



Оригинальная статья  
УДК 52.334.4:669.35-404  
DOI 10.17073/0368-0797-2022-3-179-187



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В РАСПЛАВАХ Fe – Mn – C

Н. И. Синицин<sup>1</sup>, О. А. Чикова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

<sup>2</sup> Уральский государственный педагогический университет (Россия, 620017, Екатеринбург, пр. Космонавтов, 26)

**Аннотация.** Проведен анализ возможности существования микрогетерогенных состояний в расплавах Fe–Mn–C согласно представлениям химической термодинамики. Под микрогетерогенным состоянием химически неоднородного расплава Fe–Mn–C понималось наличие в нем дисперсных частиц Fe–C, которые взвешены в окружающей среде Mn–C и отделены от нее межфазной поверхностью. Микрогетерогенное состояние в расплавах Fe–Mn–C разрушается в результате нагрева до определенной для каждого состава температуры. В пользу гипотезы о микрогетерогенном состоянии расплавов Fe–Mn–C свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные об их термодинамических и физических свойствах. Выявление аномалий температурных зависимостей физических свойств расплавов Fe–Mn–C позволило определить значения температур перегрева расплава (*Melt Superheating Treatment, MST*) свыше которых приводит к разрушению микрогетерогенности, т. е. структурному переходу «жидкость – жидкость» (*Liquid – liquid structure transition, LLT*) в расплаве. Термин LLT понимается авторами как структурный переход «микрогетерогенный расплав – однородный раствор» и выражается в разрушении микрогетерогенного состояния при нагреве расплава Fe–Mn–C до определенной для каждого состава температуры (*MST*). Авторами ранее проведен анализ влияния LLT в расплавах Fe–Mn–C на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства твердого металла в субмикроразмерах. В данной работе описан метод теоретического определения диапазона температур, где микрогетерогенное состояние расплава Fe–Mn–C термодинамически устойчиво. Проведена оценка термодинамической устойчивости дисперсных частиц Fe–C в среде Mn–C в формализме Гиббса по уравнениям, предложенным Г. Каптаем для регулярного раствора. Сделано предположение, что граница раздела дисперсная частица (Fe–C) и дисперсионная среда (Mn–C) обогащена углеродом. Показана возможность существования в расплаве Fe–Mn–C дисперсных частиц Fe–C, имеющих размеры от 2 до 34 нм, распределенных в дисперсионной среде Mn–C и отделенных от нее межфазной границей с повышенным содержанием углерода. Результат оценки согласуется с данными о размере структурных единиц вязкого течения, полученными ранее в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций.

**Ключевые слова:** Fe–Mn–C, расплавы, структурный переход «жидкость – жидкость», обработка расплава перегревом, микрогетерогенность, термодинамическая устойчивость

**Для цитирования:** Синицин Н.И., Чикова О.А. Термодинамическая устойчивость микрогетерогенных состояний в расплавах Fe–Mn–C // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 3. С. 179–187. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-179-187>

Original article

## THERMODYNAMIC STABILITY OF MICROHETEROGENOUS STATES IN Fe – Mn – C MELTS

N. I. Sinitsin<sup>1</sup>, O. A. Chikova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)

<sup>2</sup> Ural State Pedagogical University (26 Kosmonavtov Ave., Yekaterinburg 620017, Russian Federation)

**Abstract.** The probability of the existence of microheterogeneous states in Fe–Mn–C melts has been analyzed in accordance with the concepts of chemical thermodynamics. The microheterogeneous state of a chemically heterogeneous Fe–Mn–C melt was understood as the presence of dispersed Fe–C particles in it. These are suspended in the Mn–C medium and separated from it by an interface. The microheterogeneous state in Fe–Mn–C melts is destroyed as a result of heating to a temperature specific for each composition. The hypothesis of the microheterogeneous state of Fe–Mn–C melts is supported by a wide range of numerous experimental data on their thermodynamic and physical properties. The identification of anomalies in temperature dependences of physical properties of Fe–Mn–C melts has allowed for temperature values above which the melt superheating treatment (*MST*) causes destruction of microheterogeneity to be determined, i.e., liquid – liquid structure transition (*LLT*) in the melt. *LLT* is understood by the authors as a structural transition “microheterogeneous melt – homogeneous solution”. This is expressed as the destruction of the microheterogeneous state when the Fe–Mn–C melt is heated to a temperature specific for each composition (*MST*). The authors have previously analyzed the effect of *LLT* in Fe–Mn–C melts on the microstructure, crystal structure and mechanical properties of solid metal in submicrovolumes. This paper describes a method of theoretical determination of the temperature range where the microheterogeneous state of the Fe–Mn–C melt is thermodynamically stable.

The thermodynamic stability of dispersed Fe–C particles in the Mn–C medium has been estimated according to the equations proposed by G. Kaptay for a regular solution. It was assumed that the interface between the dispersed particle (Fe–C) and the dispersion medium (Mn–C) is enriched with carbon. The paper demonstrates the possibility of existence in the Fe–Mn–C melt of dispersed Fe–C particles with sizes from 2 to 34 nm, distributed in the Mn–C dispersion medium and separated from it by an interface with increased carbon content. The estimated result is consistent with the data on the size of structural units of a viscous flow, obtained earlier within the framework of the theory of absolute reaction rates.

**Keywords:** Fe–Mn–C, melts, liquid – liquid structure transition, melt superheating treatment, microheterogeneity, thermodynamic stability

**For citation:** Sinitsin N.I., Chikova O.A. Thermodynamic stability of microheterogeneous states in Fe–Mn–C melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 3, pp. 179–187. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-179-187>

## ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Fe–Mn–C нашли широкое применение в промышленности в качестве конструкционных материалов с высокой прочностью. Однако практически все исследования, направленные на повышение прочностных свойств сплавов Fe–Mn–C, сводятся к температурному воздействию на закристаллизованный металл. Актуальной задачей является изучение структурного состояния расплавов Fe–Mn–C для их подготовки к литью и кристаллизации с целью обеспечения стабильно высокого уровня прочностных свойств готовых изделий. Ключевым фактором для внедрения этого способа подготовки расплава является информация о структурных переходах в надликвидусной части (область «жидкость») диаграммы состояния системы Fe–Mn–C [1].

