

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.344.015.22:544.273.6:669.15-194.3

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ Fe–Mn–C

© 2021 г. Н. И. Синицин^{a,*}, О. А. Чикова^{a,b}, В. В. Вьюхин^a

^aУральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

^bУральский государственный педагогический университет, 620017 Екатеринбург, Россия

* e-mail: n.i.sinitsin@urfu.ru

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.

После доработки 15.05.2021 г.

Принята к публикации 24.05.2021 г.

Приведены результаты измерения коэффициента поверхностного натяжения расплавов системы Fe–Mn–C с содержанием Mn от 5.0 до 25.0 мас. % и C от 0.4 до 2.2 мас. %. Обнаружены аномалии температурных зависимостей коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn–C, которые интерпретируются как свидетельства необратимого разрушения микрогетерогенности. Определена температура разрушения микрогетерогенности.

Ключевые слова: сплавы Fe–Mn–C в жидком состоянии, поверхностное натяжение, микрогетерогенность, поверхностная энтропия, положительный температурный коэффициент поверхностного натяжения

DOI: 10.31857/S0044453721120207

Сплавы Fe–Mn–C нашли широкое применение в промышленности в качестве конструкционных материалов, совершенствование технологии их изготовления имеет большое практическое значение. Марганцовистые стали обладают уникальным сочетанием прочности и пластичности, что обеспечивает их стойкость по отношению к ударно-абразивному износу. Главная проблема технологии марганцовистых сталей – нестабильность механических свойств отливок. При охлаждении литых заготовок из расплава 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 по границам зерна аустенита разупрочняет металл: падают прочностные, пластичные и вязкостные механические характеристики [1, 2]. Все исследования, направленные на повышение прочностных и эксплуатационных свойств готовых изделий из марганцовистых сталей, сводятся к температурному воздействию на закристаллизованный слиток или к легированию расплава. Актуальны исследования физико-химических свойств высокомарганцовистых сталей в жидком состоянии с целью оптимизации технологии их литья и снижения вероятности возникновения дефектов в процессе кристаллизации. Принципиально новую возможность для оптимизации технологии сплавов Fe–Mn–C открывает концепция микрогетерогенного состояния жидких многокомпонентных сплавов [3]. Под микрогете-

рогенным состоянием 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 определенной температуры T^* . После необратимого разрушения микрогетерогенного состояния расплав переходит в состояние истинного раствора, изменяются условия его кристаллизации, меняется микроструктура, кристаллическое строение и механические свойства слитка [4]. Ранее авторами обнаружены аномалии температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления расплавов Fe–(5.0–25.0) мас. % Mn–(0.4–2.2) мас. % C, которые интерпретируются как свидетельства необратимого разрушения микрогетерогенности [5, 6]. Определены значения температур T^* , при нагреве до которых происходит разрушение микрогетерогенного состояния расплава Fe–Mn–C определенного химического состава [5, 6]. Авторами также обнаружены аномалии температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения жидкой стали Гадфильда (Fe–12 мас. % Mn–1 мас. % C), которые интерпретируются как свидетельства необратимого разрушения микрогетерогенности, определена температура $T^* = 1770$ К, при нагреве до которой происходит разрушение микрогетерогенного состояния

расплава [7]. Концепция микрогетерогенного состояния жидких многокомпонентных сплавов [3] согласуется с представлениями о структурном переходе “жидкость—жидкость” (liquid–liquid structure transition, LLT) и способе температурной обработки расплава (melt superheating treatment, MST).

Структурный переход “жидкость—жидкость” (LLT) при определенных условиях часто наблюдается во многих металлах и сплавах и играет важную роль в окончательной микроструктуре и свойствах твердых сплавов. Применение LLT в качестве стратегии создания металлов и сплавов с заранее заданными свойствами доказало свою практичность и эффективность [8]. R. Kuritaa, H. Tanakaa приводят экспериментальные доказательства связи между кристаллизацией и LLT для молекулярной жидкости – трифенилфосфита [9]. Обнаружено, что частота зародышеобразования кристаллов резко увеличивается при кратковременном предварительном отжиге вблизи, но выше температуры спинодали LLT, что вызвано снижением межфазной энергии на границе “кристалл—жидкость” из-за присутствия флуктуаций параметра порядка, подобных критическим. Сделан вывод о том, что можно не только контролировать частоту зародышеобразования кристаллов с помощью LLT, но и обеспечивать способ управления структурой кристаллических зерен, которая является решающим фактором контроля механических и термических свойств материалов [9].

