

УДК 544.72.02; 669.15-194.56

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПЛОТНОСТЬ РАСПЛАВОВ Fe–Mn*

Синицин Н.И., младший научный сотрудник, аспирант кафедры физики (n.i.sinitsin@urfu.ru)

Чикова О.А., д.ф.-м.н., профессор кафедры физики

*Вьюхин В.В., старший научный сотрудник Исследовательского центра физики
металлических жидкостей Института материаловедения и металлургии*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
(620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

Аннотация. В работе приведены оригинальные экспериментальные данные о поверхностном натяжении расплавов $Fe_{100-x}Mn_x$ ($x = 4 - 13$ вес. %). Поверхностное натяжение и плотность расплава измеряли методом сидящей капли в режиме нагрева от температуры ликвидус до $1780^\circ C$ и последующего охлаждения образца в атмосфере высококочистого гелия. Построены температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения и плотности расплавов Fe–Mn. Марганец является поверхностно-активным веществом в расплаве железа, величина коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn с увеличением содержания марганца уменьшается. Экспериментальные данные о коэффициенте поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn согласуются с теоретическими зависимостями (уравнение Павлова-Попеля и уравнение Шишковского). В контексте изучения микрогетерогенности расплавов Fe–Mn выявлена связь между значениями их кинематической вязкости, коэффициента поверхностного натяжения и плотности. Зависимость текучести расплавов Fe–Mn от их плотности в режиме охлаждения носит линейный характер, что свидетельствует о выполнении закона Бачинского. Обнаружено расхождение значений отношения вязкости расплава к коэффициенту поверхностного натяжения, полученного по экспериментальным данным и рассчитанного по эмпирической формуле. По экспериментальным данным о вязкости и поверхностном натяжении расплавов Fe–Mn изучено изменение энтропии в объеме расплава и изменение поверхностной энтропии расплава соответственно. Эти показатели снижаются по абсолютной величине с увеличением содержания марганца в расплаве. По результатам работы сделан вывод об отсутствии разрушения микрогетерогенной структуры расплавов $Fe_{100-x}Mn_x$ ($x = 4 - 13$ вес. %) при нагреве до $1780^\circ C$.

Ключевые слова: Поверхностное натяжение, плотность, расплавы Fe–Mn, микрогетерогенность, поверхностная энтропия, кинематическая вязкость, уравнение Бачинского, энтропия вязкого течения.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-1-40-46

ВВЕДЕНИЕ

Марганец в качестве легирующего элемента для сплавов на основе железа способствует расширению области γ -Fe на диаграмме состояния. Легирование стали марганцем применяется для повышения уровня их механических свойств [1]. Легирование марганцем обеспечивает TWIP- и TRIP-эффект в упрочнении сталей. Присутствие марганца в TWIP- и TRIP-сталях стабилизирует метастабильную γ -фазу – α - и ϵ -фазы, что обеспечивает упрочнение [2 – 6]. Интерес металлургов к высокомарганцовистым сталям объясняется уникальным сочетанием прочности и пластичности вследствие конкуренции между различными механизмами упрочнения: появление мартенсита деформации $\gamma(fcc) \rightarrow \epsilon(hcp) \rightarrow \alpha'(bcc)$ и образование двойников [7]. Отсюда актуальность изучения микрогетерогенности и условий кристаллизации расплавов Fe–Mn, их физико-химических структурно чувствительных свойств.

Исследования микроструктуры, фазового состава, кристаллического строения и механических свойств

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

сплавов Fe–Mn недостаточно для понимания природы их упрочнения. В связи с этим возникает интерес к изучению микрогетерогенности, условий кристаллизации и структурно чувствительных свойств расплавов Fe–Mn. К структурно чувствительным свойствам расплавов традиционно относят вязкость и поверхностное натяжение. Опытные данные о температурных и концентрационных зависимостях вязкости и поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn актуальны для практики литейного производства. Поверхностное натяжение расплавов системы Fe–Mn ранее изучено в работах [8 – 17]. В частности:

- установлено отсутствие избыточного молярного объема расплавов Fe–Mn с содержанием марганца 3 – 10 вес. % [8];
- изучено влияние компонентов на плотность тройного расплава Fe–Mn–C [9];
- обнаружен линейный характер зависимости поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn от температуры, отмечено снижение поверхностного натяжения с увеличением содержания марганца и углерода [10];
- изучено влияние серы и марганца на поверхностное натяжение расплавов железа [14];

– рассчитаны коэффициенты активности марганца в бесконечно разбавленном растворе железа по формуле Батлера [15];

– исследована адсорбция марганца и серы на поверхности расплавов системы Fe–Mn и Fe–S [16].