Представления физической химии о структурном переходе «жидкость – жидкость» (*Liquid – liquid structure transition*, LLT) в многокомпонентных расплавах согласуются с концепцией микрогетерогенного состояния, сформулированной и развиваемой П.С. Попелем. Под микрогетерогенным состоянием химически неоднородного расплава понимается наличие в нем дисперсных частиц, обогащенных одним из компонентов, которые взвешены в окружающей среде иного состава и отделены от нее межфазной поверхностью [2]. Микрогетерогенное состояние разрушается в результате энергетического воздействия на расплав, например, нагрева до определенной для каждого состава температуры. После необратимого разрушения микрогетерогенного состояния расплав переходит в состояние истинного раствора, изменяются условия его кристаллизации, что отражается в микроструктуре, кристаллическом строении и механических свойствах закристаллизованного металла. Концепция микрогетерогенного состояния жидких многокомпонентных сплавов экспериментально обоснована. Попелем П.С., Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M. методом малоуглового рассеяния нейтронов в расплавах эвтектик Pb–Sn, Al–Si обнаружены области, обогащенные одним из элементов, отделенные от остальной части жидкого сплава переходным слоем. Идентифицированы два семейства частиц: малые частицы размером 10 – 40 Å и крупные частицы с размером до 90 Å. При повышении температуры частицы растворяются и рекомбинируют в более мелкие [3]. Применение структурно-

го перехода «жидкость – жидкость» (LLT) в качестве стратегии создания материалов с заранее заданными свойствами доказало свою практичность и эффективность. Обнаружено, что с помощью LLT можно не только контролировать частоту зародышеобразования кристаллов, но и управлять структурой кристаллитов, которая определяет механические и термические свойства материала [4, 5].

Концепция микрогетерогенности жидких многокомпонентных сплавов также согласуется с представлениями о способе температурной обработки расплава (*Melt Superheating Treatment*, MST) как методе повышения механических свойств отливок. Подробно исследовано влияние MST расплава Fe – 12 % (по массе) Mn – 1 % (по массе) C на микроструктуру слитка. Установлено, что MST данного расплава при последующем охлаждении и кристаллизации приводит к увеличению зерен аустенита (твердого раствора углерода в железе) и уменьшению количества выпадающих карбидов, что объясняется снижением количества центров кристаллизации при повышении температуры [6].

Ранее авторами обнаружены аномалии температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления расплавов Fe – (5,0 ÷ 25,0) % (по массе) Mn – (0,4 ÷ 2,2) % (по массе) C, которые интерпретируются как свидетельства необратимого разрушения микрогетерогенности. Определены значения температур  $T^*$ , при нагреве до которых происходит разрушение микрогетерогенного состояния расплава Fe–Mn–C определенного химического состава [7, 8].

Данная работа посвящена теоретическому обоснованию возможности существования термодинамически устойчивых микрогетерогенных состояний в расплавах Fe–Mn–C при температурах, близких к ликвидусу в рамках представлений химической термодинамики. Выявление аномалий температурных зависимостей физических свойств расплавов позволило определить значения температур, перегрев расплава (MST) свыше которых приводит к разрушению микрогетерогенности, т. е. LLT в расплаве. Проведен анализ влияния LLT в расплаве Fe–Mn–C на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства твердого металла в субмикрообъемах. Теоретическое определение диапазона температур, где микрогетерогенное состояние расплава Fe–Mn–C термодинамически устойчиво, является задачей данной работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТИ РАСПЛАВОВ Fe–Mn–C

В пользу гипотезы о возможности микрогетерогенных состояний в расплавах Fe–Mn–C свидетельствуют данные диаграммы состояния и результаты измерения термодинамических свойств. Диаграмма состояния системы Fe–Mn–C, в том числе изотермические и политермические разрезы, подробно изучена [9–11]. По экспериментальным данным термодинамических свойств расплавов Fe–Mn, Fe–C, Mn–C о распределении Mn и между жидкими ферритом и аустенитом расчетным путем построены изотермические разрезы диаграммы состояния Fe–Mn–C при температурах 1760 и 1750 К [9]. На политермических разрезах диаграммы состояния системы Fe–Mn–C обнаружены области с  $\varepsilon$ -фазой: четырехфазная эвтектически-перитектическая  $\gamma + L + \text{Ц} + \varepsilon$  при 1430 К и эвтектоидно-перитектоидная  $\alpha + \gamma + \text{Ц} + \varepsilon$  при 840 К [10]. Расчетным путем показана возможность существования в системе карбида марганца  $\text{Mn}_7\text{C}_3$ . Установлена слабая зависимость химического состава карбидных фаз (цементита и  $\varepsilon$ -фазы) от температуры. С учетом этого в цементите содержится ~30 % Mn и 25 % C, а в  $\varepsilon$ -фазе – ~37,5 % Mn и 30 % C. Показано, что коэффициент распределения марганца между расплавом и аустенитом ( $K_{\text{Mn}}^{L-\gamma} = 1,32$ ) и между расплавом и ферритом ( $K_{\text{Mn}}^{L-\alpha} = 1,36$ ) в температурном интервале 1470 – 1500 °C слабо зависит от температуры [9].

По результатам анализа полученных расчетным путем изотермических [9] и политермических [10] разрезов диаграммы состояния Fe–Mn–C можно судить о структурообразовании в марганцовистых и высокомарганцовистых сталях. В процессе охлаждения в структуре высокомарганцовистых сталей образуется особая составляющая из смеси аустенита и карбидов пластинчатой морфологии. Показано, что при очень медленном охлаждении в некоторых изолированных областях образуются густые скопления карбидных пластин, что напоминает перлитную структуру. На краях этих областей, граничащих с непревращенным аустенитом, происходит переход к тонкопластинчатому перлиту [11]. Исследование закономерностей формирования микроструктуры сплавов Fe–Mn–C и морфологии аустенитных дендритов показало, что введение углерода в расплав Fe–Mn приводит к увеличению поперечного размера первичных ветвей дендритов и меняет размеры вторичных ветвей за счет повышения межфазной энергии на фронте кристаллизации [12]. Можно полагать, что разрушение микрогетерогенного состояния при последующем охлаждении и кристаллизации будет приводить к снижению межфазной энергии на фронте кристаллизации вследствие разрушения дисперсных частиц и перехода расплава в состояние истинного раствора, что в конечном итоге существенно изменит микроструктуру и кристаллическое строение слитка.

