

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 621.74:669.017

ПАРАМЕТРЫ МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ ЖИДКОЙ
СТАЛИ 110Г13Л

© 2019 г. О. А. Чикова^{а,*}, Н. И. Синицин^а, В. В. Выюхин^а

^а Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

* e-mail: chik63@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 20.11.2018 г.

Принята к публикации 11.12.2018 г.

Приведены оригинальные экспериментальные данные о вязкости, плотности, поверхностном натяжении и удельном электросопротивлении жидкой стали 110Г13Л. Результаты измерений обсуждены в рамках представлений о микрогетерогенности металлических расплавов. Изучается связь между структурно чувствительными свойствами металлических расплавов: вязкостью, плотностью, поверхностным натяжением и электросопротивлением, в контексте изучения условий существования микрогетерогенности. На основе данных эксперимента сделан вывод о закономерностях эволюции микрогетерогенности при изменении температуры расплава и проведена численная оценка параметров микрогетерогенной структуры жидкой стали, в частности, размеров дисперсных частиц.

Ключевые слова: металлические расплавы, микрогетерогенность, вязкость, теория абсолютных скоростей реакций, удельное электросопротивление, свободный объем, плотность, молярная вязкость, поверхностное натяжение, поверхностная энтропия

DOI: 10.1134/S0044453719080065

Высокомарганцевая, аустенитная, износостойкая сталь 110Г13Л (сталь Гадфильда) имеет следующий химический состав, мас. %: C(0.95–1.50)–Mn(11.5–15.0)–Si(0.3–1.0) – S ≤ 0.05 – P ≤ 0.12 – (Cr, Ni, Cu) ≤ 1. Сталь Гадфильда характеризуется сложным фазовым составом: при охлаждении расплава по границам зерна аустенита выпадают карбиды железа и марганца (Fe₃C, Mn₃C), их фосфиды (FeP, MnP) и незначительное количество нитридов (FeN, MnN). Выпадение карбидов, фосфидов, нитридов, оксидов марганца и железа разупрочняет металл: падают прочностные, пластичные и вязкостные механические характеристики [1, 2]. С целью повышения механических свойств изделий из стали 110Г13Л, их подвергают специальной термической обработке [3–5]. Механизм высокой износостойкости стали 110Г13Л при статических и динамических нагрузках не раскрыт полностью. В частности, не выяснена природа самоупрочнения стали Гадфильда в условиях ударной нагрузки. К сожалению, существующая технология изготовления деталей из стали Гадфильда не позволяет получить стабильно высокие механические свойства. Решение этих задач зависит от полноты исследования структурных изменений в жидкой стали 110Г13Л.

Известные авторам исследования, направленные на улучшение механических свойств отливок из стали 110Г13Л посредством воздействия на расплав, сводятся к изучению влияния комплексного легирования и модифицирования жидкого металла на микроструктуру и механические свойства изделий и работам по определению влияния скорости охлаждения металла на показатели износостойкости [4–9]. Представляется перспективным для исследования структурных изменений в жидкой стали 110Г13Л применить представления о микрогетерогенности металлических расплавов. Следовательно, нужно изучить физические структурно чувствительные свойства жидкой стали 110Г13Л: вязкость, плотность, поверхностное натяжение и удельное электросопротивление. В данной работе на примере жидкой стали 110Г13Л также рассмотрена связь между структурно чувствительными свойствами металлических расплавов: вязкостью, плотностью, поверхностным натяжением и электросопротивлением, в контексте изучения условий существования микрогетерогенности.

Представления о микрогетерогенном строении жидких металлических растворов, используемые в работе, были сформулированы ранее для объяснения результатов многочисленных экспериментов с эвтектическими расплавами [10–13].

Под микрогетерогенным состоянием системы понимается наличие в ней дисперсных частиц, обогащенных одним из компонентов, которые взвешены в окружающей среде иного состава и отделены от нее четкой межфазной поверхностью.

Для необратимого разрушения микрогетерогенного состояния нужны перегревы расплава над линией ликвидус до определенной для каждого состава температуры или иные энергетические воздействия на расплав. После необратимого разрушения микрогетерогенности расплав переходит в состояние истинного раствора, что существенно изменяет условия кристаллизации металла, а именно, увеличивается переохлаждение на границе раздела фаз. Увеличение глубины переохлаждения приводит к изменению морфологии эвтектических и избыточных фаз, пересыщению твердого раствора на основе более легкоплавкого компонента. Экспериментально установлено, что разрушение микрогетерогенной структуры металлических расплавов обычно сопровождается аномалиями температурных зависимостей их свойств: плотности, вязкости, поверхностного натяжения и удельного электросопротивления [14–17]. В частности, неоднократно обнаружено расхождение температурных зависимостей, соответствующим режимам нагрева и последующего охлаждения образца. Температуру, соответствующую разрушению микрогетерогенного состояния расплава и переходу в гомогенное состояние, в этом случае определяли по началу высокотемпературного совпадающего участка температурных зависимостей, отвечающих режимам нагрева и охлаждения.