В данной работе представлены экспериментальные данные о поверхностном натяжении жидких сплавов Fe_{100-x}Mn_x ($x = 4 - 13$ вес. %). В контексте изучения микрогетерогенности расплавов Fe–Mn выявлена связь между вязкостью и поверхностным натяжением. Полученные результаты оригинальны и актуальны для практики литейного производства.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы Fe–Mn с содержанием марганца 4, 6, 8, 10 и 13 вес. % были получены в лабораторных условиях в защитной атмосфере высокочистого гелия при нагреве до температуры 1600 °С с последующим охлаждением со скоростью ~1 °С/с. Шихтовыми материалами служили марганец марки Мр0 (чистота 99,7 %) и карбонильное железо марки 13-2 (ОСЧ, 99,98 %). Химический состав образцов определен с помощью спектрометра SPECTROMIDEX (SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Germany).

Поверхностное натяжение измеряли методом сидящей капли в режиме нагрева до 1780 °С и последующего охлаждения образца. Рабочую камеру предварительно вакуумировали до 0,001 Па. Затем запускали гелий до давления ~10⁵ Па. Образцы выдерживали в камере с инертной средой в течение 5 – 8 мин при температуре плавления, затем производили нагрев до 1780 °С с шагом 30 °С. 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 град. Признаки испарения расплава, уменьшения объема капли не наблюдались. Погрешность определения значений поверхностного натяжения не превышала 7 %. Метод измерения поверхностного натяжения металлических расплавов (метод сидящей капли) и установка для его реализации описаны в работах [18 – 19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты измерения поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn с содержанием марганца 4 – 13 вес. %. Результаты измерения поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn согласуются с литературными данными [8 – 17].

Поверхностное натяжение расплавов Fe–Mn во всех опытах в режиме охлаждения увеличивается со снижением температуры. Добавка марганца снижает

поверхностное натяжение жидкого железа, что согласуется с теоретическими представлениями зависимости поверхностного натяжения от температуры. Результаты экспериментального определения поверхностного натяжения расплавов показаны на рис. 1, а.

На рис. 1, б представлены экспериментальные значения плотности в зависимости от температуры расплава. Известно, что плотность расплавов с повышением температуры снижается по линейному закону

$$d_t = d_{пл} - \frac{\Delta d}{\Delta T}(T - T_{пл}), \quad (1)$$

где $d_{пл}$ – плотность при температуре плавления.

В рамках теории свободного объема А.И. Бачинским получено уравнение, связывающее вязкость со свободным объемом: $\eta = \frac{B}{V - b}$, где B и b – константы.

Согласно представлениям авторов работы [20], данная формула является достаточно простой интерполяционной зависимостью в узком температурном интервале. Следовательно отклонение экспериментальных данных от этой зависимости нельзя считать однозначным свидетельством структурных преобразований в металлической жидкости. Формулу Бачинского можно представить в следующем виде [20]:

$$\frac{1}{v} = \frac{M}{B} - \frac{b}{B}d, \quad (2)$$

где v – кинематическая вязкость; M – молярная масса.

Ранее авторами работы [21] было проведено исследование кинематической вязкости расплавов системы Fe–Mn. Зависимость $1/v$ от плотности представлена на рис. 1, в.

Для простых металлов в широком диапазоне температур отношение динамической вязкости к поверхностному натяжению хорошо согласуется с экспериментальными данными в соответствии с выражением [22]

$$\frac{\eta}{\sigma} = \frac{16}{15} \sqrt{\frac{M}{kT}}, \quad (3)$$

где M – молярная масса, кг/моль; k – постоянная Больцмана, Дж/К; T – температура, К.

Значения v/σ для расплавов Fe–Mn, рассчитанные по формуле (3) и по данным опыта, представлены на рис. 1, г. Наблюдается расхождение значений v/σ , вычисленных по экспериментальным данным (см. рис. 1) и рассчитанным по формуле (3) при температурах, близких к температуре ликвидус.

Поверхностное натяжение бинарного металлического расплава можно оценить по уравнению В.В. Павлова и С.И. Попеля для многокомпонентного раствора, полученному с учетом того, что компонент занимает при заданной температуре такой же объем, как и в растворе, но межчастичные взаимодействия отсутствуют [23]:

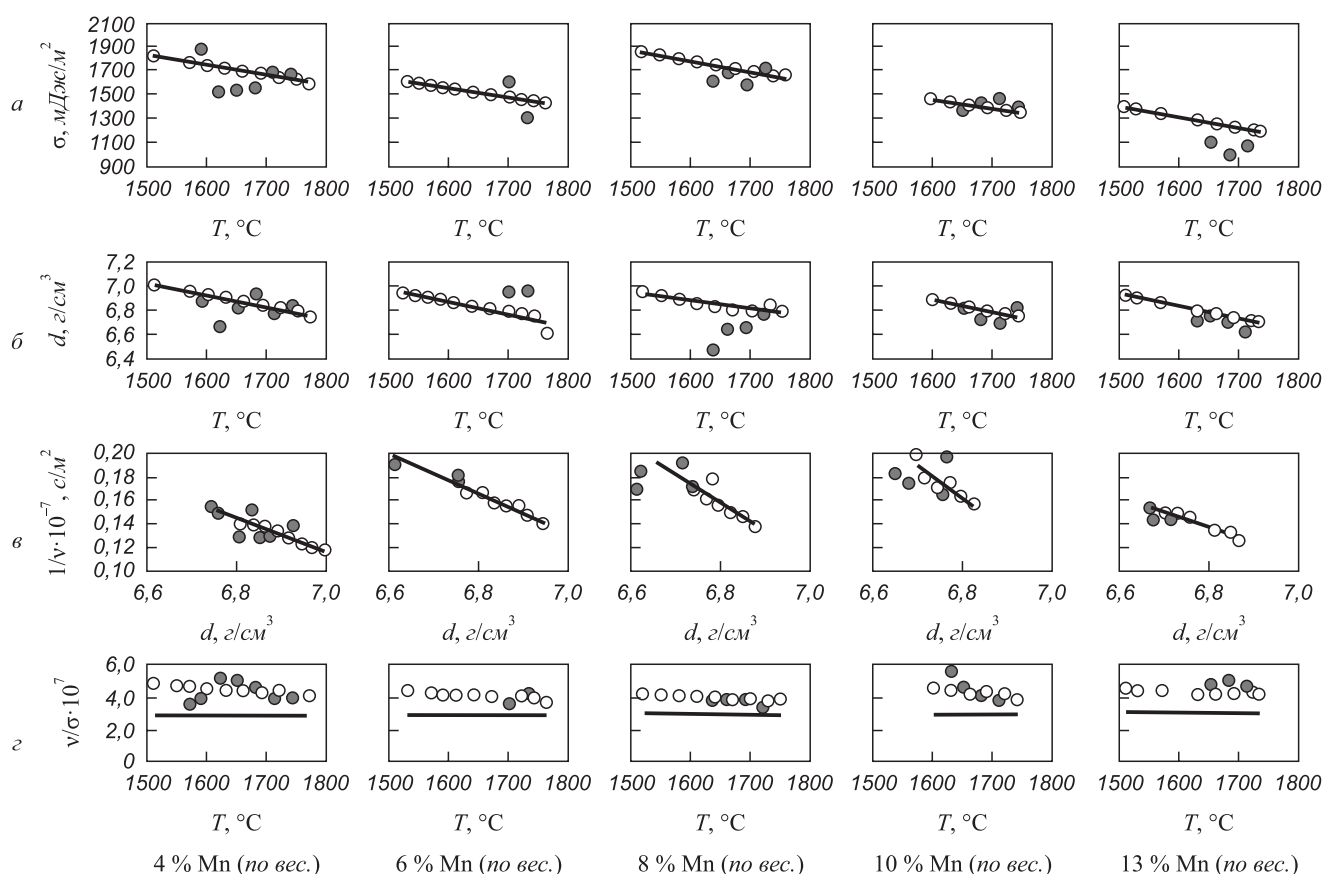


Рис. 1. Политермы поверхностного натяжения (а); политермы плотности (б); зависимость текучести (1/ν) от плотности (г); политермы отношения ν/σ (з) расплавов системы Fe–Mn составов 4, 6, 8, 10, 13 вес. % Mn: ● – нагрев; ○ – охлаждение

Fig. 1. Polytherms of surface tension (a); polytherms of density (b); dependence of fluidity (1/ν) on density (g); polytherms of the ratio ν/σ (z) of Fe–Mn melts containing 4, 6, 8, 10, 13 wt. % of Mn: ● – heating; ○ – cooling

$$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln(F_1 X_1 + F_2 X_2), \quad (4)$$

где σ_1 – поверхностное натяжение растворителя; $\omega = f N_A^{1/3} V^{2/3}$ – площадь, занимаемая молекул раствора; $F_i = e^{-\frac{\Delta_i - \Delta_1}{RT}}$; Δ_i – работа выхода компонента i из объема раствора на поверхность; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; N_A – число Авогадро; V – мольный объем раствора; f – коэффициент упаковки (близок к единице).

Поверхностное натяжение бинарного металлического расплава можно оценить по уравнению Шишковского для многокомпонентного раствора [23]:

$$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln[1 + (F - 1)X_2]. \quad (5)$$

В работе [13] по уравнению (5) получены удовлетворительные результаты для поверхностного натяжения расплавов системы Fe–Mn, отличающиеся от опытных не более, чем на 2 % при значении коэффициентов $\omega = 69,7$ и $F = 26,8$. Расчетная зависимость поверхност-

ного натяжения расплавов Fe–Mn от концентрации по уравнению (4) и (5) представлена на рис. 2, а.