В пользу гипотезы о возможности микрогетерогенного состояния расплавов Fe–Mn–C свидетельствует значительное отклонение системы от идеальности: энтальпия жидкого сплава Fe–Mn–C отрицательна и снижается с увеличением содержания Mn и C [13]. Оценка термодинамических свойств расплавов Fe–C и Fe–Mn показала наличие сильного межчастичного взаимодействия, которое приводит к ближнему упорядочению [14, 15]. Расплавы Fe–Mn имеют отрицательную энтальпию смешения, что подтверждает сильное межчастичное взаимодействие [16]. Расплавы Mn–C также характеризуются отрицательной энтальпией смешения [15]. В процессе кристаллизации по границам зерен аустенита наряду с цементитом  $\text{Fe}_3\text{C}$  выпадает соединение  $\text{Mn}_3\text{C}$  [17]. Углерод хорошо (до ~17 % (ат.)) растворяется в жидком железе [18]. В расплавах Fe–Mn–C растворимость углерода увеличивается с ростом содержания марганца [19], на основании чего можно полагать, что в расплавах Fe–Mn–C весь углерод будет либо растворен в железе, либо связан соединениями с марганцем.

В пользу гипотезы о возможности микрогетерогенных состояний в расплавах Fe–Mn–C свидетельствуют опытные данные об их физических свойствах. Аномалии температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления расплавов Fe – (5,0 ÷ 25,0) % (по массе) Mn – (0,4 ÷ 2,2) % C, наблюдаемые при определенных для каждого состава температурах  $T^*$ , также интерпретируются авторами как косвенные свидетельства разрушения микрогетерогенности расплавов Fe–Mn–C при нагреве до  $T^*$  [7, 8].

Впервые гипотезу о коллоидной микрогетерогенности (микрогетерогенности) расплавов Fe–C на основании данных седиментационного эксперимента высказали А.А. Вертман и А.М. Самарин. Проведенные А.А. Вертманом, А.М. Самариным и А.М. Якобсоном опыты по центрифугированию жидкого чугуна показали, что радиус группировок атомов углерода близок к 10 нм [20]. В работах А.А. Вертмана и А.М. Самарина коллоидная микрогетерогенность (микрогетерогенность) расплава связывается с присутствием неравновесной дисперсной фазы, постепенно растворяющейся в дисперсионной среде [21]. Такая динамическая (флуктуационная) микрогетерогенность обладает наследственной структурой ближнего порядка твердых эвтектических фаз, ее время жизни соизмеримо со временем релаксации в расположении атомов. Коллоидная микрогетерогенность, согласно представлениям А.А. Вертмана и А.М. Самарина, реализуется лишь в предельном случае растворов с сильным ковалентным взаимодействием атомов одного из компонентов, в других эвтектических системах микрогетерогенность носит флуктуационную природу. Исследование микрогетерогенного (коллоидного) состояния жидких чугунов привело А.А. Вертмана и А.М. Самарина к выводу о неравновесности такого состояния, что

объясняло ветвление температурных зависимостей их физических свойств, полученных в режимах нагрева и последующего охлаждения расплава [22]. Расплав железо – углерод также рассматривался и как неравновесная система с особой временной коллоидной неоднородностью, в которой весь углерод находится в виде дисперсных частиц графита [23]. В дальнейшем представлении о микрогетерогенном состоянии расплавов железо – углерод развивались как о временном, неравновесном состоянии, постепенно переходящем в равновесное состояние истинного раствора. Залкин В.М. понимал эвтектические расплавы Fe–C в жидком состоянии как термодинамически устойчивое двухфазное состояние (микроэмульсию), обусловленное замедленным растворением одного из компонентов, и постепенно переходящее в состояние истинного (гомогенного) раствора, т. е. расплавы Fe–C понимались как лиофильные двухфазные системы [24]. Переход из состояния микроэмульсии при этом носит обратимый характер: при охлаждении однородного раствора первоначальная микрогетерогенность восстанавливается. Существование устойчивой двухфазной области вызвало возражения А.А. Вертмана в связи с нарушением правила фаз в эвтектической точке [21]. Однако на несостоятельность этого утверждения указывал еще Я.И. Френкель [25]. В случае, если происходит диспергирование одной из фаз до коллоидного масштаба, появляется дополнительная степень свободы – давление внутри дисперсных частиц или их радиус [26]. Касательно строения расплава системы железо – углерод, В.М. Залкиным предполагается ограниченная растворимость углерода в жидком железе, не превышающая 6,5 – 8,5 % (ат.) [24]. При более высокой концентрации углерода в расплаве самопроизвольно образуются обогащенные углеродом упорядоченные группировки разнородных атомов, близкие по строению к цементиту и являющиеся отдельными фазами. Образование дисперсных частиц цементита в жидких сплавах в этом интервале температур происходит при плавлении сплавов как с цементитом, так и с графитом в исходной структуре, а также при растворении графита в жидком железе. Увеличение содержания углерода в расплаве до более, чем 12,4 – 14,2 % (ат.), приводит к появлению субмикрогруппировок атомов углерода, упорядоченных по типу графита [23]. Попелем П.С. была сформулирована гипотеза о метастабильности микрогетерогенного состояния расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой. Вопрос метастабильности микрогетерогенного состояния вызвал горячую дискуссию между В.М. Залкиным, который отвергал идею о метастабильности микрогетерогенных состояний, и П.С. Попелем на страницах научных журналов [27 – 30]. Для обоснования данной гипотезы П.С. Попель проанализировал устойчивость дисперсной частицы в окружающем расплаве в рамках градиентного приближения термодинамики

неоднородных систем [31]. В данной статье приведен результат оценки термодинамической стабильности микрогетерогенных состояний в расплавах Fe–Mn–C, т. е. оценивалась принципиальная возможность таких состояний в данных расплавах и определялся соответствующий интервал температур и составов. Авторами проведен расчет для различных моделей микрогетерогенного расплава Fe–Mn–C: частицы Mn–C в среде Fe–C, частицы Fe–C в среде Mn–C. В обоих случаях предполагалось, что граница «частица – среда» представлена насыщенным раствором углерода в железе. В результате расчета возможность термодинамически устойчивых микрогетерогенных состояний в расплавах Fe–Mn–C была показана только для случая, когда дисперсные частицы (Fe–C) находились в дисперсионной среде (Mn–C), граница «частица – среда» представлена насыщенным раствором углерода в железе.