“Обработка расплава перегревом” (MST) применяется для повышения механических свойств отливок. Большинство работ направлено на исследование влияния MST на микроструктуру и механические свойства закристаллизованного металла [10, 11]. MST применяется с целью достижения эффекта сверхпрочности стали. Путем испытаний на прокаливаемость и дилатометрии показано, что обработка приводит к значительному и повторяемому увеличению прокаливаемости из-за сильного замедления реакций феррит/перлит и бейнит [12]. 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 твердого металла [13].

Таким образом, актуально изучение поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn–C в контексте возможных структурных переходов в жидкости и условий кристаллизации. Поверхностное натяжение расплавов Fe–Mn–C изучалось ранее [14–24]. Установлено отсутствие избыточного молярного объема расплавов Fe–(3–10) мас. % Mn, а также согласие опытных значений поверх-

ностного натяжения с рассчитанными по формуле Батлера [14]. Обнаружена линейная зависимость поверхностного натяжения расплавов системы Fe–Mn от температуры и снижение величины поверхностного натяжения с увеличением содержания Mn и C [15]. Поверхностное натяжение расплавов Fe–Mn было измерено во всем диапазоне составов [17]. Ранее авторами изучены температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов Fe–(0.5–14.5 мас. %) Mn с целью определения температур разрушения микрогетерогенного состояния T^* [24]. Изучено влияние добавок Mn на поверхностное натяжение жидкого железа [18]. Рассчитаны коэффициенты активности Mn в бесконечно разбавленном растворе Fe по формуле Батлера [20]. Исследована адсорбция Mn на поверхности расплавов Fe–Mn [21].

Данная работа – продолжение экспериментальных исследований расплавов Fe–(5.0–25.0) мас. % Mn–(0.4–2.2) мас. % C, изучены температурные зависимости поверхностного натяжения. Полученные результаты обсуждены в рамках концепции микрогетерогенного состояния расплавов [3] с целью определения температуры T^* , нагрев до которой приводит к разрушению микрогетерогенного состояния расплава, которая согласуется с представлениями физической химии металлургических процессов о природе LLT и MST.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы Fe–Mn–C с содержанием марганца от 5.0 до 25.0 мас. % и углерода от 0.5 до 2.2 мас. % получали в лабораторных условиях в защитной атмосфере высококачистого гелия при нагреве до температуры 1870 К с последующим охлаждением со скоростью ~ 1 К/с. Шихтовыми материалами служили ферромарганец ФМн78 (ГОСТ 4755-91) и карбонильное железо марки 13–2 (“ос.ч.”; чистота 99.98%). Химический состав образцов определяли с помощью спектрометра SPECTROMIDEX (SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Germany). Результаты химического анализа представлены в табл. 1.

Поверхностное натяжение измеряли методом сидящей капли в режиме нагрева до 2050 К и последующего охлаждения образца. Использовали подложки из BeO. Рабочую камеру предварительно вакуумировали до 0.001 Па. Затем запускали гелий до давления $\sim 10^5$ Па. Образцы выдерживали в камере с инертной средой в течение 5–8 мин при температуре плавления, затем производили нагрев до 2050 К с шагом 30–40 К, после чего в режиме охлаждения получали изображения профиля капли с шагом по температуре 30–40 К. Изотермические выдержки в точках отсчета составляли не менее 15 мин как в режиме нагрева, так и

в режиме охлаждения образца. Геометрические размеры профиля капли определяли с помощью программы анализа изображений SIAMS 700 с точностью 0.3–0.6%. Признаков испарения расплава, уменьшения объема капли не наблюдали. Погрешность определения значений поверхностного натяжения не превышала 5%. Метод измерения поверхностного натяжения металлических расплавов (метод сидящей капли) и установка для его реализации ранее описаны в работах [25, 26].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 представлены результаты измерения поверхностного натяжения сплавов Fe–(5.0–25.0) мас. % Mn–(0.5–2.2) мас. % C в жидком состоянии в режиме охлаждения. Поверхностная активность растворенного вещества на границе раздела “расплав–инертный газ” определяется соотношением [27]: $G = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial X}\right)_{X \rightarrow 0}$, если $G > 0$, то растворенное вещество – поверхностно-активное, если $G < 0$, то растворенное вещество – поверхностно-инактивное. Опытным путем установлено, что марганец поверхностно-активный по отношению к железу элемент [25], углерод же по отношению жидкому железу обладает слабой поверхностной активностью [27, 28]. Оценка мольной доли компонентов в поверхностном слое расплавов из Fe–Mn–C позволяет сделать вывод о том, что при увеличении содержания в жидком сплаве марганца от 5.0 до 10.0 мас. % и углерода от 0.5 до 0.9 мас. % увеличивается содержание поверхностно-активных компонентов с одновременным снижением содержания поверхностно-инактивных компонентов (табл. 2). Можно также предположить, что с увеличением содержания в расплаве марганца до 10.0 мас. % и углерода до 0.9 мас. % образуются карбиды FeC и MnC. При достижении содержания марганца 10.0 мас. % и углерода – 0.9 мас. % происходит насыщение расплава карбидами, и с дальнейшим увеличением содержания марганца и углерода карбиды не образуются [29].