Также в работе [13] отмечено, что значения коэффициентов ω и F , примененные для расчета поверхностного натяжения по уравнению (5), сильно завышены по сравнению с их смысловыми значениями. Такое расхождение можно объяснить отклонением расплава Fe–Mn от идеального раствора.

Зависимость плотности от состава можно представить аддитивной зависимостью

$$d = d_1 X_1 + d_2 X_2, \quad (6)$$

где d_1 и d_2 – плотности чистых компонентов. Зависимость плотности расплавов от состава по уравнению (6) представлена на рис. 2, б.

Согласно определению, поверхностная активность растворенного вещества на границе раздела «расплав – инертный газ» [24]

$$G = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial X} \right)_{X \rightarrow 0}. \quad (7)$$

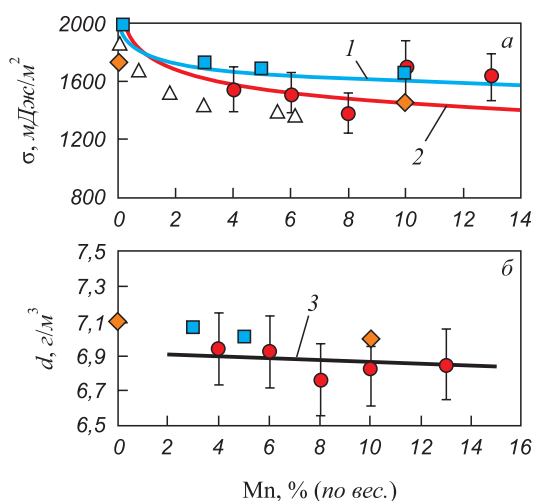


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения (а) и плотности (б) расплавов Fe–Mn от состава:

● – настоящая работа; ■ – работа [8]; ◆ – работа [13];
 △ – работа [14]; 1 – уравнение (4); 2 – уравнение (5); 3 – уравнение (6)

Fig. 2. Dependence of surface tension (a) and density (б) of Fe–Mn melts on their composition:

● – this work; ■ – work [8]; ◆ – work [13]; △ – work [14];
 1 – equation (4); 2 – equation (5); 3 – equation (6)

Если $G > 0$, растворенное вещество поверхностно-активное, если $G < 0$ – поверхностно-инактивное. Предложено несколько критериев поверхностной активности компонента в металлических расплавах [24]:

- поверхностно-активным должен быть компонент с большим молярным объемом [25];
- поверхностно-активным должен быть компонент с меньшим поверхностным натяжением или меньшим молярным поверхностным натяжением:

$$\sigma_m = f \sigma V^{2/3} N_A^{1/3}, \quad (8)$$

где $f = 1,1$ – коэффициент упаковки; V – молярный объем; N_A – число Авогадро.

В качестве критерия поверхностной активности в физической химии металлических расплавов используют значение теплоты испарения ΔH или ее удельную

величину $p = \frac{\Delta H}{V}$ [26]. В этом случае поверхностно-активным будет компонент с меньшим значением ΔH или p . Также в качестве критерия поверхностной активности вещества предложено рассматривать величину полного потенциального барьера Ψ :

$$\Psi = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N_A}{8\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{\rho}{M} Z \right)^{2/3} + \phi, \quad (9)$$

где h – постоянная Планка; m – масса электрона; N_A – число Авогадро; ρ – плотность; M – молекулярная масса; z – число свободных электронов в расчете на атом; ϕ – работа выхода электрона. Поверхностно-активным должен быть компонент с меньшей величиной полного потенциального барьера [26].

Согласно табл. 1, все критерии поверхностной активности для марганца меньше, чем для железа. Следовательно, марганец должен быть поверхностно-активным в растворе железа и поверхностное натяжение должно снижаться с увеличением содержания марганца в расплаве: $G > 0, \frac{\partial \sigma}{\partial x} < 0$.

По результатам обобщения данных [13–14], авторами работы [17] получено значение производной $\frac{d\sigma}{d[\text{ат. \%}]} = -50$ в интервалах концентраций от 0 до 5 ат. % Mn. В данной работе авторы оценили значение $\frac{d\sigma}{d[\text{ат. \%}]} = -64$ в интервалах концентраций от 0 до 4 ат. %.