В отношении жидких сталей как расплавов системы Fe–C представления о микрогетерогенном строении впервые появились в работах А.А. Вертмана и А.М. Самарина с сотрудниками [18, 19]. Они рассматривали эвтектические расплавы как классические коллоидные системы с дисперсностью частиц порядка 1–10 нм. Авторы [18–20] также полагали, что микрогетерогенное состояние реализуется лишь в предельном случае растворов, в которых наблюдается сильное ковалентное взаимодействие частиц одного из компонентов, а в других эвтектиках микронеоднородность имеет флуктуационную природу. А.А. Вертман и А.М. Самарин [18] микрогетерогенное состояние жидких чугунов после расплавления считали неравновесным, но в то же время утверждали, что при охлаждении гомогенного раствора оно может восстанавливаться, хотя и в более мелкодисперсной форме. Этим объяснялось ветвление температурных зависимостей свойств, полученных при нагреве и последующем охлаждении образцов.

Для понимания физико-химической природы микрогетерогенности эвтектических и монотек-

тических расплавов важно оценить размеры микрообластей, обогащенных различными компонентами. Первые результаты были получены при центрифугировании жидкого металла. К.П. Бунин еще в 1946 г. сообщил об обогащении углеродом зоны жидкого чугуна, прилегающего к оси центрифуги, что свидетельствовало об образовании скоплений, содержащих не менее 10^3 атомов углерода [21]. Позднее опыты по центрифугированию жидкого чугуна были повторены А.А. Вертманом, А.М. Самариным и А.М. Якобсоном [19], которые оценили радиус группировок атомов углерода величиной близкой к 10 нм, т.е. существенно превосходящей характерный масштаб ближнего упорядочения.

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 [22]. В дифракционных экспериментах удалось идентифицировать два семейства частиц: малые частицы размером 10–40 Å и крупные частицы с размером до 90 Å. В результате анализа температурных зависимостей вязкости микрогетерогенных металлических расплавов в рамках теории Френкеля–Эйринга проведена численная оценка размеров дисперсных частиц в металлических расплавах, компоненты которых взаимодействуют эвтектически и монотектически [23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе проведено исследование кинематической вязкости, удельного электросопротивления, плотности и поверхностного натяжения жидкой стали 110Г13Л с целью определения температуры T^* , при которой происходит разрушение микрогетерогенности. На основе анализа опытных температурных зависимостей вязкости жидкой стали 110Г13Л получены данные о размере структурных единиц вязкого течения (молекул – для однородного расплава, частиц – для дисперсной системы). Структурными единицами вязкого течения микрогетерогенного расплава, следуя представлениям реологии дисперсных систем [24], авторы считают дисперсные частицы наследственного характера.

Анализ температурных зависимостей вязкости микрогетерогенных металлических расплавов проведен в рамках представлений теории Френкеля–Эйринга [25]. Изучена связь между структурно чувствительными свойствами металлических расплавов: вязкостью, плотностью, поверхностным натяжением и электросопротивлением, в контексте изучения условий существования микрогетерогенности. Опытные данные о вязко-

сти, плотности, поверхностном натяжении и электросопротивлении жидкой стали 110Г13Л получены впервые и имеют самостоятельное метрологическое значение.

Материалы и методы экспериментального исследования

Образцы стали 110Г13Л отобраны в лабораторных условиях. Химический состав исходных образцов определен с помощью эмиссионного спектрометра SPECTROMAXx (мас. %): С – 1.2, Si – 0.5, Mn – 12.6, Cr – 1.2, Ni – 0.2.

Кинематическую вязкость жидкой стали 110Г13Л (ν) измеряли методом крутильных колебаний тигля с расплавом – методом Швидковского – в одноторцевом варианте при отношении высоты образца к его диаметру ≈ 1 со ступенчатым изменением температуры 30 К. Опыты проводили в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10^5 Па в режиме нагрева от 1640 до 1890 К и последующего охлаждения образца. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с помощью автоматической системы фоторегистрации. Методика измерений и оригинальная экспериментальная установка описана в работе [26]. Систематическая погрешность измерения ν составляла 3%, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $p = 0.95$ не превышала 1.5%.

Удельное электросопротивление жидкой стали 110Г13Л ρ измеряли по углу закручивания контейнера с исследуемым образцом, подвешенного на упругой нити, под действием вращающего магнитного поля – методом Регеля. А.Р. Регель показал, что угол закручивания подвесной системы ϕ пропорционален удельной проводимости металла, если радиус цилиндрического образца соизмерим с высотой [27–29]. Измерение удельного электросопротивления проведены в интервале температур 1640–1940 К в режиме нагрева 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 1640 К, затем производился нагрев до 1940 К с шагом 30–40 К. Измерения удельного электросопротивления проводили на оригинальной установке, описанной в работе [30]. Систематическая погрешность измерения ρ составляла 3%, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $p = 0.95$ не превышала 1.5%.

