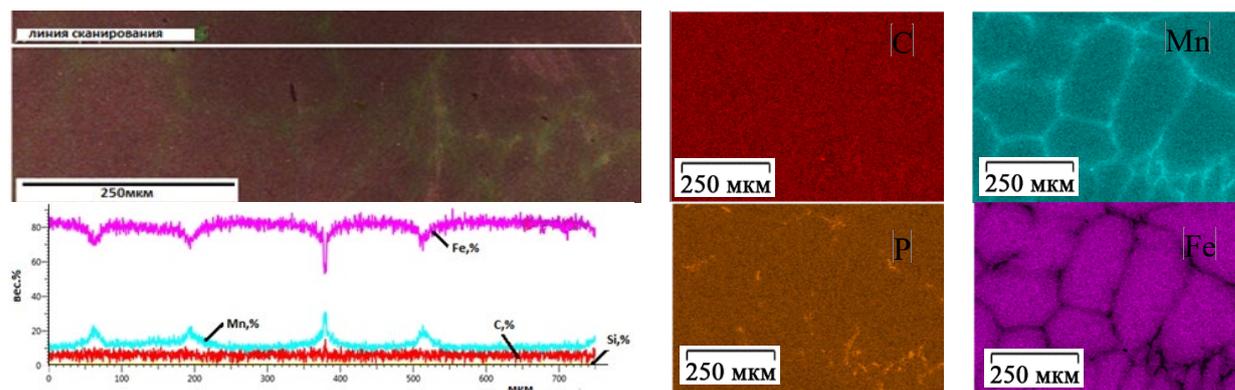


Рисунок 10 – Дендритная ликвация марганца в слитках стали Гадфильда, закристаллизованных после разрушения микрогетерогенного состояния расплава: область сканирования, распределение элементов по линии сканирования; распределение элементов в области сканирования.

Обнаружено влияние разрушения микрогетерогенности жидкой стали Гадфильда (LLT) как условия кристаллизации на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства в субмикрообъемах закристаллизованных образцов (см. рисунки 10 и 11). Обнаружена неоднородность дендритов аустенита по марганцу, являющаяся результатом ликвации при затвердевании, для слитков стали Гадфильда, закристаллизованных после разрушения микрогетерогенного состояния расплава. EDS-анализ показал по границам дендритов ликвационный слой толщиной $\sim 10 \mu\text{м}$ с содержанием марганца 20-30 мас. % (см. рисунок 10). В результате EBSD-анализа для слитков стали Гадфильда, закристаллизованных до разрушения микрогетерогенного состояния расплава, обнаружено два максимума на гистограмме фактора Шмида (фактора ориентировки), что свидетельствует о неоднородности его упругих характеристик (см. рисунок 11 е). На гистограммах твердости (H) и модуля Юнга (E) дендритов аустенита нет выраженных пиков, соответствующих средним значениям, что указывает на неоднородность механических свойств материала в субмикрообъемах (см. рисунок 11 б и в). Появление ликвационного слоя на поверхности дендритов 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_{int}) по формулам (4, 5) и величину энергии разрушения на границе ликвационного слоя и тела дендрита аустенита G_c по формуле (6). Адгезия обогащенного марганцем слоя к телу дендрита, составила $K_{\text{int}}=4,8 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0.5}$ а энергия разрушения по границам дендрита $-G_c = 95 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$, что немного превышает соответствующие значения для износостойких покрытий, нанесенных газоплазменным напылением и не может служить причиной понижения механических характеристик слитка стали Гадфильда при ударной нагрузке.

Обнаружено, что разрушение микрогетерогенности жидкой стали Гадфильда при последующем охлаждении и кристаллизации приводит к изменению микроструктуры и кристаллической структуры литого металла. Металлографический анализ средствами оптической и электронной микроскопии показал, что на границах зерен отсутствуют карбиды, происходит их диффузионное растворение, также нет признаков распада аустенита по границам дендритов. EBSD-анализ (результаты представлены в виде карт ориентации кристаллитов в формализме углов Эйлера, гистограмм дезориентации, карт и гистограмм фактора Шмида) обнаружил увеличение размера кристаллита, уменьшение относительной доли малоугловых границ в некоррелированном распределении, повышение текстурированности металла (см. рисунок 11).

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 (см. рисунок 8), закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенности показало, что

появление ликвационных слоев связано с лабораторными условиями кристаллизации, а не с разрушением микрогетерогенной структуры расплава.