Для кинематической вязкости жидкости на основе закона Ньютона и уравнения скорости реакции Эйринга получено выражение

$$\nu = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{-\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad (10)$$

где h – постоянная Планка; N_A – число Авогадро; ΔG – свободная энергия активации вязкого течения; μ – молярная масса; ΔH^\ddagger – энтальпия активации вязкого течения; ΔS^\ddagger – энтропия активации вязкого течения;

Таблица 1

Физико-химические свойства расплавов железа и марганца, использованные для корреляционных связей с поверхностным натяжением

Table 1. Physicochemical properties of Fe–Mn melts used for correlation with surface tension

Компонент	$T_{пл}, \text{К}$	$d \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$V \cdot 10^6, \text{м}^3/\text{моль}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$\sigma_m, \text{кДж/моль}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\frac{\Delta H}{V} \cdot 10^6, \text{кДж/м}$	$\phi, \text{эВ}$	$\Psi \cdot 10^{-19}, \text{Дж}$
Fe	1807*	7,05*	7,92*	1846*	68,14	379,8*	47,95	4,31**	28,71
Mn	1517*	5,76*	9,54*	1100*	45,96	247,9*	25,89	3,83**	25,41

* Данные работы [24]

** Данные работы [27]

R – универсальная газовая постоянная. Множитель $\frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{-\Delta S^\ddagger}{R}\right)$ не зависит от температуры, следовательно уравнение (10) можно переписать в следующем виде:

$$v = A \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (11)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ε – энергия активации вязкого течения, A – энтропийный множитель. Уравнение (11) называют уравнением Аррениуса-Френкеля-Эйринга (АФЭ). Уравнение АФЭ удовлетворительно описывает температурные зависимости вязкости металлических расплавов, для которых определяющее значение имеет скорость активационных процессов. Из сравнения уравнений (10) и (11) следует, что энтропийный множитель A в уравнении АФЭ определяется величиной энтропии вязкого течения ΔS^\ddagger :

$$A = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{-\Delta S^\ddagger}{R}\right). \quad (12)$$

Автор работы [28] предложил производную поверхностного натяжения по температуре рассматривать как величину удельной поверхностной энтропии 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 Аррениуса пропорционален энтропии активации вязкого течения. Исходя из этого факта, должна прослеживаться взаимосвязь между двумя этими величинами: $\frac{d\sigma}{dT}$ и ΔS^\ddagger . В табл. 2 приведены значения величин $\frac{d\sigma}{dT}$, A

и ΔS^\ddagger , найденные для интервалов температур от 1780 и 1750°C до температуры кристаллизации.

Величина $-\frac{d\sigma}{dT}$ представляет собой изменение энтропии поверхностного слоя расплава, а ΔS^\ddagger – изменение энтропии в объеме расплава. Таким образом можно сделать вывод о разнице между изменением поверхностной и объемной энтропии расплава. Поверхностная энтропия расплава, определенная из результатов измерения поверхностного натяжения, и энтропия в объеме расплава, определенная из результатов экспериментального исследования кинематической вязкости, снижается (по абсолютной величине) с увеличением содержания марганца в расплаве.

Выводы

Получены оригинальные экспериментальные результаты измерения поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn с содержанием марганца от 4 до 13 вес. %, которые согласуются с ранее проведенными исследованиями поверхностного натяжения и плотности. Совпадение политемпературного поверхностного натяжения и плотности в режимах нагрева и охлаждения в исследуемом температурном диапазоне и отклонение от идеальности расплава Fe–Mn свидетельствуют об отсутствии гомогенизации расплавов. Подтверждением микрогетерогенного состояния расплава может служить расхождение отношения η/σ , полученного по экспериментальным данным и рассчитанного по эмпирической формуле. По экспериментальным данным о вязкости и поверхностном натяжении расплавов Fe–Mn (получены в режиме охлаждения) изучено изменение поверхностной энтропии расплава и изменение энтропии в объеме расплава. Поверхностная энтропия расплава, определенная из результатов измерения поверхностного натяжения, и энтропия в объеме расплава, определенная из результатов экспериментального исследования кинематической вязкости, снижается (по абсолютной величине) с увеличением содержания марганца в расплаве.

Таблица 2

Значения $d\sigma/dT$, предэкспоненциального множителя A в уравнении (6) и значения ΔS^\ddagger в уравнении (5) для расплавов Fe–Mn

Table 2. The values of $d\sigma/dT$, of the preexponential factor A in equation (6) and the values of ΔS^\ddagger in equation (5) for Fe–Mn melts

Состав, вес. % Mn; остальное Fe	Температурный интервал, °C	$-\frac{d\sigma}{dT}$, мДж/м²К	$A \cdot 10^7$, м²/с	ΔS^\ddagger , Дж/К
4	1780 – 1510	0,828	1,27	-81,36
6	1780 – 1450	0,78	0,93	-78,77
8	1750 – 1600	0,73	0,53	-74,01
10	1750 – 1590	0,723	0,91	-78,56
13	1750 – 1440	0,907	1,17	-80,66