Поверхностное натяжение расплавов Fe–(5.0–25.0) мас. % Mn–(0.5–2.2) мас. % C во всех опытах уменьшается с понижением температуры, а температурный коэффициент поверхностного натяжения $\frac{d\sigma}{dT}$ меняет знак (рис. 1). Известно, что положительные значения температурного коэффициента поверхностного натяжения связаны с изменением адсорбции компонентов в расплаве, и при достижении некоторой температуры знак температурного коэффициента поверхностного натяжения может поменяться с положительного на отрицательный [28]. Ранее подобное аномальное поведение температурного коэффициента

Таблица 1. Химический состав сплавов Fe–Mn–C, мас. %

Сплав	Mn	C	Si	S	P	Fe
1	5.0	0.4	0.4	<0.01	<0.01	ост.
2	7.5	0.6	0.6	<0.01	<0.01	ост.
3	10.1	0.9	0.8	<0.01	<0.01	ост.
4	11.9	1.1	0.8	<0.01	<0.01	ост.
5	15.1	1.3	1.2	0.01	<0.01	ост.
6	17.5	1.5	1.4	0.01	<0.01	ост.
7	20.3	1.8	1.6	0.01	<0.01	ост.
8	25.0	2.2	2.0	0.02	0.01	ост.

поверхностного натяжения также было обнаружено для ряда двойных и тройных монотектических жидких сплавов [30, 31], характеризующихся наличием купола несмешиваемости на диаграмме состояния. Автор [32] на основании данных о поверхностном натяжении таких систем предположил, что температурный коэффициент поверхностного натяжения меняет свой знак с отрицательного на положительный вблизи линии поверхностного фазового перехода. Данный переход обусловлен конкуренцией между адсорбцией различных компонентов расплава. Согласно теории J.W. Cahn’s, в многокомпонентных неоднородных жидкостях будет происходить поверхностный фазовый переход первого рода: минимизация свободной энергии системы будет приводить к двум решениям при различном содержании поверхностно-активных компонентов; при этом фазовом переходе будет меняться химический состав поверхностного слоя [33]. Будем рассматривать температурный коэффициент поверхностного натяжения как величину удельной поверхностной энтропии $-\frac{d\sigma}{dT} = \eta$, согласно подходу Б.Д. Сумма [34]. Обнаружено, что при достижении определенной для каждого состава температуры T^* поверхностная энтропия η меняет знак с отрицательного на положительный, что косвенно свидетельствует о структурном переходе (LLT), связанном с разрушением микрогетерогенного состояния. В табл. 2 приведены значения удельной поверхностной энтропии η в определенной температурном интервале ΔT , где поверхностная энтропия имеет отрицательный или положительный знак. Значения температуры T^* (табл. 2), при которых η меняет знак и происходит разрушение микрогетерогенного состояния расплавов Fe–(5.0–25.0) мас. % Mn–(0.4–2.2) мас. % C, согласуются с аналогичными значениями, определенными ранее авторами по аномалиям температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления [5, 6].