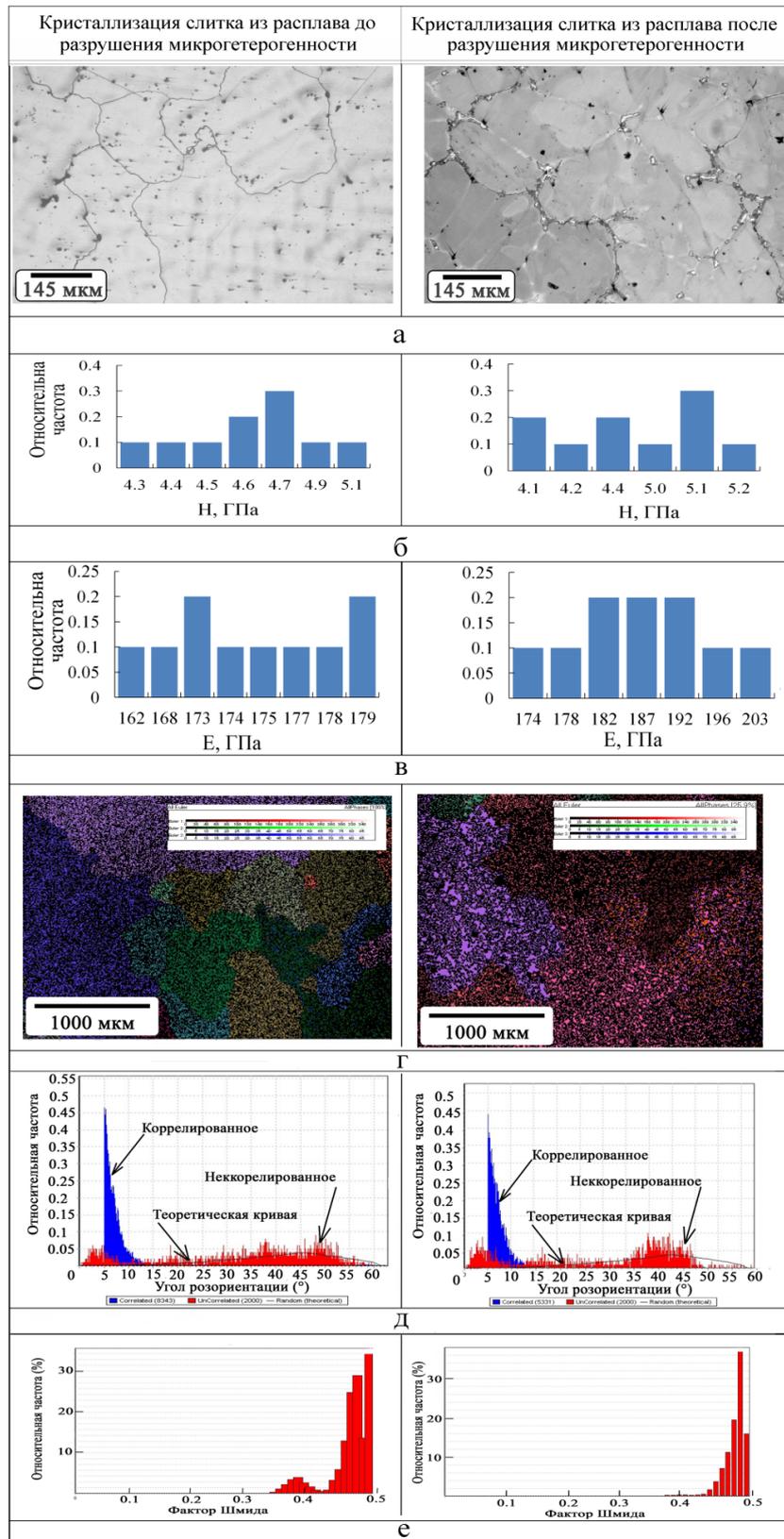


Рисунок 11 – Микроструктура и кристаллическое строение слитков стали Гадфильда, закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенного состояния расплава: микроструктура, определенная в результате оптической микроскопии (а); гистограммы твердости (б) и модуля Юнга (в); карты по углам разориентации в формализме углов Эйлера (г) и гистограммы по углам разориентации (д); гистограммы фактора Шмидта (е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены температурные зависимости физических свойств – кинематической вязкости $\nu(T)$, удельного электросопротивления $\rho(T)$, поверхностного натяжения $\sigma(T)$ – расплавов Fe-(4,0-25,0)%Mn-(0,0-2,2)%C и жидкой стали Гадфильда. Обнаружены аномалии зависимостей $\nu(T)$, $\rho(T)$, $\sigma(T)$. 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 расплавах Fe-Mn-C на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства в субмикрообъемах закристаллизованного металла.

2. Разработана модель структурного перехода микрогетерогенной системы к однородному на атомном уровне раствору при нагреве расплава до температуры T^* . Значение T^* определялось из условия равенства проводимости гетерогенного жидкого сплава (расчет в рамках представлений теории явлений переноса в неоднородных средах) и проводимости раствора железа в марганце (расчет по аддитивной зависимости). Полученные расчетные значения температуры $T^*=1760-2100$ К согласуются с экспериментально определенными по аномалиям температурных зависимостей физических свойств расплавов Fe-Mn-C.