### РЕЗУЛЬТАТ ОЦЕНКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В РАСПЛАВАХ Fe – Mn – C

Рассмотрим расплав Fe–Mn–C как микрогетерогенную систему. Обозначим количество (моль) железа, марганца и углерода как  $n_{Fe}$ ,  $n_{Mn}$ ,  $n_C$  и примем  $n_{Fe} > n_{Mn} > n_C$ . Будем считать жидкие Fe и Mn взаимно нерастворимыми фазами при фиксированной температуре  $T$  и фиксированном стандартном давлении  $p_0 = 1$  бар. Пусть углерод имеет ограниченную растворимость как в жидком железе, так и в жидком марганце. Энергия взаимообмена ( $\Omega$ , Дж/моль) между разнородными атомами железа, углерода и марганца положительна, что существенно в модели регулярного раствора. Предположим, в среде расплава Mn–C находятся дисперсные частицы Fe–C. Запишем условие объемного равновесия для углерода в такой гетерогенной системе в виде

$$G_C^\circ + RT \ln(X_{C(Fe, b)}) + \Omega_{Fe-C} (1 - X_{C(Fe, b)})^2 = G_C^\circ + T \ln(X_{C(Mn, b)}) + \Omega_{Mn-C} (1 - X_{C(Mn, b)})^2, \quad (1)$$

где  $G_C$  (Дж/моль) – стандартная энергия Гиббса чистого углерода;  $X_{C(Fe, b)}$  (безразмерная) – объемная мольная доля углерода в растворе Fe–C;  $X_{C(Mn, b)}$  (безразмерная) – объемная мольная доля углерода в растворе Mn–C.

В общем случае уравнение (1) решается численно относительно  $X_{C(Fe, b)}$  в зависимости от  $X_{C(Mn, b)}$  при фиксированном значении  $T$  и с учетом параметров модели – энергии взаимообмена  $\Omega_{Fe-C}$  и  $\Omega_{Mn-C}$ . Если углерод образует разбавленные растворы как в железе, так и в марганце, то решение уравнения (1) может быть записано приблизительно как

$$X_{C(Fe, b)} \cong KX_{C(Mn, b)}, \quad (2)$$

где  $K$  – коэффициент распределения углерода между средой Mn – C и дисперсными частицами Fe – C:

$$K \equiv \exp\left(\frac{\Omega_{Mn-C} - \Omega_{Fe-C}}{RT}\right). \quad (3)$$

Примем, что жидкие железо и марганец взаимно не растворимы, свободная поверхностная энергия на границе расплавов ( $\sigma_{Fe/Mn}$ ) будет намного больше, чем свободная поверхностная энергия на границе углерода и марганца ( $\sigma_{C/Mn}$ ) и чистыми углеродом и железом ( $\sigma_{C/Fe}$ ), т. е. выполняется следующее соотношение:  $\sigma_{Fe/Mn} \gg \sigma_{C/Mn}, \sigma_{C/Fe}$ . Следовательно, углерод будет поверхностно-активным компонентом на границе дисперсная частица (Fe–C) и дисперсионная среда (Mn–C). Предположим, что граница раздела дисперсная частица (Fe–C) и дисперсионная среда (Mn–C) будет обогащена углеродом. Мольную долю углерода в дисперсионной среде  $X_{C(Mn, b)}$  найдем по формуле [32]

$$X_{C(Mn, b)} \cong \frac{n_C - \frac{3,24}{r} n_{Fe} \frac{V_{m, Fe}^\circ}{\omega_{Fe-C}}}{n_{Mn} + Kn_{Fe}}, \quad (4)$$

где  $n_i$  – количество молей  $i$ -го компонента;  $V_{m, Fe}^\circ$  – молярный объем железа;  $\omega_{Fe-C}$  – площадь молярной поверхности переходного слоя «частица – среда».

При диспергировании частиц их радиус  $r$  уменьшается, при этом согласно уравнению (4)  $X_{C(Mn, b)}$  также уменьшается. Однако мольная доля  $X_{C(Mn, b)}$  не может быть отрицательной величиной. Следовательно, минимальный размер частицы, при котором  $X_{C(Mn, b)} = 0$ , может быть получен из уравнения (4)

$$r_{\min} = 3,24 \frac{n_{Fe} V_{m, Fe}^\circ}{n_C \omega_{Fe-C}}. \quad (5)$$

Энергия Гиббса дисперсной системы рассчитывается по следующим формулам [32]:

$$G_{em} = n_{Fe} \left(1 + \frac{X_{C(Fe, b)}}{1 - X_{C(Fe, b)}}\right) G_{m, b, Fe-C} + n_{Mn} \left(1 + \frac{X_{C(Mn, b)}}{1 - X_{C(Mn, b)}}\right) G_{m, b, Mn-C} + 4\pi r^2 N \sigma; \quad (6a)$$

$$G_{m, b, Fe-C} = RT \left[ X_{C(Fe, b)} \ln(X_{C(Fe, b)}) + (1 - X_{C(Fe, b)}) \ln(1 - X_{C(Fe, b)}) \right] + \Omega_{Fe-C} X_{C(Fe, b)} (1 - X_{C(Fe, b)}); \quad (6б)$$

$$G_{m, b, Mn-C} = RT \left[ X_{C(Mn, b)} \ln(X_{C(Mn, b)}) + (1 - X_{C(Mn, b)}) \ln(1 - X_{C(Mn, b)}) \right] + \Omega_{Mn-C} X_{C(Mn, b)} (1 - X_{C(Mn, b)}); \quad (6в)$$

$$\sigma = \sigma_{Fe-C}^\circ - \frac{RT}{\omega_{Fe-C}} \ln(X_{C(Fe, b)}) - \frac{\Omega_{Fe-C}}{\omega_{Fe-C}} = \sigma_{Fe-C}^\circ - \frac{RT}{\omega_{Fe-C}} \ln(X_{C(Mn, b)}) - \frac{\Omega_{Mn-C}}{\omega_{Fe-C}}, \quad (6г)$$

где  $G_{em}$  – энергия Гиббса дисперсной системы;  $G_{m, b, Fe-C}$  – вклад в энергию Гиббса дисперсной системы  $G_{em}$  дисперсных частиц;  $G_{m, b, Mn-C}$  – вклад в энергию Гиббса дисперсной системы  $G_{em}$  дисперсионной среды;  $\sigma$  – избыточная свободная энергия переходного слоя на границе дисперсной частицы и среды.

