__ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА _ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 52.334.4:669.35-404

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ Fe-Mn-C

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

^а Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия ^bУральский педагогический университет, 620017 Екатеринбург Россия

*e-mail: n.i.sinitsin@urfu.ru Поступила в редакцию 29.03.2020 г. После доработки 30.05.2020 г. Принята к публикации 01.06.2020 г.

Измерена кинематическая вязкость расплавов Fe-Mn-C с содержанием Mn 5.0, 7.5, 10.0, 12.0, 15.0, 17.5, 20.0 и 25.0 мас. % и содержанием C от 0.4 до 2.2 мас. %. Кинематическая вязкость измерена методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в режиме нагрева и последующего охлаждения образца. По результатам измерения кинематической вязкости определены температуры, при которых происходит изменение характеристик вязкого течения, и, следовательно, структурный переход "жидкость-жидкость" в расплавах Fe-Mn-C.

Ключевые слова: расплавы Fe–Mn–C, вязкость, теория абсолютных скоростей реакции, структурный переход "жидкость—жидкость", уравнение Аррениуса–Френкеля–Эйринга, энергия активации вязкого течения, объем структурной единицы вязкого течения

DOI: 10.31857/S0044453721020084

Сплавы системы Fe-Mn-С широко используются в качестве конструкционных материалов благодаря их уникальным механическим свойствам: высокая прочность и сопротивление абразивному износу стали Гадфильда, одновременная прочность и пластичность сталей TWIP и TRIP [1-8]. Проектирование новых композиций и совершенствование технологии сплавов Fe-Mn-C требует изучения их физико-химических свойств в жилком состоянии и условий кристаллизации. Анализ температурных зависимостей структурно чувствительных физико-химических свойств расплавов Fe-Mn-C в рамках представлений о структурном переходе "жидкость-жидкость" позволяет описать изменение условий его кристаллизании.

На основе многочисленных экспериментов с жидкими многокомпонентными сплавами сформировалось представление об их микрогетерогенном состоянии [8–10]. Под микрогетерогенным 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 определенного для каждого сплава температуры или воздействия ультразвука. Микрогетерогенное состояние расплава возникает при плавлении многофазного химически неоднородного слитка; длительное существование дисперсных частиц в расплаве обусловлено положительным значением избыточной свободной энергией на их границе [11]. После необратимого разрушения микрогетерогенного состояния расплав переходит в сораствора, стояние истинного изменяются условия его кристаллизации, а именно, увеличивается глубина переохлаждения на границе раздела фаз. Увеличение глубины переохлаждения приводит к изменению морфологии эвтектических и избыточных фаз, пересыщению твердого раствора на основе более легкоплавкого компонента [12]. Структурный переход "жидкостьжидкость" может быть описан как разрушение микрогетерогенного состояния расплава [12-23]. Изучение условий перехода "жидкость-жидкость" как разрушения микрогетерогенного состояния расплава носит фундаментальный научный характер и актуально для развития физической химии металлических материалов.

Условия и характеристики перехода "жидкость—жидкость" в металлических расплавах изучаются как прямыми методами (дифракция рентгеновских лучей, электронов, нейтронов), так и косвенными методами (измерение структурно чувствительных свойств расплавов — вязкости, плотности, поверхностного натяжения, удельного электросопротивления) [13, 18–20, 24]. На сегодняшний день при отсутствии общепринятой теории перехода "жидкость—жидкость" для металлических расплавов разработана модель мик-

Nº	<i>х</i> , мас. %	<i>у</i> , мас. %	Mn	С	Si	S
1	5.0	0.4	4.97	0.43	0.39	< 0.005
2	7.5	0.6	7.47	0.62	0.58	< 0.005
3	10.0	0.9	10.12	0.88	0.79	0.007
4	12.0	1.1	11.94	1.11	0.83	0.008
5	15.0	1.3	15.09	1.32	1.18	0.01
6	17.5	1.5	17.53	1.53	1.37	0.012
7	20.0	1.8	20.34	1.77	1.59	0.014
8	25.0	2.2	25.03	2.18	1.95	0.017

Таблица 1. Химический состав (мас. %) образцов сплава Fe-*x*Mn-*y*C

Примечание: P < 0.005 мас. %, Fe – следовые количества.