3. Проведена оценка термодинамической устойчивости микрогетерогенных состояний в расплавах Fe-Mn-C. 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) размера $7,05 \cdot 10^{-9} - 1,1 \cdot 10^{-8}$ м.

4. Изучено влияние разрушения микрогетерогенности расплавов Fe-Mn-C как условия кристаллизации на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства в субмикрообъемах закристаллизованных образцов. Обнаружено, что разрушение микрогетерогенности расплава Fe-Mn-C приводит к увеличению дендритного параметра литой структуры, протяженности вторичных ветвей дендритов, размеров кристаллитов, а также к относительному увеличению доли малоугловых границ, что может свидетельствовать о повышении эксплуатационных характеристик слитка.

5. Изучено влияние разрушения микрогетерогенности жидкой стали Гадфильда как условия кристаллизации на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства в субмикрообъемах литого металла. Обнаружена ликвационная неоднородность дендритов аустенита по марганцу, по границам дендритов образуется слой толщиной ~ 10 мкм с содержанием марганца 20-30 мас. %. Дендритная ликвация также наблюдалась в полученных в лабораторных условиях слитках Fe-Mn-C вне зависимости от условий кристаллизации; ее возникновение 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^* .

Перспективы дальнейшего развития 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК и
Аттестационным советом УрФУ:*

1. **Синицин Н.И.** Параметры микрогетерогенной структуры жидкой стали 110Г13Л/ О.А. Чикова, **Н.И. Синицин**, В.В. Вьюхин // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93, №8. – С. 1138-1146. 1.0 п.л. / 0.3 п.л.
Sinitsin N. I. Parameters of the microheterogeneous structure of liquid 110G13L steel / O. A. Chikova, **N. I. Sinitsin**, V. V. V'yukhin // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Vol. 93. № 8. – P. 1435–1442. 1.0 п.л./0.3 п.л. (Scopus, Web of Science)
2. **Sinitsin N.I.** Study of structure-property relationship in steels based on analysis of EBSD data / О.А. Chikova, D.S. Chezganov, V.V. Yuzhakov, **N.I. Sinitsin** // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019.–Vol. 699, № 1. – P. 012006. 0.7п.л. / 0.2п.л. (Scopus)
3. **Sinitsin N.I.** Studying surface tension of liquid Hadfield steel / **N.I. Sinitsin**, О.А. Chikova, V.V. V'Yuhin // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174. – P. 020255. 0.6п.л. / 0.2п.л. (Scopus, Web of Science).
4. **Sinitsin N.** Microheterogeneity and crystallization conditions of Fe-Mn melts / О. Chikova, **N. Sinitsin**, V. Vyukhin, D. Chezganov // Journal of Crystal Growth. – 2019. – Vol. 527, № 5. – P. 125239. 0.6 п.л. / 0.2п.л. (Scopus, Web of Science).
5. **Синицин Н.И.** Поверхностное натяжение и плотность расплавов Fe-Mn / **Н.И. Синицин**, О.А. Чикова, В.В. Вьюхин // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2020. – Т. 63, №1. – С. 40-46. 0.8п.л. / 0.3 п.л.
Sinitsin N. I. Surface tension and density of Fe–Mn melts / **N. I. Sinitsin**, O. A. Chikova, V. V. V'yukhin // Steel in Translation. – 2020. – Vol. 63. № 1. – P. 16-21. 0.8п.л./0.3 п.л. (Scopus)
6. **Sinitsin, N.I.** Viscosity of liquid Fe₁₂Mn₂C alloy / **N.I. Sinitsin**, О.А. Chikova, V.V. V'Yuhin // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2313. –P. 060016. 0.5 п.л. / 0.2п.л. (Scopus).
7. **Синицин Н.И.** Влияние разрушения микрогетерогенности на микроструктуру и кристаллическое строение слитков стали 110Г13Л (стали Гадфильда) / Н.И. Синицин, О.А. Чикова, Д.С. Чезганов // Черные металлы. – 2020. – № 1. – С. 36-42. 0.8п.л. / 0.3 п.л.
Sinitsin, N.I. Effect of destruction of microheterogeneity on microstructure and crystal structure of 110G13L steel ingots (Hadfield steel) / **N.I. Sinitsin**, О.А. Chikova, D.S. Chezganov // Chernye Metally. – 2020. – № 1. – P. 36-42. 0.8п.л. / 0.3 п.л. (Scopus)
8. **Синицин Н.И.** Удельное электросопротивление расплавов Fe–Mn–C / **Н.И. Синицин**, О.А. Чикова, В.В. Вьюхин // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57, №1. – P. 89-97. 1.0 п.л. / 0.3 п.л.
Sinitsin N.I. Resistivity of Fe–Mn–C Melts / **N.I. Sinitsin**, О.А. Chikova, V. V. V'yukhin // Inorganic Materials. – 2021. – Vol. 57. №1. – P. 86-93. 1.0 п.л./0.3 п.л. (Scopus, Web of Science)
9. **Синицин Н.И.** Вязкость расплавов Fe–Mn–C /О.А. Чикова, **Н.И. Синицин**, В.В. Вьюхин //Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, №2. – С. 177-182. 0.8п.л. / 0.3 п.л.
Sinitsin N.I. Viscosity of Fe–Mn–C Melts / О.А. Chikova, **N.I. Sinitsin**, V.V. Vyukhin // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – Vol. 95. № 2. – С. 244-249. 0.8п.л./0.3 п.л. (Scopus, Web of Science)