Плотность и поверхностное натяжение жидкой стали 110Г13Л измеряли методом сидящей

капли в режиме нагрева от температуры 1680 до 1930 К и последующего охлаждения образца. Рабочую камеру предварительно вакуумировали до ~ 1 Па. Затем запускали гелий до давления примерно 10^5 Па. Образцы выдерживали в камере с инертной средой в течение 5–8 мин, при температуре 1680 К, затем производился нагрев до 1930 К с шагом 30–50 К. Изотермические выдержки в точках отсчета составляли не менее 15 мин. 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 плотности и поверхностного натяжения не превышала 7%, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $p = 0.95$ не превышала 1.5%. Данный метод измерения плотности и поверхностного натяжения металлических расплавов, установка для его реализации описаны в работах [31–37].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения кинематической вязкости жидкой стали 110Г13Л представлены на рис. 1. Полученные данные согласуются с результатами измерения вязкости расплавов Fe–Mn [38], жидкой стали 110Г13Л [39] и актуальны для практики литейного производства. Обнаружено расхождение температурных зависимостей вязкости жидкой стали 110Г13Л, отвечающих режимам нагрева и последующего охлаждения образца, в интервале температур от $T_L = 1640$ до 1770 К. Таким образом, по результатам вискозиметрического исследования определена температура, при нагреве до которой происходит разрушение микрогетерогенности жидкой стали 110Г13Л $T^* = 1770$ К.

Для описания структурных изменений в жидкой стали при нагреве на основе анализа температурной зависимости вязкости авторы использовали теорию абсолютных скоростей реакции [25]. На основе закона Ньютона и уравнения скорости реакции Эйрингом получено выражение для кинематической вязкости жидкости:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{hN_A}{\mu} \exp(\Delta G/RT) = \\ &= \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{-\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \end{aligned} \quad (1)$$

где h – постоянная Планка, N_A – число Авогадро, ΔG^\ddagger – свободная энергия активации вязкого течения, μ – молярная масса, ΔH^\ddagger – энтальпия ак-

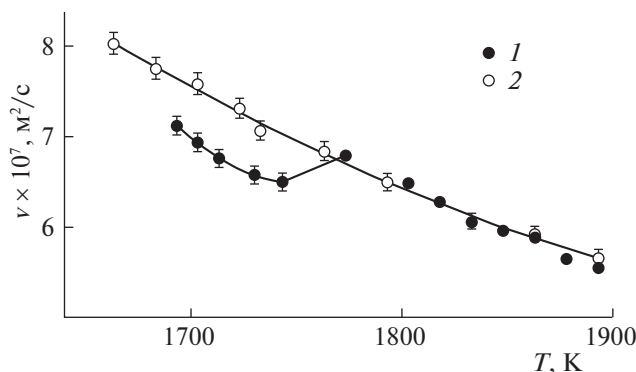


Рис. 1. Температурная зависимость кинематической вязкости жидкой стали 110Г13Л; 1 – нагрев, 2 – охлаждение.

тивации вязкого течения, ΔS^\ddagger – энтропия активации вязкого течения, R – универсальная газовая постоянная. Множитель $\frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{-\Delta S^\ddagger}{R}\right)$ не зависит от температуры, следовательно, уравнение (1) можно переписать в следующем виде:

$$v = A \exp(\epsilon/kT), \tag{2}$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ϵ – энергия активации вязкого течения, A – энтропийный множитель. Уравнение (2) было получено эмпирически С.А. Аррениусом, затем выведено теоретически Я.И. Френкелем в кинетической теории жидкостей, поэтому его называют уравнением Аррениуса–Френкеля–Эйринга (АФЭ). Уравнение АФЭ удовлетворительно описывает температурные зависимости вязкости металлических расплавов, для которых определяющее значение имеет скорость активационных процессов [25]. Из сравнения уравнений следует, что энтропийный множитель A в уравнении Аррениуса–Френкеля–Эйринга (АФЭ) определяется величиной энтропии вязкого течения ΔS^\ddagger :

$$A = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{-\Delta S^\ddagger}{R}\right). \tag{3}$$

В данной работе согласно [40] энтропийный множитель A в уравнении АФЭ представлен в ви-

Таблица 1. Значения энергии активации вязкого течения ϵ и объема v , приходящегося на структурную единицу расплава

Режим	$\epsilon \times 10^{20}$, Дж/К	$v \times 10^{30}$, м ³
Нагрев	7.31	3.28
Охлаждение	6.73	2.18

де зависимости от v – объема на единицу структуры расплава (ион, атом или кластер):

$$A = \frac{h}{vd}. \tag{4}$$

Тогда, объем, приходящийся на единицу структуры расплава (ион, атом или кластер), будет равен:

$$v = \frac{h}{Ad}. \tag{5}$$

где d – плотность расплава.