рогетерогенного состояния для эвтектических и монотектических расплавов [8, 9, 25]. Авторы данной работы понимают разрушение микрогетерогенного состояния расплава как косвенное экспериментальное свидетельство перехода "жидкостьжидкость", что подтверждается экспериментально аномальным поведением температурных зависимостей структурно чувствительных свойств расплавов [10, 17, 25, 26]. Наиболее часто наблюдаемой аномалией температурных зависимостей структурно чувствительных свойств жидких многокомпонентных сплавов является их ветвление, т.е. несовпадение зависимостей, полученных в режиме нагрева и последующего охлаждения образца (гистерезис). Температуру необратимого разрушения микрогетерогенного состояния в этом случае определяют по началу совпадающего высокотемпературного участка температурных зависимостей, отвечающим режимам нагрева и охлаждения.

В данной работе изучены условия и закономерности структурного перехода "жидкость жидкость" в жидких сплавах Fe-(5-25) мас. % Mn-(0.5-2.0) мас. % С на основании анализа результатов измерения их кинематической вязкости. В рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций проведен анализ температурных зависимостей вязкости расплавов Fe-Mn-C и определены температуры, при которых происходит изменение характеристик вязкого течения и структурный переход "жидкость-жидкость", оценен размер структурных единиц вязкого течения [27, 28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сплавов Fe—Mn—C для исследования кинематической вязкости получены в лабораторных условиях в атмосфере высокочистого гелия при температуре 1600°C. Шихтовыми материалами служили ферромарганец марки ФМн78(Fe-78%Mn-7%C-6%Si) и карбонильное железо марки 13-2("ос.ч.", 99.98%). Химический состав исходных образцов определен с помощью эмиссионного спектрометра SPECTROMIDEX (SPEC-TRO Analytical Instruments GmbH, Germany) и приведен в табл. 1.

Кинематическую вязкость жидких сплавов Fe-Mn-C измеряли методом крутильных колебаний тигля с расплавом в одноторцевом варианте при отношении высоты образца к диаметру $h/d \approx 1$ со ступенчатым изменением температуры (30°С). Опыты проводили в атмосфере высокочистого гелия пол лавлением 10⁵ Па в режиме нагрева от 1310 ло 1780°С и послелующего охлажления образца. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с помощью автоматической системы фоторегистрации. Систематическая погрешность измерения v составляла 3.0%, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности p = 0.95 не превышала 1.5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения кинематической вязкости расплавов Fe-Mn-C представлены на рис. 1. Ветвление, т.е. несовпадение температурных зависимостей кинематической вязкости, полученных в режиме нагрева и последующего охлаждения образца (гистерезис) обнаружено в опыте со сплавом Fe-10.0 мас. % Mn-0.6 мас. % С. Во всех остальных опытах ветвление температурных зависимостей кинематической вязкости, измеренных в режиме нагрева и охлаждения образца, не обнаружено. С целью качественного анализа температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов Fe-Mn-C построены зависимости $\ln v(1/T)$ (рис. 2). Определены температуры T_1 и T_2 (табл. 2), при которых происходит изменение характеристик вязкого течения, а значит, и структурного состояния расплава — энергия активации вязкого течения є и энтропийного множителя А в уравнении Аррениуса–Френкеля–Эйринга [29]:

$$v = A \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right),\tag{1}$$

где *k* – постоянная Больцмана, *T* – абсолютная температура.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций, зависимость вязкости жидкости от температуры описывается уравнением [28]:

$$\nu = \frac{hN_{\rm A}}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right) =$$

$$= \frac{hN_{\rm A}}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right),$$
(2)



Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Fe-Mn-C; \bullet – нагрев, \bigcirc – охлаждение; но-мера расплавов *I*-*8* см. табл. 1.