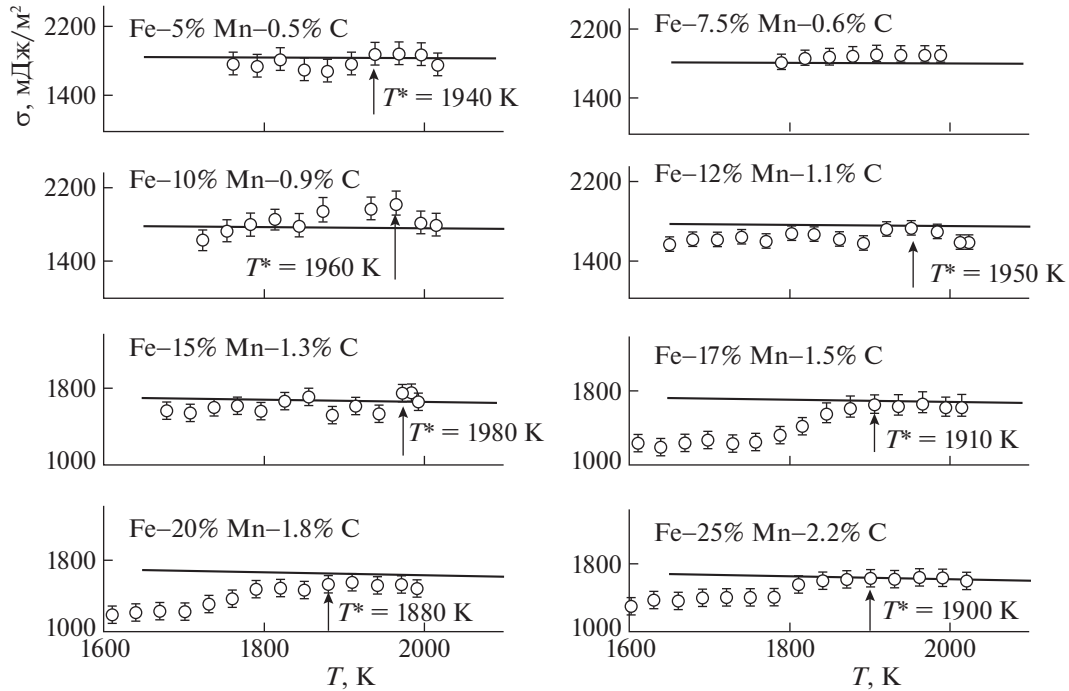


Рис. 1. Температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn–C. Сплошная линия – результат расчета по уравнению (1).

Рассчитали значение поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn–C по уравнению, предложенному для двухкомпонентных систем (сплошная линия на рис. 1 и 2) [35]:

$$\sigma_{\alpha/\beta} = \frac{\omega_{A,\alpha/\beta}^0 \sigma_{A,\alpha/\beta}^0}{\omega_{A,\alpha/\beta}} + \frac{RT}{\omega_{A,\alpha/\beta}} \ln \left(\frac{X_{A,\alpha/\beta}}{X_{A,ba}} \right) + \frac{\Delta G_{A,\alpha/\beta}^E - \Delta G_{A,ba}^E}{\omega_{A,\alpha/\beta}} = \frac{\omega_{B,\alpha/\beta}^0 \sigma_{B,\alpha/\beta}^0}{\omega_{B,\alpha/\beta}} + \frac{RT}{\omega_{B,\alpha/\beta}} \ln \left(\frac{X_{B,\alpha/\beta}}{X_{B,ba}} \right) + \frac{\Delta G_{B,\alpha/\beta}^E - \Delta G_{B,ba}^E}{\omega_{B,\alpha/\beta}}, \quad (1)$$

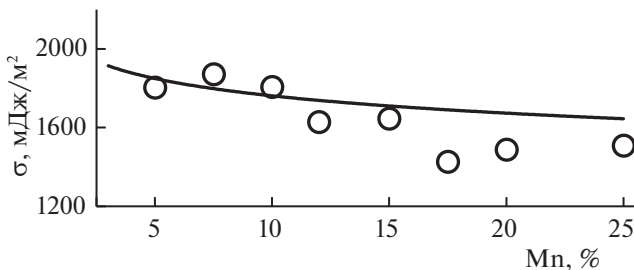


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn–C от содержания марганца. Сплошная линия – результат расчета по уравнению (1) при $T = 1920$ К.

где $\omega_{i,\alpha/\beta}^0$ – стандартная молярная площадь компонента i , $\omega_{i,\alpha/\beta}$ – молярная площадь компонента i , $\sigma_{i,\alpha/\beta}^0$ – поверхностная энергия чистого компонента i , $X_{i,\alpha/\beta}$ – мольная доля i -го компонента в поверхностном слое, $X_{i,ba}$ – мольная доля i -го компонента в объеме, $\Delta G_{i,\alpha/\beta}^E$ и $\Delta G_{i,ba}^E$ – молярная избыточная энергия Гиббса i -го компонента в объеме и в поверхностном слое, соответственно. При вычислении коэффициента поверхностного натяжения сплавов Fe–Mn–C в жидком состоянии, предполагали первым компонентом в уравнении (1) расплав Fe–C, вторым компонентом – жидкий марганец. Величины $\omega_{i,\alpha/\beta}^0$ и $\omega_{i,\alpha/\beta}$ определяли из выражения $\omega = fV_m N_A$, причем $\omega_{i,\alpha/\beta}^0$ рассчитывали при температуре плавления, а $\omega_{i,\alpha/\beta}$ – с учетом температурной зависимости молярного объема $V_m = V_m^0(1 + \beta_0(T - T_{пл}))$. Мольную долю компонента в поверхностном слое определяли из условия равенства поверхностного натяжения компонентов расплава (A – сплав Fe–C в жидком состоянии, B – жидкий марганец) $\sigma_A = \sigma_B$ в уравнении (1). Экспериментальные данные о поверхностном натяжении расплавов Fe–Mn–C, представленные на рис. 1 и 2, согласуются с результатом расчета по уравнению (1).