Общее количество дисперсных частиц в единице объема  $N$  находится по формуле

$$N \cong \frac{3n_{Fe} V_{m, Fe}^\circ}{4\pi r^3} \left(1 + \frac{X_{C(Fe, b)}}{1 - X_{C(Fe, b)}}\right). \quad (7)$$

Определим энергию Гиббса дисперсной системы с размером частиц  $r \gg r_{\min}$  (расчет по формуле (5)), которая состоит из трех макроскопических фаз (фаза с высоким содержанием марганца, фаза с высоким содержанием железа и фаза с высоким содержанием углерода с пренебрежимо малой площадью поверхности раздела между ними):

$$G_{noem} = n_{Fe} \left[1 + \frac{X_{C(Fe, b, eq)}}{1 - X_{C(Fe, b, eq)}} \left(1 - \frac{n_{C(C-Mn-Fe)}}{n_{Fe}}\right)\right] \times \times G_{m, b, Fe-C, eq} + n_{Mn} \left[1 + \frac{X_{C(Mn, b, eq)}}{1 - X_{C(Mn, b, eq)}}\right] \times \times \left(1 - \frac{n_{C(C-Mn-Fe)}}{n_{Mn}}\right) G_{m, b, Mn-C, eq} + n_{C-Mn-Fe} G_{m, b}, \quad (8)$$

где  $X_{i(j, b, eq)}$  – мольная доля вещества  $i$  в насыщенном растворе в веществе  $j$ ;  $G_{m, b, Fe-C, eq}$  (Дж/моль) – молярная энергия Гиббса насыщенного раствора Fe–C, рассчитанная путем подстановки  $X_{C(Fe, b, eq)}$  в уравнение (6б) для  $G_{m, b, Fe-C}$  вместо  $X_{C(Fe, b)}$ ;  $G_{m, b, Mn-C}$  (Дж/моль) – молярная энергия Гиббса насыщенного раствора Mn–C, рассчитанная путем подстановки  $X_{C(Mn, b, eq)}$  в уравнение (6в) для  $G_{m, b, Mn-C}$  вместо  $X_{C(Mn, b)}$ ;  $G_{m, b}$  – молярная энергия Гиббса для насыщенной углеродом области;  $n_{Fe}$  и  $n_{Mn}$  – количество молей железа и марганца соответственно.

В обогащенных углеродом областях дисперсной системы (переходном слое между дисперсной частицей и дисперсионной средой) рассчитаны следующие величины:

– количество молей углерода

$$n_{C(C - Mn - Fe)} = n_C - n_{Fe} \frac{X_{C(Fe, b, eq)}}{1 - X_{C(Fe, b, eq)}} - n_{Mn} \frac{X_{C(Mn, b, eq)}}{1 - X_{C(Mn, b, eq)}}; \quad (9)$$

– общее количество молей

$$n_{C - Mn - Fe} = n_{C(C - Mn - Fe)} \times \left( 1 + \frac{X_{C(Fe, b, eq)}}{1 - X_{C(Fe, b, eq)}} + \frac{X_{C(Mn, b, eq)}}{1 - X_{C(Mn, b, eq)}} \right); \quad (10)$$

– мольные доли углерода, марганца и железа

$$X_{C(C)} = \frac{1}{1 + \frac{X_{C(Fe, b, eq)}}{1 - X_{C(Fe, b, eq)}} + \frac{X_{C(Mn, b, eq)}}{1 - X_{C(Mn, b, eq)}}},$$

$$X_{Mn(C)} = \frac{\frac{X_{C(Mn, b, eq)}}{1 - X_{C(Mn, b, eq)}}}{1 + \frac{X_{C(Fe, b, eq)}}{1 - X_{C(Fe, b, eq)}} + \frac{X_{C(Mn, b, eq)}}{1 - X_{C(Mn, b, eq)}}}, \quad (11)$$

$$X_{Fe(C)} = \frac{\frac{X_{C(Fe, b, eq)}}{1 - X_{C(Fe, b, eq)}}}{1 + \frac{X_{C(Fe, b, eq)}}{1 - X_{C(Fe, b, eq)}} + \frac{X_{C(Mn, b, eq)}}{1 - X_{C(Mn, b, eq)}}};$$

– молярную энергию Гиббса

$$G_{m, b} = RT \left[ X_{C(C)} \ln(X_{C(C)}) + X_{Mn(C)} \ln(X_{Mn(C)}) + X_{Fe(C)} \ln(X_{Fe(C)}) \right] + X_{C(C)} X_{Fe(C)} \Omega_{Fe - C} + X_{C(C)} X_{Mn(C)} \Omega_{Mn - C}.$$

Значения параметров  $n_{Fe} = 9$ ,  $n_{Mn} = 0,95$ ,  $n_C = 0,04$ ,  $V_{m, Fe}^\circ = 7,92 \cdot 10^{-6}$ ,  $V_{m, C}^\circ = 5,2 \cdot 10^{-6}$ ,  $T = 1900$  К,  $\Omega_{Fe - C} = 90\,000$  Дж/моль,  $\Omega_{Mn - C} = 65\,000$  Дж/моль определены согласно данным авторов [33]. Зависимость избыточной свободной энергии переходного слоя на границе дисперсной частицы и среды от радиуса дисперсной частицы  $\sigma(r)$  для расплава Fe – 10 % Mn – 0,9 % C, рассчитанная по формуле (6z) при  $T = 1900$  К, представлена на рис. 1. Обращает внимание, что при  $r > 7 \cdot 10^{-9}$  м избыточная свободная энергия переходного слоя на границе дисперсной частицы и среды  $\sigma < 0$ , что согласно [32] является условием самопроизвольного диспергирования системы, т. е. дисперсные частицы с радиусом  $r > 7 \cdot 10^{-9}$  м термодинамически неустойчивы.

Зависимость свободной энергии Гиббса дисперсной системы от радиуса дисперсной частицы  $G(r)$  для

расплава Fe – 10 % Mn – 0,9 % C, рассчитанная при  $T = 1900$  К по формуле (8) с учетом переходного слоя на границе дисперсной частицы и среды и без учета наличия переходного слоя представлена на рис. 2.