где h — постоянная планка, $N_{\rm A}$ — число Авогадро, ΔG^{\neq} — свободная энергия активации вязкого течения, μ — молярная масса, ΔH^{\neq} — энтальпия активации вязкого течения, ΔS^{\neq} — энтропия акти-

Таблица 2. Характерные температуры T_1 и T_2 (°С), при нагреве до которых изменяются характеристики вязкого течения расплавов Fe–Mn–C

Расплав	T_1	T_2
1	1520	1610
2	1610	1670
3	1630	1690
4	1670	1700
5	_	_
6	1640	1710
7	1590	1680
8	_	_

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 2 2021

вации вязкого течения, *R* – универсальная газовая постоянная.

Из сопоставления уравнений (1) и (2) можно заключить, что энтропийный множитель A в уравнении Аррениуса определяется величиной энтропии вязкого течения ΔS^{\neq} :

$$A = \frac{hN_{\rm A}}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right). \tag{3}$$

Согласно работе [17], где изучался переход "жидкость—жидкость" в металлических расплавах, энтропийный множитель A в уравнении (1) можно представить в виде зависимости от v объема на единицу структуры расплава (ион, атом или кластер) и ρ плотности расплава:

$$A = \frac{h}{v\rho}.$$
 (4)



Рис. 2. Зависимости $\ln v(1/T)$ для расплавов 1-8 (см. табл. 1) системы Fe–Mn–C в режиме нагрева.

На основании анализа экспериментальных данных о кинематической вязкости расплавов Fe–Mn–C оценены величины энергии активации вязкого течения ε и объема, приходящегося на структурную единицу расплава, *v* (табл. 3).

Обнаружено, что большее значение энергии активации є и объема структурной единицы вязкого течения v соответствует температурному интервалу от T_L до T_1 , меньшее – от T_2 до 1780°С. Уменьшение величины объема структурной единицы вязкого течения является косвенным свидетельством разрушения микрогетерогенного состояния расплава. Таким образом, можно сделать предположение о смене режима вязкого течения при нагреве расплава от температуры T_1 до температуры T_2 и структурном переходе "жидкость– жидкость" в расплаве. Для расплавов № 5 и № 8 температуры T_1 и T_2 как свидетельства структурного перехода не определены. Микрогетерогенный расплав можно представить совокупностью дисперсных частиц, которые и являются структурными единицами вязкого течения. При переходе расплава в однородное на атомном уровне состояние структурными единицами вязкого течения становятся отдельные атомы [25]. Величина объема структурной единицы вязкого течения при температуре выше T_2 отвечает размеру атома.

Зависимости кинематической вязкости расплавов Fe—Mn—C от содержания марганца представлены на рис. 3. Обнаружен минимум зависимости кинематической вязкости расплавов Fe— Mn—C от содержания марганца при 10—12 мас. % Mn. Наличие минимума концентрационной зависимости вязкости характерно для жидких сплавов с преимущественным взаимодействием одноименных атомов [30].



Рис. 3. Концентрационные зависимости кинематической вязкости, полученные в режиме охлаждения.

Отметим, что для расплавов Fe—Mn—C с содержанием марганца 10—12 мас. % величина объема структурной единицы вязкого течения значительно больше, чем для остальных образцов (табл. 3). Это также свидетельствует о наличии микрогруппировок атомов в расплаве.