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Власов В.И., Комолова Е.Ф. Литая высокомарганцовистая сталь Г13Л. Свойства и производство. – М.: Машгиз, 1963. – 195 с.
2. Grässel O., Frommeyer G. Effect of martensitic phase transformation and deformation twinning on mechanical properties of Fe–Mn–Si–Al steels // Materials Science and Technology. 1998. Vol. 14. No. 12. P. 1213 – 1217.
3. Frommeyer G., Brüh U., Neumann P. Supra-ductile and high-strength manganese-TRIP/TWIP steels for high energy absorption purposes // ISIJ International. 2003. Vol. 43. No. 3. P. 438 – 446.
4. Grässel O., Krüger L., Frommeyer G., Meyer L.W. High strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP steels development – properties – application // International Journal of Plasticity. 2000. Vol. 16. P. 1391 – 1409.
5. Idrissi H., Renard K., Ryelandt L. etc. On the mechanism of twin formation in Fe–Mn–C TWIP steels // Acta Materialia. 2010. Vol. 58. No. 11 – 12. P. 2464 – 2476.

6. Zhuang C., Liu J., Mi Z. etc. Non-metallic inclusions in TWIP steel // *Steel Research International*. 2014. Vol. 85. No. 10. P. 1432 – 1439.
7. So K.H., Kim J.S., Chun Y.S. etc. Hydrogen delayed fracture properties and internal hydrogen behavior of a Fe–18Mn–1.5Al–0.6C TWIP steel // *ISIJ International*. 2009. Vol. 49. No. 12. P. 1952 – 1959.
8. Lee J., Hoai L.T., Shin M. Density and surface tension of liquid Fe–Mn alloys // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2011. Vol. 42. No. 3. P. 546 – 549.
9. Hoai L.T., Lee J. Density of liquid Fe–Mn–C alloys // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2011. Vol. 42. No. 5. P. 925 – 927.
10. Hoai L.T., Lee J. Effect of surface adsorption of carbon on the surface tension of liquid Fe–Mn–C alloys // *Journal of Materials Science*. 2012. Vol. 47. No. 24. P. 8303 – 8307.
11. Dubberstein T., Heller H.-P., Klostermann J. etc. Surface tension and density data for Fe–Cr–Mo, Fe–Cr–Ni, and Fe–Cr–Mn–Ni steels // *Journal of Materials Science*. 2015. Vol. 50. No. 22. P. 7227 – 7237.
12. Adolf Z., Plura J., Parma V. Effect of carbon on surface tension in Fe–Mn–C, Fe–Si–C, Fe–P–C, and Fe–S–C melts // *Hutnicke Listy*. 1987. Vol. 42. No. 8. P. 537 – 544.
13. Попель С.И., Царевский Б.В., Джемилев Н.К. Изотермы плотности и поверхностного натяжения расплавов железа с марганцем // *Физика металлов и металловедение*. 1964. Т. 18. № 3. С. 158 – 160.
14. Ван Цзин-Тан, Карасев Р.А., Самарин А.М. Поверхностное натяжение расплавов железо-марганец и железо-сера // *Известия АН СССР. Отделение технических наук. Metallurgia и топливо*. 1960. Т. 2. С. 49 – 52.
15. Nakamoto M., Tanaka T. Estimation of activity coefficient of solute in infinite dilute liquid iron based on surface tension of binary liquid Fe alloys // *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*. 2019. Vol. 105. No. 3. P. 53 – 57.
16. Wang J., Bian M., Ma L. Composition in surface of liquid Fe–Mn and Fe–S systems // *Acta Metallurgica Sinica*. 1986. Vol. 22. No. 3. P. a270 – a274.
17. Keene B.J. Review of data for the surface tension of iron and its binary alloys // *International Materials Reviews*. 1988. Vol. 33. No. 1. P. 1 – 37.
18. Гедгагова М.В., Гукетлов Х.М., Кумыков В.К. и др. О высокотемпературных измерениях поверхностного натяжения металлов в условиях вакуума // *Известия РАН. Серия физическая*. 2007. № 5. С. 631 – 633.
19. Директор Л.Б., Зайченко В.М., Майков И.Л. Усовершенствованный метод лежащей капли для определения поверхностного натяжения жидкостей // *Теплофизика высоких температур*. 2010. Т. 48. № 2. С. 193 – 197.
20. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф. Свойства металлических расплавов. – М.: Metallurgia, 1988. – 304 с.
21. Chikova O., Sinitin N., Vyukhin V., Chezganov D. Microheterogeneity and crystallization conditions of Fe–Mn melts // *Journal of Crystal Growth*. 2019. Vol. 527. Article 125239.
22. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. – М.: Metallurgia, 1994. – 440 с.
23. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Гостехиздат, 1957. – 491 с.
24. Физическая химия неорганических материалов / В.Н. Еременко, М.И. Иванов, Г.М. Лукашенко и др. / Под общ. ред. В.Н. Еременко Т. 2. – Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.
25. Корольков А.М. Поверхностное натяжение алюминия и его сплавов // *Известия академии наук СССР. Отделение технические науки*. 1956. № 2. С. 35 – 42.
26. Ниженко В.И., Еременко В.Н. О поверхностной активности металлов в жидких металлах // *Порошковая металлургия*. 1964. № 2. С. 11 – 18.
27. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства химических элементов и их соединений. Справочник / Под ред. чл.-кор. АН УССР Г.В. Самсонова. – Киев: Наукова думка, 1964. – 104 с.
28. Сумм Б.Д. Новые корреляции поверхностного натяжения с объемными свойствами жидкости // *Вестник МГУ. Сер. 2. Химия*. 1999. Т. 40. № 6. С. 400 – 405.