Свободная энергия Гиббса дисперсной системы  $G(r)$ , рассчитанная с учетом переходного слоя на границе дисперсной частицы и среды (насыщенный раствор углерода в железе), оказалась меньше энергии Гиббса дисперсной системы  $G(r)$ , рассчитанной без учета переходного слоя, если радиус дисперсной частицы

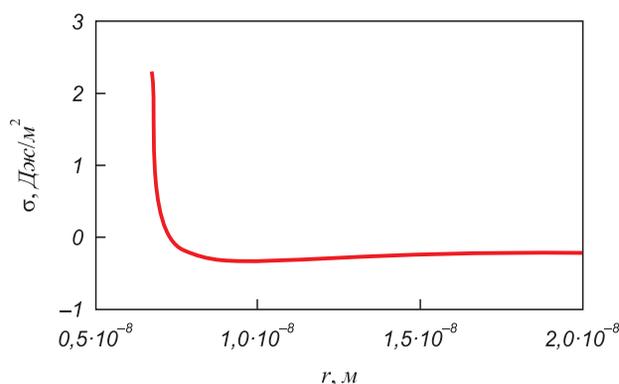


Рис. 1. Зависимость избыточной свободной энергии переходного слоя на границе дисперсной частицы и среды от радиуса дисперсной частицы  $\sigma(r)$  для расплава Fe – 10 % Mn – 0,9 % C при  $T = 1900$  К

Fig. 1. Dependence of excess free energy of transition layer at the boundary of dispersed particle and the medium on radius of the dispersed particle  $\sigma(r)$  for Fe – 10 % Mn – 0.9 % C melt at  $T = 1900$  K

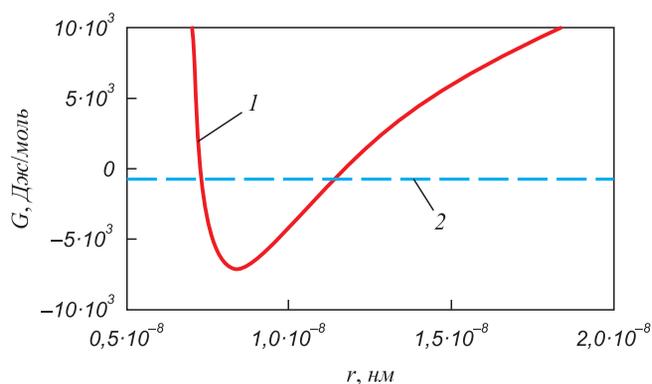


Рис. 2. Зависимость свободной энергии Гиббса дисперсной системы от радиуса дисперсной частицы  $G(r)$  для расплава Fe – 10 % Mn – 0,9 % C, рассчитанная при  $T = 1900$  К с учетом переходного слоя на границе дисперсной частицы и среды (1) и без учета наличия переходного слоя (2)

Fig. 2. Dependences of Gibbs free energy of dispersed system on radius of the dispersed particle  $G(r)$  for Fe – 10 % Mn – 0.9 % C melt calculated at  $T = 1900$  K, taking into account transition layer at the boundary of the dispersed particle and the medium (1) and without taking into account the presence of transition layer (2)

$(7,1 - 13,6) \cdot 10^{-9}$  м (рис. 2). Таким образом, расплав Fe–10% Mn–0,9% C при  $T = 1900$  К может быть представлен как дисперсная система, состоящая из дисперсных частиц (Fe–C) размером  $(7,1 - 13,6) \cdot 10^{-9}$  м и дисперсионной среды (Mn–C), где граница «частица – среда» представлена насыщенным раствором углерода в железе. Критический радиус дисперсной частицы равен  $6,7 \cdot 10^{-9}$  м.

Ранее при изучении температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления расплавов Fe–(5,0 ÷ 25,0)% Mn–(0,4 ÷ 2,2)% C были обнаружены косвенные свидетельства их микрогетерогенности при температурах, близких к ликвидусу [7, 8]. Анализ температурных зависимостей кинематической вязкости в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакции позволил оценить размер структурных единиц вязкого течения микрогетерогенных расплавов Fe–Mn–C как 34–5 нм [7], что согласуется с оценкой размеров термодинамически устойчивой дисперсной частицы в данной работе.

## Выводы

Проведена оценка термодинамической устойчивости микрогетерогенных состояний в расплавах Fe–Mn–C при температурах, близких к ликвидусу. Расплавы Fe–Mn–C рассматривали как микрогетерогенную систему, т. е. предполагали существование дисперсных частиц (Fe–C) в дисперсионной среде (Mn–C), где граница «частица – среда» представлена насыщенным раствором углерода в железе. Показано наличие термодинамической возможности существования дисперсных частиц (Fe–C) в дисперсионной среде (Mn–C), где граница «частица – среда» представлена насыщенным раствором углерода в железе при  $T = 1900$  К. Значения размеров термодинамически устойчивой дисперсной частицы согласуются с данными оценки размера структурной единицы вязкого течения из анализа температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов Fe–Mn–C в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