Ранее авторами исследованы кинематическая вязкость, удельное электросопротивление, поверхностное натяжение и плотность стали 110Г13Л [31]. В результате обнаружен несовпадающий участок температурной зависимости структурно-чувствительных свойств (гистерезис)

Таблица 3. Энергия активации вязкого течения (ε , Дж/K) и объем структурной единицы вязкого течения (v, м³) для расплавов Fe–Mn–C

Расплав	ΔT	$\epsilon \times 10^{20}$	$v \times 10^{30}$
1	$T_{\rm L} - T_1$	12.40	21.73
	$T_{1-}T_{2}$	2.23	0.36
	$T_2 - 1780^{\circ}{ m C}$	3.09	0.51
2	$T_{\rm L} - T_{\rm 1}$	13.66	29.98
	$T_1 - T_2$	—	—
	$T_2 - 1780^{\circ}{ m C}$	8.93	4.24
3	$T_{\rm L} - T_1$	7.47	3.05
	$T_1 - T_2$	_	_
	$T_2 - 1780^{\circ}{ m C}$	6.15	1.68
4	$T_{\rm L} - T_1$	13.35	32.98
	$T_1 - T_2$	_	_
	$T_2 - 1780^{\circ}{ m C}$	12.11	16.36
5	$T_{\rm L} - 1780^{\circ}{\rm C}$	6.23	1.78
6	$T_{\rm L} - T_1$	6.29	1.87
	$T_1 - T_2$	2.08	0.38
	$T_2 - 1780^{\circ}{ m C}$	_	_
7	$T_{\rm L} - T_1$	7.42	2.85
	$T_1 - T_2$	8.73	4.60
	$T_2 - 1780^{\circ}{ m C}$	1.38	0.30
8	$T_{\rm L} - 1780^{\circ}{\rm C}$	7.33	3.51

в режимах нагрева и охлаждения и определена температура разрушения микрогетерогенного состояния расплава: $T^* = 1500^{\circ}$ С. В данной работе "закрытый" гистерезис температурных зависимостей вязкости, измеренных в режиме нагрева и последующего охлаждения образца, обнаружен для жидкого сплава № 3, который по элементному составу наиболее близок к стали 110Г13Л. Начало высокотемпературного совпадающего участка температурной зависимости кинематической вязкости жидкого указаного сплава соответствует 1700°С. Отличие значений температур Т* и Т₂ объясняется различием элементного состава промышленного и изготовленного в лабораторных условиях образцов (содержание серы, фосфора, кремния).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Fe-Mn-C в интервале от температуры ликвидуса T₁ до 1780°C. Измерения кинематической вязкости проведены в режиме нагрева и последующего охлаждения образца. На основании полученных экспериментальных данных построены температурные и концентрационные зависимости кинематической вязкости. Результаты измерения обсуждены в рамках теории абсолютных скоростей реакций. Определены температуры T_1 и T_2 , при нагреве до которых происходит изменение характеристик вязкого течения - энергии активации вязкого течения (є) и объема, приходящегося на структурную единицу расплава (v), а, значит, и структурного состояния расплава. Обнаружено уменьшение объема структурной единицы вязкого течения при нагреве расплавов Fe-Mn-C в интервале температур от T_1 до T_2 , свидетельствующее о структурном переходе "жидкость-жидкость", выражающемся в разрушении микрогетерогенной структуры расплава.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sabzi M., Far S.M., Dezfuli S.M. // Int. J. Miner, Metall. and Mater. 2018. V. 25 (12). P. 1431. https://doi.org/10.1007/s12613-018-1697-1
- Chen C., Lv B., Feng X. et al. // Mater. Sci. Eng., A. 2018. V. 729 (27). P. 178. https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.059
- 3. *Lu J., Yu H., Kang P. et al.* // Wear. 2018. V. 414–415. P. 21.
 - https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.07.026
- Mousavi Anijdan S.H., Sabzi M. // J. Mater. Eng. Perform. 2018. V. 27 (10). P. 5246. https://doi.org/10.1007/s11665-018-3625-y
- Koyama M., Sawaguchi T., Tsuzaki K. // ISIJ Int. 2018. V. 58 (8). P. 1383. https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-237
- Grassel O., Kruger L., Frommeyer G. et al. // Int. J. Plast. 2000. V. 16 (10). P. 1391. https://doi.org/10.1016/S0749-6419(00)00015-2
- Bouaziz O., Allain S., Scott C.P. et al. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2011. V. 15 (4). P. 141. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2011.04.002
- De Cooman B.C., Estrin Y., Kim S.K. // Acta Mater. 2018. V. 142. P. 283. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.046
- Popel P.S., Chikova O.A., Matveev V.M. // High Temp. Mater. Processes (London). 1995. V. 14 (4) P. 219. https://doi.org/10.1515/HTMP.1995.14.4.219
- Popel P.S., Calvo-Dahlborg M., Dahlborg U. // J. Non-Cryst. Solids. 2007. V. 353 (32–40). P. 3243. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.179
- Bel'tyukov A.L., Menshikova S.G., Lad'yanov V.I. // High Temperature. 2015. V. 53 (4). P. 491. https://doi.org/10.1134/S0018151X15030049
- 12. Чикова О.А., Ткачук Г.А., Вьюхин В.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 182. https://doi.org/10.1134/S0044453719020067
- Li X., Zu F., Liu L. // J. Alloys Compd. 2008. V. 453 (1– 2). P. 508. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.127
- Schaffer P.L., Mathiesen R.H., Arnberg L. et al. // New J. Physics. 2008. V. 10. P.053001. https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/5/053001
- Chen J., Zu F.-Q., Li X.-F. et al. // Metals and Materials International. 2008. V. 14 (5). P. 569. https://doi.org/10.3365/met.mat.2008.10.569