С целью качественного анализа температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов $v(T)$ (рис. 1) определили в режиме нагрева и охлаждения образца характеристики вязкого течения – энергию активации вязкого течения ϵ и объем, приходящийся на структурную единицу расплава, v в уравнении АФЭ. Результат оценки значений энергии активации вязкого течения ϵ и объема на единицу структуры расплава v представлены в табл. 1. Обращает внимание незначительное изменение при нагреве жидкой стали до $T^* = 1770$ К величин ϵ и v .

Оценили размер структурной единицы вязкого течения жидкой стали 110Г13Л в режиме нагрева до $T^* = 1770$ К и последующего охлаждения. Ранее был сделан вывод о разрушении микрогетерогенности расплава при нагреве до температуры T^* . Использовали метод оценки, предложенный в работе [23] для определения размера структурной единицы вязкого течения и представили температурную зависимость кинематической вязкости в виде:

$$v = \frac{BT^{1/2}}{s^{1/2}} \exp(\epsilon/kT), \tag{6}$$

где $B = \frac{\pi}{4} \left(\frac{k}{3d}\right)^{1/2}$; s – размер дисперсной частицы.

Расчет выполнили в каждом случае для двух политерм. Первую политерму описали по уравнению (6) 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 – $s_n = 3.71 \times 10^{-10}$ м. 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 – $s_o = 3.03 \times 10^{-10}$ м. Результаты расчета характерного размера структурных единиц вязкого течения для расплавов простых эвтектик, представленные в работе [23], иные: структурными единицами вязкого течения в режиме нагрева мо-

гут быть частицы нанометрового масштаба; перегрев расплава выше температуры гомогенизации T^* приводит к уменьшению характерного размера структурной единицы вязкого течения в 2–10 раз. В случае жидкой стали 110Г13Л можно говорить лишь о незначительном изменении характерного размера структурной единицы вязкого течения после перегрева расплава выше температуры гомогенизации T^* .

Результаты резистометрического исследования жидкой стали 110Г13Л представлены на рис. 2. Обнаружено расхождение температурных зависимостей удельного электросопротивления жидкой стали 110Г13Л, отвечающих режимам нагрева и охлаждения образца (гистерезис), во всем интервале температур опыта от 1680 до 1940 К. Значения удельного электросопротивления жидкой стали 110Г13Л в режиме охлаждения выше, чем в режиме нагрева.

Результаты измерения абсолютных значений удельного электросопротивления согласуются с литературными данными для расплавов Fe–Mn [41]. Обращает внимание изменение значения температурного коэффициента удельного сопротивления жидкой стали 110Г13Л dp/dT при нагреве до 1800 К и при охлаждении до 1770 К, при этом знак dp/dT положителен (табл. 2). Известно [42–44], что наличие изломов на политермах удельного электросопротивления свидетельствует об изменениях структурного состояния расплава, в том числе, и о разрушении микрогетерогенности. Обращает внимание тот факт, что по результатам вискозиметрического исследования определена температура $T^* = 1770$ К, при нагреве до которой происходит разрушение микрогетерогенности жидкой стали 110Г13Л.

Для интервала температур 1800–1940 К значения температурного коэффициента удельного сопротивления жидкой стали 110Г13Л dp/dT мало и близко к нулю, что согласно представлениям Нагела и Таука [45] свидетельствует об избыточном свободном объеме расплава, т.е. большем по величине объеме v , приходящемся на структурную единицу расплава, что трактуется как предпосылка аморфизации расплава. Если dp/dT мало и близко к нулю число электронов проводимости z , следовательно, и волновое число Ферми k_F увеличивается $k_F = (3\pi^2 z/\Omega)^{1/3}$. В соответствии с теорией Фабера–Займана в данном случае определяющим фактором является рост величины структурного фактора $a(2k_F)$. Когда удвоенный волновой вектор Ферми $2k_F$ становится равным волновому числу, соответствующему положению первого пика структурного фактора ($2k_F = K_p$), электросопротивление достигает максимального значения.

В области, где $2k_F \approx K_p$ согласно теории Фабера–Займана температурный коэффициент электросопротивления dp/dT близок к нулю или от-

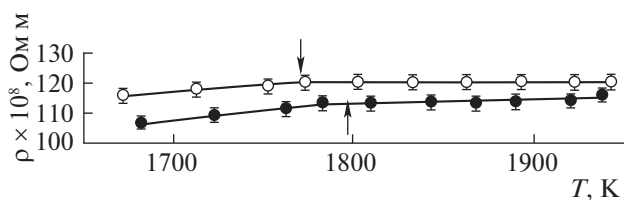


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления жидкой стали 110Г13Л; 1 – нагрев, 2 – охлаждение. Обозначения см. рис. 1.

рицателен, так как с ростом температуры уменьшается высота первого пика структурного фактора. Условие $2k_F = K_p$ лежит в основе представлений Нагела и Таука о процессе аморфизации металлических сплавов. Согласно этим представлениям 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 [45].