Материалы конференции и прочие публикации:

10. **Синицин Н.И.** Вязкость и электросопротивление жидкой стали 110Г13Л/ **Н.И. Синицин**, О.А. Чикова, В.В. Вьюхин // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы для молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных

фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ». – Екатеринбург: ООО Издательство и типография «Альфа Принт», 2018. – С. 451-455. (0.6 п.л. / 0.2 п.л.).

11. **Синицин Н.И.** Влияние марганца на вязкость и переохлаждение расплавов Fe100-xMnx (x = 1...10 ат. %) / **Н.И. Синицин**, О.А. Чикова, В.В. Вьюхин, П.В. Ельцова // Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии: Тезисы VIII Международной конференции. – Ижевск: Изд-во УдмФИЦУРО РАН, 2019. – С. 34-37. 0.3п.л. / 0.1п.л.

12. **Синицин Н.И.** Влияние температуры нагрева расплава на микроструктуру литого металла / *Материаловедение и металлофизика легких сплавов = Material sciences and physics of metals of lightweight alloys: сборник материалов и докладов IV Международной школы для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов»* (Екатеринбург, 18–20 июня 2019 г.) ; Мин-во науки и высш. Образования РФ. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – С. 178-181. 0.2п.л. / 0.05п.л.

13. **Sinitsin, N.I.** Study of structure-property relationship in polycrystalline steels based on analysis of EBSD data / О.А. Chikova, D.S. Chezganov, **N.I. Sinitsin** // 3rd International conference "Scanning probe microscopy". 4th Russia-China workshop on dielectric and ferroelectric materials. International youth conference "Functional imaging of nanomaterials". Abstract Book of Joint International Conference. 2019.–P. 146. 0.1п.л. / 0.04п.л.

14. **Синицин Н.И.** О структурных переходах в расплавах Fe-Mn-C / **Н.И. Синицин**, О.А. Чикова, В.В. Вьюхин // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы для молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР. – Екатеринбург: УрО РАН, 2020. –406-408.0.3п.л. / 0.1п.л.

15. **Синицин Н.И.** Поверхностное натяжение жидкой стали 110Г13Л / **Н.И. Синицин**, О.А. Чикова, В.В. Вьюхин // *Физика. Технологии. Инновации. ФТИ - 2019*. [Электронный ресурс]: тезисы докладов VI Международной молодежной научной конференции, посвященной 70-летию основания Физико-технологического института, Екатеринбург, 20-24 мая 2019 г. / отв. за вып. А. В. Ищенко. – Екатеринбург: УрФУ, 2019.– С.786-787. 0.2п.л. / 0.07п.л.

16. **Синицин Н.И.** Поверхностное натяжение и плотность расплавов системы Fe–Mn / **Н.И. Синицин**, О.А. Чикова, В.В. Вьюхин // *Физико-химические основы металлургических процессов. Международная научная конференция, имени академика А.М. Самарина. 2019* Издательство: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 2019. – С. 37. 0.1п.л. / 0.04п.л.

17. **Синицин Н.И.** Вязкость расплава Fe12Mn2C / **Н.И. Синицин**, О.А. Чикова, В.В. Вьюхин // *Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020*. [Электронный ресурс]: тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию Уральского федерального университета, Екатеринбург, 18-22 мая 2020 г. / отв. за вып. А. В. Ищенко. – Екатеринбург: УрФУ, 2020. – С. 838-840. 0.2п.л. / 0.05п.л.

18. **Синицин Н.И.** Микрорегетерогенность и условия кристаллизации жидкой стали 110Г13Л / О.А. Чикова, **Н.И. Синицин**, В.В. Вьюхин, М.А. Лягаева, П.В. Ельцова // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т. т. 3: тез. докл. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 101. 0.05п.л. / 0.01п.л.