Таблица 2. Значения температуры T^* (нагрев до которой приводит к разрушению микрогетерогенности расплавов Fe–Mn–C, определенные из анализа температурной зависимости поверхностного натяжения $\sigma(T)$ и поверхностной энтропии расплава $\eta = -d\sigma/dT$ в определенном температурном интервале ΔT

Сплав	Содержание в поверхностном слое, мол. доли			T^* , К	ΔT , К	$\eta = -d\sigma/dT$, мДж/(м ² К)
	Fe	Mn	C			
Fe–5.0% Mn–0.4% C	0.76	0.20	0.04	1940	1890–1940	–3.29
					1940–2020	1.35
Fe–7.5% Mn–0.6% C	0.68	0.28	0.04	–	1790–1990	0.41
Fe–10.0% Mn–0.9% C	0.60	0.34	0.60	1690	1720–1960	–1.71
					1960–2010	5.06
Fe–12.0% Mn–1.1% C	0.56	0.38	0.06	1950	1890–1950	–2.58
					1950–2020	2.23
Fe–15.0% Mn–1.3% C	0.49	0.44	0.07	1980	1860–1980	–0.38
					1980–2000	4.49
Fe–17.5% Mn–1.5% C	0.44	0.48	0.08	1910	1760–1910	–2.95
					1910–2020	0.08
Fe–20.0% Mn–1.8% C	0.41	0.51	0.08	1880	1610–1880	–1.44
					1880–1990	0.57
Fe–25.0% Mn–2.2% C	0.34	0.57	0.09	1900	1780–1900	–1.62
					1900–2020	0.14

Рассчитано значение температурного коэффициента поверхностного натяжения $d\sigma/dT$ расплавов Fe–Mn–C по уравнению, предложенному в [36]:

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

где σ_i – поверхностное натяжение i -го компонента расплава (индекс 2 относится к поверхностно-активному компоненту); S_i – доля площади поверхности, отнесенная к i -му компоненту; $\alpha_{p,i} = \frac{1}{\rho_i} \left(\frac{d\rho_i}{dT} \right)_p$ – изобарная расширяемость; ω_2 – молярная площадь поверхности поверхностно-активного компонента; X_2^ω и X_2 – мольные доли второго компонента в поверхностном слое и в объеме расплава; ρ_i – плотность компонента i . Анализ уравнения (2) показывает, что величина температурного коэффициента поверхностного натяжения расплава определяется вкладом температурных коэффициентов его компонентов, разностью между поверхностными натяжениями компонентов, химическим составом расплава и его поверхностного слоя. В [36] отмечено, что относительно низкие температуры и большие вели-

чины $\frac{X_2^\omega}{X_2}$ определяют положительные значения температурного коэффициента поверхностного натяжения $d\sigma/dT$ расплава. На основе уравнения (2) объяснено аномальное увеличение поверхностного натяжения с ростом температуры в опытах с жидкими монотектиками и эвтектиками Cu–In, Ag–Bi, Ag–Pb, Cu–Sn, Ag–Sn [36], для которых ранее получены свидетельства LLT и в интерпретации аномалий температурных зависимостей физических свойств использованы представления о микрогетерогенности жидких сплавов [37].