Результаты измерения температурной зависимости поверхностного натяжения жидкой стали 110Г13Л представлены на рис. 3. Обращает внимание аномальный ход и расхождение температурных зависимостей поверхностного натяжения, полученных при нагреве и охлаждении (гистерезис) в интервале температур от 1680 до 1780 К. По результатам вискозиметрического исследования определена температура $T^* = 1770$ К, при нагреве до которой происходит разрушение микрогетерогенности жидкой стали 110Г13Л.

Фактически интервал температур от 1680 до 1780 К характеризуется положительным значением температурного коэффициента поверхностного натяжения $d\sigma/dT$, что является аномальным для металлических расплавов. Результаты измерения абсолютных значений поверхностного натяжения в режиме охлаждения согласуются с литературными данными для расплавов Fe–Mn [46–48].

В работе [49] предложено производную поверхностного натяжения по температуре рассматривать как величину удельной поверхностной эн-

Таблица 2. Температурный коэффициент сопротивления dp/dT для жидкой стали 110Г13Л при нагреве и охлаждении

Нагрев		Охлаждение	
ΔT , К	$\frac{dp}{dT}$	ΔT , К	$\frac{dp}{dT}$
1640–1800	0.049	1640–1770	0.038
1800–1940	0.001	1770–1940	0.001

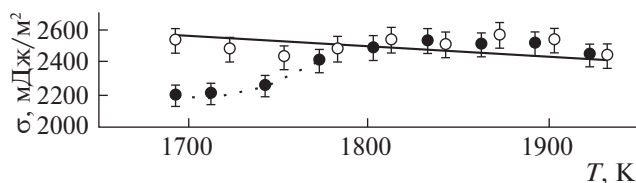


Рис. 3. Температурная зависимость поверхностного натяжения расплава стали 110Г13Л; 1 – нагрев, 2 – охлаждение. Обозначения см. рис. 1.

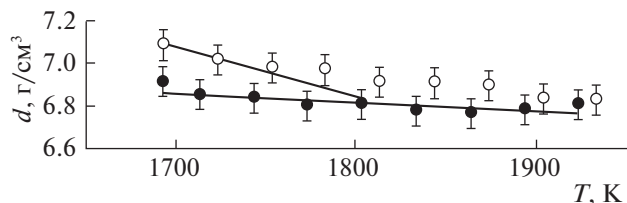


Рис. 4. Температурная зависимость плотности (d) жидкой стали 110Г13Л; 1 – нагрев, 2 – охлаждение. Обозначения см. рис. 1.

тропии в соответствии с выражением $-\frac{d\sigma}{dT} = \eta$. Величина η представляет собой разность энтропии поверхностного слоя и объемной жидкости. Интересно заметить, что предэкспоненциальный множитель A в уравнении АФЭ пропорционален ΔS^\ddagger – энтропии активации вязкого течения, температурный коэффициент удельного электросопротивления $d\rho/dT$ висит от величины объема v , приходящегося на структурную единицу расплава, что также зависит от энтропии. Исходя из этого факта, должна проследиваться взаимосвязь между тремя этими величинами: $\frac{d\sigma}{dT}$, $\frac{d\rho}{dT}$ и ΔS^\ddagger .

В табл. 3 приведены значения величин $\frac{d\sigma}{dT}$, $\frac{d\rho}{dT}$,

A и ΔS^\ddagger , найденные для интервалов температур от 1640 К до $T^* = 1770$ К и от T^* до 1930 К в режиме нагрева и охлаждения образца.

Для простых металлов в широком диапазоне температур отношение динамической вязкости к поверхностному натяжению хорошо согласуется с экспериментальными данными в соответствии с выражением [50]:

$$\frac{\eta}{\sigma} = \frac{16}{15} \sqrt{\frac{M}{kT}} \quad (7)$$

Таблица 3. Значения производных $\frac{d\sigma}{dT}$, $\frac{d\rho}{dT}$, предэкспоненциального множителя A в уравнении (3), и значения ΔS^\ddagger

ΔT , К	$\frac{d\sigma}{dT}$	$\frac{d\rho}{dT}$	A	$-\Delta S^\ddagger$
Нагрев				
1680–1770	2.43	0.0494	3.08×10^{-8}	69.456
1770–1930	–0.84	0.001		
Охлаждение				
1680–1770	–0.84	0.038	4.65×10^{-8}	72.882
1770–1930	–0.84	0.0011		

Значения η/σ для жидкой стали 110Г13Л, рассчитанные по формуле (7) и по данным опыта, представлены в табл. 4. Существенное расхождение значений η/σ , полученных для режима охлаждения, свидетельствует об изменении структурного состояния расплава при нагреве до температуры $T^* = 1770$ К.

Результаты денситометрического исследования жидкой стали 110Г13Л представлены на рис. 4.