Поступила в редакцию 4 декабря 2019 г.
После доработки 19 января 2020 г.
Принята к публикации 21 января 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 1, pp. 34–46.

SURFACE TENSION AND DENSITY OF Fe–Mn MELTS

N.I. Sinitin, O.A. Chikova, V.V. Vyukhin

Ural Federal University named after the first President of Russia
B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

Abstract. The article presents original experimental data on surface tension of the melts $\text{Fe}_{100-x}\text{Mn}_x$ ($x = 4 \dots 13$ wt. %). Surface tension and density of the melt was measured by the method of sessile drop at heating from the liquidus temperature up to 1780 °C and subsequent cooling of the sample in the atmosphere of high-purity helium. Temperature and concentration dependences of surface tension and density of Fe–Mn melts was constructed. Manganese is a surface-active substance in iron melt. The value of surface tension coefficient of Fe–Mn melts decreases while Mn content increases. Experimental data on the surface tension of Fe–Mn melts is consistent with the theoretical dependences (Pavlova-Popiel equation and the Shishkovsky equation). During the study of microheterogeneity of Fe–Mn melts, correlation between the values of kinematic viscosity, surface tension and density was determined. Dependence of the fluidity of Fe–Mn melts on their density in the cooling mode has a linear character which indicates the implementation of the Bachinsky law. Discrepancy of values of the ratio of melt viscosity to the surface tension coefficient was obtained from experimental data and was calculated by the empirical formula. According

to the experimental data on viscosity and surface tension of Fe–Mn melts, the authors have evaluated the entropy change in volume of the melt and change of surface entropy of the melt, respectively. Surface entropy of the melt and entropy in the melt volume decreases in absolute value with increase of Mn content in it. According to the results of the work, it was concluded that there is no destruction of the microheterogeneous structure of $\text{Fe}_{100-x}\text{Mn}_x$ melts ($x = 4 \dots 13$ wt. %) when heated up to 1780 °C.

Keywords: surface tension, density, Fe–Mn melts, microheterogeneity, surface entropy, kinematic viscosity, Bachinsky equation, viscous flow entropy.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-1-34-46

REFERENCES

1. Vlasov V.I., Komolova E.F. *Litaya vysokomargantsevaya stal' G13L. Svoistva i proizvodstvo* [Cast high manganese steel G13L. Properties and production]. Moscow: Mashgiz, 1963, 195 p. (In Russ.).
2. Grässel O., Frommeyer G. Effect of martensitic phase transformation and deformation twinning on mechanical properties of Fe–Mn–Si–Al steels. *Materials Science and Technology*. 1998, vol. 14, no. 12, pp. 1213–1217.