Температурный коэффициент поверхностного натяжения $\frac{d\sigma}{dT}$ расплавов Fe–Mn–C рассчитывали по уравнению (2) (рис. 3). Расплав Fe–Mn–C представляли как бинарную систему, состоящую из жидкого сплава Fe–C и жидкого марганца. Использовали опытные данные о поверхностном натяжении жидкого марганца [38], плотности жидкого марганца [39], поверхностном натяжении расплавов Fe–C [40], плотности расплавов Fe–C [41]. Расчетные зависимости обнаружили уменьшение величины $\frac{d\sigma}{dT}$ с увеличением температуры и изменение знака $\frac{d\sigma}{dT}$ с положительного на отрицательный при температурах,

близких к T^* (рис. 3, табл. 2). Только для расплава с содержанием марганца 20.0 мас. % рассчитанные значения температурного коэффициента поверхностного натяжения $\frac{d\sigma}{dT}$ были отрицательны во всем температурном интервале от 1800 до 2100 К. Такое поведение $\frac{d\sigma}{dT}(T)$ объясняется снижением доли площади поверхности, занимаемой расплавом Fe–C с положительным температурным коэффициентом поверхностного натяжения, с одновременным уменьшением величины $\frac{X_2^\omega}{X_2}$ от 3.62 для расплава Fe–5 мас. % Mn–0.4 мас. % C до 2.4 для расплава Fe–20 мас. % Mn–1.8 мас. % C. Ранее авторы [42] для расплавов Sn–Ag и Sn–Cu получили $\frac{X_2^\omega}{X_2} > 2.67$ при положительных значениях температурного коэффициента поверхностного натяжения $\frac{d\sigma}{dT}$. Так как в [36] отмечено, что применение формулы (2) для расчета температурного коэффициента поверхностного натяжения применимо для расплавов, в которых плотность вещества в поверхностном слое больше плотности в объеме [36], для сплавов Fe–Mn–C в жидком состоянии дополнительно провели оценку плотности вещества в поверхностном слое и в объеме расплава: плотность вещества в объеме расплава определяли по аддитивной зависимости, в поверхностном слое – по формуле [43]:

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

где ρ_{Mn} и ρ_{FeC} – плотность жидкого марганца и расплава Fe–C, соответственно; ϕ_i и ϕ_i^s – объемные доли i -го компонента в объеме и в поверхностном слое, соответственно; f_i – коэффициент упаковки i -го компонента (принимали $f = 1.209$). Предполагали также, что в поверхностном слое будет концентрироваться компонент с меньшей плотностью.

Оказалось, что для расплавов Fe–Mn–C, содержащих менее 17.3 мас. % марганца, плотность вещества поверхностного слоя выше, чем в объеме. Следовательно, для этих составов поверхностный слой будет формироваться как жидким марганцем, так и расплавом Fe–C. Для расплавов Fe–Mn–C, содержащих более 17.3 мас. % марганца, плотность вещества поверхностного слоя ниже, чем в объеме. В этом случае не будет механизма, препятствующего полностью абсорбироваться атомам марганца на поверхности расплава. Сделали вывод о том, что уравнение (3) примени-

мо только для расплавов Fe–Mn–C, содержащих менее 17.3 мас. % марганца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены оригинальные экспериментальные данные о поверхностном натяжении расплавов Fe–Mn–C с содержанием марганца от 5 до 25 мас. % и содержанием C от 0.5 до 2.2 мас. %. Обнаружены аномалии (изломы) на температурных зависимостях коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn–C, которые сопровождаются скачкообразным изменением первой производной поверхностного натяжения по температуре $\frac{d\sigma}{dT}$. Температурный коэффициент поверхностного натяжения $\frac{d\sigma}{dT}$ рассматривается как величина поверхностной энтропии. Обнаружено, что при достижении расплавом Fe–Mn–C определенной для каждого состава температуры T^* поверхностная энтропия скачкообразно меняет свой знак с положительного на отрицательный. Предположено, что наличие излома температурной зависимости коэффициента $\frac{d\sigma}{dT}$ расплавов Fe–Mn–C свидетельствует о структурном переходе при нагреве до T^* , выражающемся в разрушении его микрогетерогенной структуры. Отмечено увеличение поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn–C с ростом температуры, что аномально для металлических расплавов. Расчет температурного коэффициента поверхностного натяжения $\frac{d\sigma}{dT}$ расплавов Fe–Mn–C обнаружил изменение знака $\frac{d\sigma}{dT}$ с положительного на отрицательный при температурах, близких к T^* . Расчетные зависимости $\frac{d\sigma}{dT}(T)$ обнаружили изменение знака $\frac{d\sigma}{dT}$ с положительного на отрицательный при температурах, близких к T^* . Значения температур T^* , при нагреве до которых происходит разрушение микрогетерогенного состояния расплавов Fe–(5.0–25.0) мас. % Mn–(0.4–2.2) мас. % C, согласуются с определенными ранее авторами по аномалиям температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления данных расплавов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-33-90198).