Обнаружено расхождение температурных зависимостей плотности жидкой стали 110Г13Л, отвечающих режимам нагрева и охлаждения образца (гистерезис), во всем интервале температур опыта от 1680 до 1940 К. Обращает внимание аномальный ход температурной зависимости плотности в режиме нагрева образца в интервале температур от 1800 до 1940 К. По результатам вискозиметрического исследования определена температура $T^* = 1770$ К, при нагреве до которой происходит разрушение микрогетерогенности жидкой стали 110Г13Л. Результаты измерения абсолютных значений плотности согласуются с литературными данными для расплавов Fe–Mn [45, 47].

Для выявления аномалий на политемах структурно чувствительных свойств металлических расплавов также используется известная

формула Бачинского $\eta = \frac{a}{V - b}$ [11, 51]. Если эта

формула справедлива, то температура влияет на вязкость, лишь косвенно, через объем вещества. Отсюда следует линейная зависимость жидкотекучести от плотности расплава:

$$\frac{1}{v} = \frac{d}{\eta} = \frac{M}{a} - \frac{b}{a} d,$$

где M – молекулярная масса. Поскольку в небольших интервалах температур плотность меняется линейно, то формулу Бачинского можно записать в виде соотношения: $1/v = a_1 + b_1 T$, которое выражает широко известную в практике литейного производства линейную зависимость жидкотекучести от температуры металлической жидкости.

Авторы [51] указывают, что формула Бачинского является лишь достаточно простым интерполяционным соотношением для небольших интервалов температуры, поэтому отклонения от

нее не должны рассматриваться как однозначное свидетельство структурных превращений в металлической жидкости. Таким образом, для выявления аномалий на температурных зависимостях вязкости жидких сталей, данные вискозиметрического и денситометрического эксперимента целесообразно представлять и в координатах $\frac{1}{\nu}(d)$.

Зависимость $\frac{1}{\nu}(d)$ для жидкой стали 110Г13Л представлена на рис. 5.

В целях выявления аномалий на политермах структурно чувствительных свойств металлических расплавов может быть полезно понятие молярной вязкости, которая представляет собой произведение динамической вязкости на мольный объем или кинематической вязкости на молярную массу: $\eta_m = \eta V_m = \nu M$. Данная величина имеет смысл сдвиговой вязкости одного моля жидкофазной системы при изменении ее параметров состояния. Обратная ей величина ($F_m = 1/\eta_m$) представляет собой молярную текучесть. В работе [52] установлена линейная зависимость между молярной текучестью и свободным объемом:

$$\frac{F_m - F_0}{F_0} = B \frac{T^{1/2}V^{4/3} - T_0^{1/2}V_0^{4/3}}{T^{1/2}V^{1/3}V_0}, \quad (8)$$

где $F_0 = F_m$ при $V - V_0 = V_0$ — представляет собой предельную текучесть. V_0 предельный объем, $V_0 = \lim_{F_m \rightarrow 0} V$ определяемый соотношением. Величина предельного объема V_0 есть мольный объем плотной упаковки молекул вещества при фиксированной температуре T_0 . Величина B — представляет собой константу, характерную для каждого сплава. V представляет собой мольный объем при данной температуре T .

В данной работе для установления зависимости

$$\frac{F_m - F_0}{F_0} = f \left(\frac{T^{1/2}V^{4/3} - T_0^{1/2}V_0^{4/3}}{T^{1/2}V^{1/3}V_0} \right) \quad (9)$$

зададимся величиной T_0 равной температуре ликвидус сплава. F_0 примем равным текучести вблизи T_0 . Зависимость (9) представлена на рис. 6. Значение коэффициента B для уравнения (8) составляет 3.4 в режиме охлаждения и нагрева, что значительно отличается от значения коэффициента B для чистого железа [52].

Таким образом, измерены вязкость ν , плотность d , поверхностное натяжение σ и удельное электросопротивление ρ жидкой стали 110Г13Л в интервале температур от 1640 до 1970 К в режиме нагрева и последующего охлаждения образца.

Таблица 4. Отношение динамической вязкости (η) к поверхностному натяжению (σ), определенное из: I — экспериментальных данных и II — вычисленное по формуле (7)

T , К	σ , мДж/м ²	η , Па с	η/σ (II)	η/σ (I)
Нагрев				
1690	2190	0.0049	0.0021	0.0022
1710	2201	0.0046	0.0021	0.0021
1740	2249	0.0044	0.0021	0.0020
1770	2405	0.0046	0.0021	0.0019
1800	2480	0.0044	0.0020	0.0018
1830	2526	0.0041	0.0020	0.0016
1860	2500	0.0040	0.0020	0.0016
1890	2508	0.0038	0.0020	0.0015
Охлаждение				
1860	2559	0.0041	0.0020	0.0016
1830	2502	0.0042	0.0020	0.0017
1790	2530	0.0045	0.0020	0.0018
1760	2476	0.0048	0.0021	0.0019
1730	2425	0.0049	0.0021	0.0020
1720	2478	0.0051	0.0021	0.0021
1700	2529	0.0054	0.0021	0.0021
1680	2407	0.0055	0.0021	0.0023