3. Frommeyer G., Brüh U., Neumann P. Supra-ductile and high-strength manganese-TRIP/TWIP steels for high energy absorption purposes. *ISIJ International*. 2003, vol. 43, no. 3, pp. 438–446.
4. Grässel O., Krüger L., Frommeyer G., Meyer L.W. High strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP steels development – properties – application. *International Journal of Plasticity*. 2000, vol. 16, no. 11–12, pp. 1391–1409.
5. Idrissi H., Renard K., Ryelandt L., Schryvers D., Jacques P.J. On the mechanism of twin formation in Fe–Mn–C TWIP steels. *Acta Materialia*. 2010, vol. 58, pp. 2464–2476.
6. Zhuang C., Liu J., Mi Z., Jiang H., Tang D., Wang G. Non-metallic inclusions in TWIP steel. *Steel Research International*. 2014, vol. 85, no. 10, pp. 1432–1439.
7. So K.H., Kim J.S., Chun Y.S., Park K.-T., Lee Y.-K., Lee C.S. Hydrogen delayed fracture properties and internal hydrogen behavior of a Fe–18Mn–1.5Al–0.6C TWIP steel. *ISIJ International*. 2009, vol. 49, no. 12, pp. 1952–1959.
8. Lee J., Hoai L.T., Shin M. Density and surface tension of liquid Fe–Mn alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2011, vol. 42, no. 3, pp. 546–549.
9. Hoai L.T., Lee J. Density of liquid Fe–Mn–C alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2011, vol. 42, no. 5, pp. 925–927.
10. Hoai L.T., Lee J. Effect of surface adsorption of carbon on the surface tension of liquid Fe–Mn–C alloys. *Journal of Materials Science*. 2012, vol. 47, no. 24, pp. 8303–8307.
11. Dubberstein T., Heller H.-P., Klostermann J. etc. Surface tension and density data for Fe–Cr–Mo, Fe–Cr–Ni, and Fe–Cr–Mn–Ni steels. *Journal of Materials Science*. 2015, vol. 50, no. 22, pp. 7227–7237.
12. Adolf Z., Plura J., Parma V. Effect of Carbon on Surface Tension in Fe–Mn–C, Fe–Si–C, Fe–P–C, and Fe–S–C Melts. *Hutnicke Listy*. 1987, vol. 42, no. 8, pp. 537–544.
13. Popel' S.I., Tsarevskii B.V., Dzhemilev N.K. Isotherms of density and surface tension of Fe–Mn melts. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1964, vol. 18, no. 3, pp. 158–160. (In Russ.).
14. Van Tszin-Tan, Karasev R.A., Samarin A.M. Surface tension of Fe–Mn and Fe–S melts. *Izvestiya AN SSSR. Otdelenie tekhnicheskikh nauk. Metallurgiya i toplivo*. 1960, vol. 2, pp. 49–52. (In Russ.).
15. Nakamoto M., Tanaka T. Estimation of activity coefficient of solute in infinite dilute liquid iron based on surface tension of binary liquid Fe alloys. *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*. 2019, vol. 105, no. 3, pp. 53–57.
16. Wang J., Bian M., Ma L. Composition in surface of liquid Fe–Mn and Fe–S systems. *Acta Metallurgica Sinica*. 1986, vol. 22, no. 3, pp. a270–a274.
17. Keene B.J. Review of data for the surface tension of iron and its binary alloys. *International Materials Reviews*. 1988, vol. 33, no. 1, pp. 1–37.
18. Gedgagova M.V., Guketlov Kh.M., Kумыков V.K., Manukyants A.R., Sergeev I.N., Sozaev V.A. High-temperature measurements of surface tension of metals in vacuum. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2007, vol. 71, no. 5, pp. 608–610.
19. Direktor L.B., Zaichenko V.M., Maikov I.L. Improved method of sessile drop for determining the surface tension of liquids. *Teplofizika vysokikh temperatur*. 2010, vol. 48, no. 2, pp. 193–197. (In Russ.).
20. Ostrovskii O.I., Grigoryan V.A., Vishkarev A.F. *Svoistva metallicheskikh rasplavov* [Properties of metallic melts]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 304 p.
21. Chikova O., Sinitsin N., Vyukhin V., Chezganov D. Microheterogeneity and crystallization conditions of Fe–Mn melts. *Journal of Crystal Growth*. 2019, vol. 527, article 125239.
22. Popel' S.I. *Poverkhnostnye yavleniya v rasplavakh* [Surface phenomena in melts]. Moscow: Metallurgiya, 1994, 440 p. (In Russ.).
23. Semenchenko V.K. *Poverkhnostnye yavleniya v metallakh i splavakh* [Surface phenomena in metals and alloys]. Moscow: Gostekhizdat, 1957, 491 p. (In Russ.).
24. Eremenko V.N., Ivanov M.I., Lukashenko G.M., etc. *Fizicheskaya khimiya neorganicheskikh materialov: T. 2* [Physical chemistry of inorganic materials: Vol. 2]. Eremenko V.N. ed. Kiev: Naukova dumka, 1988, 192 p. (In Russ.).
25. Korol'kov A.M. Surface tension of aluminum and its alloys. *Izvestiya akademii nauk SSSR. Tekhnicheskie nauki*. 1956, no. 2, pp. 35–42. (In Russ.).
26. Nizhenko V.I. Eremenko V.N. Surface activity of metals in liquid metals. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1964, no. 2, pp. 11–18. (In Russ.).
27. Fomenko V.S. *Emissionnye svoistva khimicheskikh elementov i ikh soedinenii. Spravochnik* [Emission properties of chemical elements and their compounds]. Samsonov G.V. ed. Kiev: Naukova dumka, 1964, 104 p. (In Russ.).
28. Summ B.D. New correlations of surface tension with volume properties of liquids. *Vestnik Moskovskogo Universiteta Seriya 2 Khimiya*. 1999, vol. 40, no. 6, pp. 400–405. (In Russ.).

Funding. The work was financially supported by RFBR, project number 19-33-90198.

Information about the authors:

N.I. Sinitsin, Junior Researcher, Postgraduate of the Chair of Physics (n.i.sinitsin@urfu.ru)

O.A. Chikova, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of the Chair of Physics

V.V. Vyukhin, Senior Researcher of the Research Center of Physics of Metallic Liquids of the Institute of Materials and Metallurgy

Received December 4, 2019

Revised January 19, 2020

Accepted January 21, 2020