## REFERENCES

1. Чикова О.А. О структурных переходах в сложнoleгированных расплавах // Известия вузов. Черная металлургия. 2020. Т. 63. № 3–4. С. 261–270. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-261-270>
2. Попель П.С. Метастабильная микрогетерогенность расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой и ее влияние на структуру сплава после затвердевания // Расплавы. 2005. № 1. С. 22–48.
3. Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Kramer M.J., Besser M., Morris J.R., Dahlborg U. Superheat-dependent microstructure of molten Al–Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering // Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 550. P. 9–22. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.086>
4. He Y., Li J.-Sh., Wang J., Beaugnon E. Liquid–liquid structure transition in metallic melt and its impact on solidification: A review // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2020. Vol. 30. No. 9. P. 2293–2310. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65380-8](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65380-8)
5. Kurita R., Tanaka H. Drastic enhancement of crystal nucleation in a molecular liquid by its liquid–liquid transition // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2019. Vol. 116. No. 50. P. 24949–24955. <http://doi.org/10.1073/pnas.1909660116>
6. Sabzi M., Far S.M., Dezfuli S.M. Effect of melting temperature on micro structural evolutions, behavior and corrosion morphology of Hadfield austenitic manganese steel in the casting process // International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. 2018. Vol. 25. No. 12. P. 1431–1438. <http://doi.org/10.1007/s12613-018-1697-1>
7. Chikova O.A., Sinitsin N.I., V'yukhin V.V. Viscosity of Fe–Mn–C Melts // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2021. Vol. 95. No. 2. pp. 244–249. <http://doi.org/10.1134/S0036024421020084>
8. Sinitsin N.I., Chikova O.A., V'yukhin V.V. Resistivity of Fe–Mn–C Melts // Inorganic Materials. 2021. Vol. 57. No. 1. P. 86–93. <http://doi.org/10.1134/S002016852101012X>
9. Sil'man G.I. Phase diagram of alloys of the Fe–C–Mn system and some structural effects in this system. Part 2. Calculation and construction of isothermal sections of the diagram // Metal Science and Heat Treatment. 2005. Vol. 47. No. 3–4. P. 123–130. <http://doi.org/10.1007/s11041-005-0040-4>
10. Sil'man G.I. Phase diagram of the Fe–C–Mn system and some structural effects in this system: Part 3. Polythermal sections and projections of the diagram // Metal Science and Heat Treatment. 2005. Vol. 47. No. 9–10. P. 397–401. <http://doi.org/10.1007/s11041-006-0001-6>
1. Chikova O.A. Structural transitions in complexly alloyed melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 3–4, pp. 261–270. (In Russ.). <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-261-270>
2. Popel P.S. Metastable microheterogeneity of melts in systems with eutectic and monotectic and its effect on the alloy structure after solidification. *Raspavy*. 2005, no. 1, pp. 22–48. (In Russ.).
3. Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Kramer M.J., Besser M., Morris J.R., Dahlborg U. Superheat-dependent microstructure of molten Al–Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, vol. 550, pp. 9–22. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.086>
4. He Y., Li J.-Sh., Wang J., Beaugnon E. Liquid–liquid structure transition in metallic melt and its impact on solidification: A review. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2020, vol. 30, no. 9, pp. 2293–2310. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65380-8](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65380-8)
5. Kurita R., Tanaka H. Drastic enhancement of crystal nucleation in a molecular liquid by its liquid–liquid transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2019, vol. 116, no. 50, pp. 24949–24955. <http://doi.org/10.1073/pnas.1909660116>
6. Sabzi M., Far S.M., Dezfuli S.M. Effect of melting temperature on microstructure evolutions, behavior and corrosion morphology of Hadfield austenitic manganese steel in the casting process. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2018, vol. 25, no. 12, pp. 1431–1438. <http://doi.org/10.1007/s12613-018-1697-1>
7. Chikova O.A., Sinitsin N.I., V'yukhin V.V. Viscosity of Fe–Mn–C Melts. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2021, vol. 95, no. 2, pp. 244–249. <http://doi.org/10.1134/S0036024421020084>
8. Sinitsin N.I., Chikova O.A., V'yukhin V.V. Resistivity of Fe–Mn–C Melts. *Inorganic Materials*. 2021, vol. 57, no. 1, pp. 86–93. <http://doi.org/10.1134/S002016852101012X>
9. Sil'man G.I. Phase diagram of alloys of the Fe–C–Mn system and some structural effects in this system. Part 2. Calculation and construction of isothermal sections of the diagram. *Metal Science and Heat Treatment*. 2005, vol. 47, no. 3–4, pp. 123–130. <http://doi.org/10.1007/s11041-005-0040-4>
10. Sil'man G.I. Phase diagram of the Fe–C–Mn system and some structural effects in this system: Part 3. Polythermal sections and projections of the diagram. *Metal Science and Heat Treatment*. 2005, vol. 47, no. 9–10, pp. 397–401. <http://doi.org/10.1007/s11041-006-0001-6>