Обнаружено расхождение температурных зависимостей ν , d , σ и ρ отвечающих режимам нагрева и охлаждения образца (гистерезис). Обращают внимание скачкообразные изменения значений температурных коэффициентов поверхностного натяжения $d\sigma/dT$ и удельного электросопротивления $d\rho/dT$. Результаты измерений обсуждены в рамках представлений о микрогетерогенности металлических расплавов. Определена температура, при нагреве до которой происходит разрушение микрогетерогенности жидкой стали

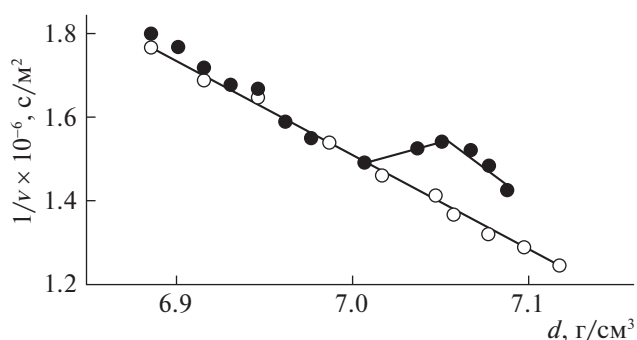


Рис. 5. Зависимость $\frac{1}{\nu}(d)$ для жидкой стали 110Г13Л; 1 — нагрев, 2 — охлаждение. Обозначения см. рис. 1.

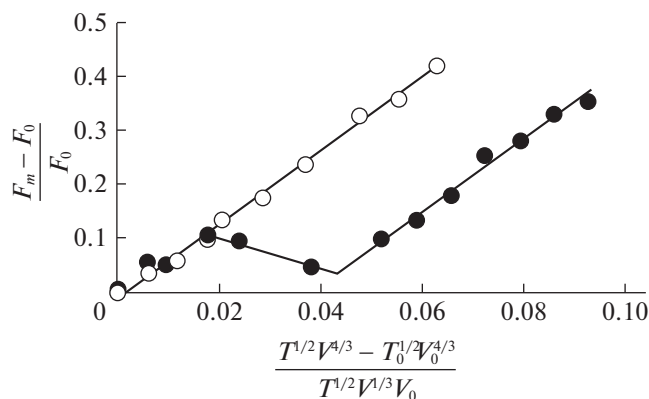


Рис. 6. Зависимость (9); 1 – нагрев, 2 – охлаждение. Обозначения см. рис. 1.

110Г13Л $T^* = 1770$ К. Проведена оценка характерного размера структурной единицы вязкого течения – масштаба микрогетерогенности – в режиме нагрева – $s_H = 3.71 \times 10^{-10}$ м, в режиме охлаждения – $s_0 = 3.03 \times 10^{-10}$ м. Изучена связь между структурно чувствительными свойствами металлических расплавов: вязкостью, плотностью, поверхностным натяжением и электросопротивлением, в контексте изучения условий существования микрогетерогенности. На основе данных эксперимента сделан вывод о закономерностях эволюции микрогетерогенности при изменении температуры расплава в рамках существующих представлений об избыточном свободном объеме расплава.