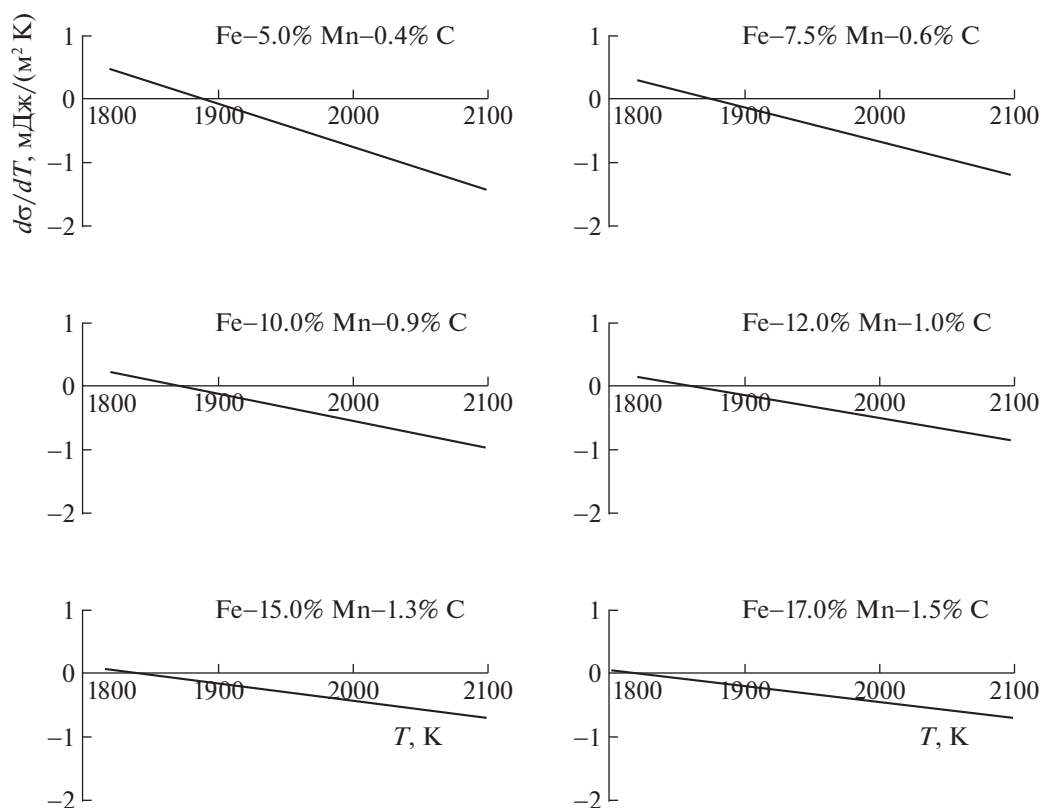


Рис. 3. Температурные зависимости $\frac{d\sigma}{dT}$ расплавов Fe–(5.0–17.5%)Mn–(0.4–1.5%)C, рассчитанные по уравнению (3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grässel O., Frommeyer G. // Mater. Sci. Technol. 1998. V. 14. № 12. P. 1213. <https://doi.org/10.1179/mst.1998.14.12.1213>
2. Huang B.X., Wang X.D., Rong Y.H. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 438–440. P. 306. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.150>
3. Попель П.С. // Расплавы. 2005. № 1. С. 22.
4. Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Kramer M.J. et al. // J. Alloys Compd. 2013. V. 550. P. 9.
5. Чикова О.А., Синицин Н.И., Вьюхин В.В. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 2. С. 177. DOI: Chikova O.A., Sinitsin N.I., V'yukhin V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 2. P. 244. <https://doi.org/10.1134/S0036024421020084> <https://doi.org/10.31857/S0044453721020084>
6. Синицин Н.И., Чикова О.А., Вьюхин В.В. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 1. С. 89. Sinitsin N.I., Chikova O.A., V'yukhin V.V. // Inorganic Materials. 2021. V. 57. № 1. P. 86. <https://doi.org/10.1134/S002016852101012X> <https://doi.org/10.31857/S0002337X21010127>
7. Чикова О.А., Синицин Н.И., Вьюхин В.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 8. С. 1138. Chikova O.A., Sinitsin N.I., V'yukhin V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 8. P. 1435. <https://doi.org/10.1134/S0036024419080065> <https://doi.org/10.1134/S0044453719080065>
8. He Y., Li J.-Sh., Wang J. et al. // Transactions of Non-ferrous Metals Society of China. 2020. V. 30. № 9. P. 2293. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65380-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65380-8)
9. Kuritaa R., Tanakaa H. // Appl. Phys. Sci. 2019. V. 116. № 50. P. 24949.
10. Gu Z.H., Wang H.Y., Zheng N. et al. // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. № 3. P. 980. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2275-5>
11. Piątkowski J. // Solid State Phenom. 2011. V. 176. P. 29. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.176.29.
12. Mostert R.J., Van Rooyen G.T. // Metall. Mater. Trans. A. 1984. V. 15A. № 12. P. 2185. <https://doi.org/10.1007/BF02647101>
13. Wang C., Zhang J., Liu L. et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2011. V. 27. № 7. P. 668. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60123-0](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60123-0)
14. Lee J., Shin M. // Metall. Mater. Trans. B. 2011. V. 42. № 3. P. 546. <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9490-9>
15. Hoai L.T., Lee J. // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. № 24. P. 8303. <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9555-9>
16. Dubberstein T., Heller H.-P., Klostermann J. et al. // Ibid. 2015. V. 50. № 22. P. 7227. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9277-5>
17. Попель С.И., Царевский Б.В., Джемилев Н.К. // ФММ. 1964. Т. 18. № 3. С. 468.