11. Sil'man G.I. Alloys of the Fe-C-Mn system. Part 4. Special features of structure formation in manganese and high-manganese steels // *Metal Science and Heat Treatment*. 2006. Vol. 48. No. 1–2. P. 3–8. <http://doi.org/10.1007/s11041-006-0033-y>
12. Rezende J., Senk D., Hüttenmeister D. Phase-field modeling of the dendrite growth morphology with influence of solid–liquid interface effects // *Steel Research International*. 2015. Vol. 86. No. 1. P. 65–72. <http://doi.org/10.1002/srin.201300398>
13. Miettinen J., Visuri V.-V., Fabritius T. Thermodynamic description of the Fe–Al–Mn–Si–C system for modelling solidification of steels. Oulu, Finland: University of Oulu, 2019. 704 p.
14. Shubhank K., Kang Y.-B. Critical evaluation and thermodynamic optimization of Fe–Cu, Cu–C, Fe–C binary systems and Fe–Cu–C ternary system // *Calphad*. 2014. Vol. 45. P. 127–137. <http://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.12.002>
15. Paek M.-K., Pak J.-J., Kang Y.-B. Phase equilibria and thermodynamics of Mn–C, Mn–Si, Si–C binary systems and Mn–Si–C ternary system by critical evaluation, combined with experiment and thermodynamic modeling // *Calphad*. 2014. Vol. 46. P. 92–102. <http://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.02.007>
16. Witusiewicz V.T., Sommer F., Mittemeijer E.J. Enthalpy of formation and heat capacity of Fe–Mn alloys // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2003. Vol. 34. No. 2. P. 209–223. <http://doi.org/10.1007/s11663-003-0008-y>
17. Kim H., Suh D.-W., Kim N.J. Fe–Al–Mn–C lightweight structural alloys: a review on the microstructures and mechanical properties // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2013. Vol. 14. No. 1. Article 014205. <http://doi.org/10.1088/1468-6996/14/1/014205>
18. Naraghi R., Selleby M., Ågren J. Thermodynamics of stable and metastable structures in Fe–C system // *Calphad*. 2014. Vol. 46. P. 148–158. <http://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.03.004>
19. Chipman J., Alfred R.M., Gott L.W., etc. The solubility of carbon in molten iron, and in iron – silicon and in iron – manganese alloys // *Transactions of American Society of Metallurgists*. 1952. Vol. 44. P. 1215–1231.
20. Вертман А.А., Самарин А.М., Якобсон А.М. О строении жидких эвтектик // *Известия АН СССР. ОТН. Metallurgiya i toplivo*. 1960. № 3. С. 17–21.
21. Вертман А.А. Микрогетерогенность металлических расплавов и проблема регулирования свойств отливок // *Физика и химия обработки материалов*. 1967. № 3. С. 132–141.
22. Вертман А.А., Самарин А.М., Туровский Б.М. Строение жидких сплавов системы железо-углерод // *Известия АН СССР. ОТН. Metallurgiya i toplivo*. 1960. № 6. С. 123–129.
23. Вертман А.А., Самарин А.М. Свойства расплавов железа. Москва: Наука, 1969. 217 с.
24. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. Москва: Metallurgiya, 1987. 152 с.
25. Френкель Я.И. Статистическая физика. Москва: Издательство АН СССР, 1948. 760 с.
26. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. Москва: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.
27. Попель П.С. Метастабильная микрогетерогенность расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой и ее влияние на структуру сплава после затвердевания // *Расплавы*. 2005. № 1. С. 22–48.
28. Залкин В.М. О строении эвтектических расплавов // *Расплавы*. 2008. № 6. С. 95–96.
29. Залкин В.М. О равновесности коллоидного строения расплавов в эвтектических системах // *Журнал физической химии*. 1991. Т. 65. № 8. С. 2295–2298.
30. Попель П.С. По поводу статьи В.М. Залкина «О равновесности коллоидного строения расплавов в эвтектических системах» // *Журнал физической химии*. 1992. Т. 66. № 2. С. 1990–1993.
31. Попель П.С. и др. Необратимые изменения плотности расплавов Al–Si при высоких температурах // *Теплофизика высоких температур*. 1987. Т. 25. № 3. С. 487–491.
11. Sil'man G.I. Alloys of the Fe-C-Mn system. Part 4. Special features of structure formation in manganese and high-manganese steels. *Metal Science and Heat Treatment*. 2006, vol. 48, no. 1–2, pp. 3–8. <http://doi.org/10.1007/s11041-006-0033-y>
12. Rezende J., Senk D., Hüttenmeister D. Phase-field modeling of the dendrite growth morphology with influence of solid–liquid interface effects. *Steel Research International*. 2015, vol. 86, no. 1, pp. 65–72. <http://doi.org/10.1002/srin.201300398>
13. Miettinen J., Visuri V.-V., Fabritius T. *Thermodynamic Description of the Fe–Al–Mn–Si–C System for Modelling Solidification of Steels*. Oulu, Finland: University of Oulu, 2019, 704 p.
14. Shubhank K., Kang Y.-B. Critical evaluation and thermodynamic optimization of Fe–Cu, Cu–C, Fe–C binary systems and Fe–Cu–C ternary system. *Calphad*. 2014, vol. 45, pp. 127–137. <http://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.12.002>
15. Paek M.-K., Pak J.-J., Kang Y.-B. Phase equilibria and thermodynamics of Mn–C, Mn–Si, Si–C binary systems and Mn–Si–C ternary system by critical evaluation, combined with experiment and thermodynamic modeling. *Calphad*. 2014, vol. 46, pp. 92–102. <http://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.02.007>
16. Witusiewicz V.T., Sommer F., Mittemeijer E.J. Enthalpy of formation and heat capacity of Fe–Mn alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2003, vol. 34, no. 2, pp. 209–223. <http://doi.org/10.1007/s11663-003-0008-y>
17. Kim H., Suh D.-W., Kim N.J. Fe–Al–Mn–C lightweight structural alloys: a review on the microstructures and mechanical properties. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2013, vol. 14, no. 1, article 014205. <http://doi.org/10.1088/1468-6996/14/1/014205>
18. Naraghi R., Selleby M., Ågren J. Thermodynamics of stable and metastable structures in Fe–C system. *Calphad*. 2014, vol. 46, pp. 148–158. <http://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.03.004>
19. Chipman J., Alfred R.M., Gott L.W., etc. The solubility of carbon in molten iron, and in iron – silicon and in iron – manganese alloys. *Transactions of American Society of Metallurgists*. 1952, vol. 44, pp. 1215–1231.
20. Vertman A.A., Samarina A.M., Yakobson A.M. On structure of liquid eutectic. *Izvestiya AN SSSR. OTN. Metallurgiya i toplivo*. 1960, no. 3, pp. 17–21. (In Russ.).
21. Vertman A.A. Microheterogeneity of metal melts regulation of castings properties. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1967, no. 3, pp. 132–141. (In Russ.).
22. Vertman A.A., Samarina A.M., Turvskii B.M. Structure of liquid alloys of iron-carbon system. *Izvestiya AN SSSR. OTN. Metallurgiya i toplivo*. 1960, no. 6, pp. 123–129. (In Russ.).
23. Vertman A.A., Samarina A.M. *Properties of Iron Melts*. Moscow: Nauka, 1969, 217 p. (In Russ.).
24. Zalkin V.M. *Nature of Eutectic Alloys and Effect of Contact Melting*. Moscow: Metallurgiya, 1987, 152 p. (In Russ.).
25. Frenkel' Ya.I. *Statistical Physics*. Moscow: Iz-vo AN SSSR, 1948, 760 p. (In Russ.).
26. Morokhov I.D., Trusov L.I., Lapovok V.N. *Physical Phenomena in Ultrafine Media*. Moscow: Energoatomizdat, 1984, 224 p. (In Russ.).
27. Popel' P.S. Metastable microheterogeneity of melts in systems with eutectic and monotectic and its effect on alloy structure after solidification. *Raspilavy*. 2005, no. 1, pp. 22–48. (In Russ.).
28. Zalkin V.M. On structure of eutectic melts. *Raspilavy*. 2008, no. 6, pp. 95–96. (In Russ.).
29. Zalkin V.M. On equilibrium of colloidal structure of melts in eutectic systems. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1991, vol. 65, no. 8, pp. 2295–2298. (In Russ.).
30. Popel' P.S. On the article of V. M. Zalkin “On equilibrium of colloidal structure of melts in eutectic systems”. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1992, vol. 66, no. 2, pp. 1990–1993. (In Russ.).
31. Popel' P.S., etc. Irreversible changes in density of Al–Si melts at high temperatures. *Teplofizika vysokikh temperatur*. 1987, vol. 25, no. 3, pp. 487–491. (In Russ.).

32. Kaptay G. On the negative surface tension of solutions and on spontaneous emulsification // *Langmuir*. 2017. Vol. 33. No. 40. P. 10550–10560. <http://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01968>
33. Алпатов А.В., Падерин С.Н. Модели и расчеты жидких металлических растворов // *Металлы*. 2009. № 5. С. 21–29.
32. Kaptay G. On the negative surface tension of solutions and on spontaneous emulsification. *Langmuir*. 2017, vol. 33, no. 40, pp. 10550–10560. <http://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01968>
33. Alpatov A.V., Paderin S.N. Models and calculations of liquid metallic solutions. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2009, vol. 2009, no. 5, pp. 386–393. <http://doi.org/10.1134/S0036029509050048>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Николай Иванович Синицин**, младший научный сотрудник, аспирант кафедры физики, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина  
**ORCID:** 0000-0002-6264-6523  
**E-mail:** n.i.sinitsin@urfu.ru

**Ольга Анатольевна Чикова**, д.ф.-м.н., профессор кафедры физики, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина; главный научный сотрудник, Уральский государственный педагогический университет  
**E-mail:** chik63@mail.ru

**Nikolai I. Sinitsin**, Junior Researcher, Postgraduate of the Chair of Physics, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin  
**ORCID:** 0000-0002-6264-6523  
**E-mail:** n.i.sinitsin@urfu.ru

**Ol'ga A. Chikova**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof. of the Chair of Physics, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; Chief Researcher, Ural State Pedagogical University  
**E-mail:** chik63@mail.ru

Поступила в редакцию 02.08.2021  
После доработки 14.09.2021  
Принята к публикации 25.12.2021

Received 02.08.2021  
Revised 14.09.2021  
Accepted 25.12.2021