Работа выполнена в рамках научных исследований высших учебных заведений Российской Федерации по государственному заданию № 4.9541.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдов Н.Г. Высокомарганцевая сталь. М.: Металлургия, 1979. 176 с.
2. Волюнова Т.Ф. Высокомарганцовистые стали и сплавы. М.: Металлургия, 1988. 341 с.
3. Волков В.Н., Дибров А.Б., Андронов П.П. // Вестн. ВКГТУ. 2005. № 1. С. 8.
4. Казанцева В.В., Квеглис Л.И., Носков Ф.М. и др. // Изв. РАН. Серия Физическая. 2008. № 8. Т. 72. С. 1256.
5. Синицкий Е.В., Нефедьев А.А., Ахметова А.А. и др. // Литейное производство. 2016. № 2. С. 45.
6. Тен Э.Б., Лихолобов Е.Ю. // Литейщик России. 2011. № 12. С. 12.
7. Тен Э.Б., Лихолобов Е.Ю. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2012. № 1. С. 45.
8. Вдовин К.Н., Феоктистов Н.А., Горленко Д.А. и др. // Литейные процессы. 2016. № 14. С. 29.
9. Буданов Е.Н. // Литейное производство. 2014. № 9. С. 28.
10. Popel P.S., Chikova O.A., Matveev V.M. // HighTemp. Mater. Proc. 1995. V. 14. Is. 4. P. 219–233.
11. Чикова О.А. // Расплавы. 2009. № 1. С. 18.
12. Попель П.С. // Там же. 2005. № 1. С. 22.
13. Попель П.С., Чикова О.А., Бродова И.Г. // Металлургия машиностроения. 2010. № 2. С. 12.
14. Боровых М.А., Чикова О.А., Цепелев В.С., Вьюхин В.В. // Металлы. 2017. № 2. С. 17.
15. Shtakova K., Chikova O., Tsepelev V. // Physics and Chemistry of Liquids. 2018. V. 56. № 1. P. 1.
16. Chikova O.A., Nikitin K.V., Moskovskikh O.P., Tsepelev V.S. // Acta Metallurgica Slovaca. 2016. V. 22. № 3. P. 153.
17. Лыкасов Д.К., Чикова О.А. // Расплавы. 2009. № 1. С. 31.
18. Вертман А.А., Самарин А.М., Туровский Б.М. Строение жидких сплавов системы железо–углерод. Изв. АН СССР. ОТН.: Металлургия и топливо. 1960. № 6. С. 123.
19. Вертман А.А., Самарин А.М., Якобсон А.М. // Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. 1960. № 3. С. 17.
20. Вертман А.А. // Физика и химия обработки материалов. 1967. № 3. С. 132.
21. Бунин К.В. // Изв. АН СССР. ОТН. 1946. № 2. С. 305.
22. Dahlborg U., Besser M., Calvo-Dahlborg M. et al. // J. Non-Crystalline Solids. 2007. V. 353. № 32–40. P. 3005.
23. Чикова О.А., Цепелев В.С., Московских О.П. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 925.
24. Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем. Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1981. 172 с.
25. Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций / Пер. с англ. под ред. акад. А.А. Баландина и Н.Д. Соколова. М.: Гос. Из-во ин. лит-ры. 1948. 583 с.
26. Тягунов Г.В., Цепелев В.С., Кушнир М.Н., Яковлев Г.Н. // Заводская лаборатория. 1980. № 10. С. 919.
27. Регель А.Р. // Журн. физ. химии. 1948. Т. 18. № 6. С. 1511.
28. Воронков В.В., Иванова И.И., Туровский Б.М. // Магнитная гидродинамика. 1973. № 2. С. 147.
29. Рябина А.В., Кононенко В.И., Раджабов А.А. // Расплавы. 2009. № 1. С. 34.
30. Тягунов Г.В., Цепелев В.С., Баум Б.А. и др. // Заводская лаборатория. 2003. № 2. Т. 69. С. 36.
31. Кошевник А.Ю., Кусаков М.М., Лубман Н.М. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 12. С. 1886.
32. Иващенко Ю.Н., Еременко В.Н. Основы прецизионного измерения поверхностной энергии металлов по методу лежащей капли. Киев: Наукова думка, 1972. 232 с.
33. Иващенко Ю.Н., Хиля Г.П. // Приборы и техника эксперимента. 1972. № 6. С. 208.
34. Кумыков В.К., Сергеев И.Н., Созаев В.А. и др. // Изв. РАН. Серия физическая. 2007. № 5. С. 631.
35. Директор Л.Б., Зайченко В.М., Майков И.Л. // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48. № 2. С. 193.

36. Prasad L.C., Chatterjee S.K., Jha R.K. // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 441. № 1. P. 43.
37. Ricci E., Giuranno D., Grosso I. et al. // J. Chem. and Engineering Data. 2009. V. 54. № 6. P. 1660.
38. Романов А.А., Кочегаров В.Г. // ФММ. 1964. Т. 18. № 6. С. 869.
39. Цепелев В.С., Вьюхин В.В., Игошин И.Н. и др. // Тез. научных сообщений VI Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. 2. Экспериментальные исследования жидких и аморфных металлов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. С. 305.
40. Hou J.X., Zhan C.W., Tian X.L. et al. // Metallurg. and Mater. Transactions A: Phys. Metall. Mater. Sci. 2012. V. 43. P. 4023.
41. Кудрявцева Е.Д., Сингер В.В., Радовский И.З. и др. // Изв. вуз. Физика. 1983. № 1. С. 55.
42. Гайбулаев Ф., Регель А.Ф. // Журн. физ. химии. 1957. Т. 27. Вып. 9. С. 1996.
43. Белащенко Д.К. // Там же. 1957. Т. 117. № 1. С. 98.
44. Попель П.С., Демина Е.Л., Архангельский Е.Л. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1987. № 3. С. 52.
45. Nagel S.R., Tauc J. // Physical Review Letters. 1975. V. 35. № 6. P. 380.
46. Попель С.И., Царевский Б.В., Джемилев Н.К. // Физика металлов и металловедение. 1964. Т. 18. № 3. С. 468.
47. Офицеров А.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 4. С. 91.
48. Попель С.И., Царевский Б.В., Джемилев Н.К. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 7. С. 1545.
49. Сумм Б.Д. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 6. С. 400.
50. Есин О.А., Гельчинский Б.Р., Ватолин Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 11. С. 2955.
51. Островский О.А., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф. Свойства металлических расплавов. М.: Металлургия, 1988. 304 с.
52. Тюнина Е.Ю. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 4. С. 557.