- Li X., Zhang F., Zu. F. et al. // J. Alloys Compd. 2010.
 V. 505 (2). P. 472. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.087
- Hou J.X., Zhan C.W., Tian X.L. et al. // Metall. Mater. Trans. A. 2012. V. 43 (11). P. 4023. https://doi.org/10.1007/s11661-012-1236-z
- Mudry S., Korolyshyn A., Vus V. et al. // J. Mol. Liq. 2013. V. 179. P. 94. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.12.019
- Yakymovych A., Shtablavyi I., Mudry S. // J. Alloys Compd. 2014. V. 610. P. 438. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.020
- 20. Zu F.-Q. // Metals. 2015. V. 5 (1). P. 395. https://doi.org/10.3390/met5010395
- Li X.F., Zhao X.M., Zhang F. // Kovove Materialy. 2016.
 V. 54 (3). P. 205. https://doi.org/10.4149/km20163205
- Li M., Zhang Y., Wu C. et al. // Appl. Phys. A. 2016.
 V. 122 (3). P. 171. https://doi.org/10.1007/s00339-016-9723-5
- Zhao X., Wang C., Zheng H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19 (24). P. 15962. https://doi.org/10.1039/c7cp02111a
- 24. He Y., Li J., Wang J. et al. // Appl. Phys. A. 2017. V. 123
 (6). P. 391. https://doi.org/10.1007/s00339-017-0984-4
- 25. Чикова О.А., Московских О.П., Цепелев В.С. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 4. С. 555.
- Chikova O.A., Nikitin K.V., Moskovskikh O.P. // Acta Metall. Slovaca. 2016. V. 22 (3). P. 153. https://doi.org/10.12776/ams.v22i3.774
- 27. *Бибик Е.Е.* Реология дисперсных систем. Л.: Издво ЛГУ, 1981. 172 с.
- Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакции. Пер. с англ. под ред. А.А. Баландина и Н.Д. Соколова. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
- 29. Чикова О.А., Цепелев В.С., Московских О.П. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 925. https://doi.org/10.7868/S0044453717060073
- 30. Вертман А.А., Самарин А.М. Свойства расплавов железа. М.: Наука, 1969.
- 31. Чикова О.А., Синицин Н.И., Вьюхин В.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 8. С. 1138. https://doi.org/10.1134/S0044453719080065