18. Ван Цзин-Тан, Карасев Р.А., Самарин А.М. // Изв. АН СССР. ОТН. 1960. № 2. С. 49.
19. Офицеров А.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. Т. 4. С. 64.
20. Nakamoto M., Tanaka T. // ISIJ Int. 2020. V. 60. № 10. P. 2141. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-796>
21. Wang J., Bian M., Ma L. // Acta Metallurgica Sinica. 1986. V. 22. № 3. P. a270.
22. Keene B.J. // Int. Mater. Rev. 1988. V. 33. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1179/imr.1988.33.1.1>
23. Царевский Б.В., Попель С.И. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1960. № 12. С. 12.
24. Синицин Н.И., Чикова О.А., Вьюхин В.В. // Там же. 2020. Т. 63. № 1. P. 40. Sinitsin N.I., Chikova O.A., Vyukhin V.V. // Steel in Translation. 2020. V. 50. № 1. P. 16. <https://doi.org/10.3103/S0967091220010118>
25. Найдич Ю.В., Еременко В.Н. // ФММ. 1961. Т. 6. № 11. P. 883.
26. Глазов В.М., Вобст М., Тимошенко В.М. Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
27. Еременко В.Н., Иванов М.И., Лукашенко Г.М. и др. Физическая химия неорганических материалов. Т. 2. Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов. Киев: Наукова думка, 1988. 192 с.
28. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
29. Вержболович С.А., Сингер В.В., Радовский И.З. и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. № 2. P. 66.
30. Serre C., Wynblatt P., Chatain D. // Surf. Sci. 1998. V. 415. № 3. P. 336. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00567-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00567-6)
31. Serre C., Chatain D., Muris M. et al. // Metall. Mater. Trans. A. 2001. V. 32. № 11. P. 2851. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-1035-4>
32. Kaptay G. // Calphad. 2005. V. 29. № 1. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2005.04.004>
33. Cahn J.W. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 8. P. 3667. <https://doi.org/10.1063/1.434402>
34. Сумм Б.Д. // Вестн. МГУ. 1999. Т. 40. № 6. P. 400.
35. Kaptay G.A. // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 283. P. 102212. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102212>
36. Santos M.S., Reis J.C.R. // J. Alloys Compd. 2021. V. 864. P. 158839. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158839>
37. Shmakova K., Chikova O., Tsepelev V. // Phys. Chem. Liq. 2018. V. 56. № 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.1080/00319104.2016.1233184>
38. Keene B.J. // Int. Mater. Rev. 1993. V. 38. № 4. P. 157–192. <https://doi.org/10.1179/imr.1993.38.4.157>
39. Korobeinikov Iu., Endo R., Seetharaman S. et al. // Metall. Mater. Trans. B. 2021. V. 52. P. 571–575. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-02044-y>
40. Keene B.J. // Int. Mater. Rev. 1988. V. 33. № 1. P. 1–37. <https://doi.org/10.1179/imr.1988.33.1.1>
41. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы). М.: Металлургия. 1981. 208 с.
42. Lee J., Shimoda W., Tanaka T. // Mater. Trans. 2004. V. 45. № 9. P. 2864–2870. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.2864>
43. Santos M.S.R., Reis J.C. // Materials Today Communications. 2020. V. 24. P. 100932. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.100932>