

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ПОЛИТЕРМ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Тягунов А.Г., к.т.н., заведующий кафедрой «Полиграфия» (adi8@yandex.ru)

Барышев Е.Е., д.т.н., заведующий кафедрой «Безопасность жизнедеятельности» (barysh@planet-a.ru)

Тягунов Г.В., д.т.н., профессор кафедры «Безопасность жизнедеятельности» (g.v.tyagunov@urfu.ru)

Мушников В.С., к.т.н., доцент кафедры «Безопасность жизнедеятельности» (mushnikov@hotmail.com)

Цепелев В.С., д.т.н., профессор кафедры «Безопасность жизнедеятельности» (v.s.tsepelev@urfu.ru)

Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

(620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

Аннотация. Выполнен анализ результатов исследований температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления, поверхностного натяжения и плотности жидких сталей и сплавов при нагреве и последующем охлаждении. Выявленные характерные особенности послужили основой систематизации политерм физических свойств сталей и сплавов. Установлено, что при нагреве до определенных критических температур в структуре расплава происходят изменения. Как следствие, политермы охлаждения приобретают иной вид, более приближенный к равновесным классическим закономерностям, и не совпадают с политермами нагрева. Ветвление температурных зависимостей физических свойств или гистерезис политерм является необратимым только при нагреве до температур не ниже критических. При несоблюдении этих условий возможен частичный или полный возврат к первичной структуре расплава, что оказывает влияние на величину гистерезиса политерм. Величина гистерезиса наряду с данными о свойствах является качественной характеристикой отклонений структуры расплава от равновесного и микрооднородного состояния. При этом равномерность распределения атомов легирующих элементов по микрогруппировкам или кластерам свидетельствует о равновесности структуры, а равномерность распределения кластеров, отличающихся строением по объему расплава, отражает его структурную микрооднородность. В процессе изучения свойств многокомпонентных металлических материалов обнаружено, что после плавления изменение свойств расплава при изотермической выдержке представляет собой типичную картину затухающих колебаний. С повышением температуры режим затухания приближается к аperiодическому, а время релаксации уменьшается. Процессы, ответственные за кинетику изотермического изменения свойств расплава, протекают на микроуровне. Неравновесный промышленный металл обычно содержит включения, унаследованные от исходных материалов, в виде нерастворившихся частиц графита в чугуне, ассоциации и агрегации типа карбидов, нитридов и т.п. Приведение такого расплава в равновесие требует длительного времени, обычно превышающего время диффузионного перемещения атомов в пределах областей неравновесности. Чем сложнее в химическом и структурном отношении твердый металл, тем дальше от равновесия отстоит полученный из него расплав. В такой системе новые корреляции формируются и распадаются наиболее интенсивно. При этом протекают кооперативные процессы взаимодействия новых пространственных и временных структур с унаследованными от исходных материалов, что и отражается осциллирующими зависимостями свойств металлических расплавов. Информация о состоянии расплава перед затвердеванием позволяет научно обосновать температурные и временные режимы выплавки сталей и сплавов. Такая подготовка расплава оказывает влияние на его способность к переохлаждению, скорость кристаллизации, формирование упрочняющих фаз и эвтектик, ливкацию элементов, структуру дендритов и зональное строение отливок, а в целом – на качество металлопродукции и эффективность производства.

Ключевые слова: жидкая сталь, сплав, термовременная обработка, кинематическая вязкость, поверхностное натяжение, удельное электросопротивление, плотность, гистерезис.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-4-310-317

Современное машиностроение предъявляет постоянно растущие требования к металлическим материалам, в том числе к сталям [1, 2]. Наиболее точными являются сведения о качественных показателях металлопродукции при выполнении исследований специальными методами. В частности, изучение локального распределения атомов, их химическая идентификация, создание трехмерной карты атомов твердого металла успешно осуществляются методами атомно-зондовой томографии, а также специальными методами интерпретации и анализа данных. Более подробную информацию об особенностях таких исследований можно найти в книгах [3 – 7] и статьях [8 – 11]. Однако ис-

пользование такого подхода весьма затруднено в связи с нешироким распространением такого оборудования, продолжительностью подготовки и проведения анализа и другими причинами.

Кроме того известно, что строение и свойства сталей и сплавов зависят не только от их химического состава, но и от технологических особенностей выплавки; соответственно, требуется проведение исследований металла в жидком и твердом состояниях, а также поиск корреляционных зависимостей между ними. В частности, нагрев до определенных критических температур влияет на строение металлического расплава перед затвердеванием. В свою очередь строение расплава оказыва-

ет существенное влияние на характер затвердевания металла и свойства металлических изделий. Доказано, что термовременная обработка жидкого металла способствует переходу расплава в равновесное состояние и уменьшению структурной и химической неоднородностей твердого металла [12 – 16]. Результаты исследований свидетельствуют о целесообразности научного обоснования температурных режимов и осуществляемых технологических операций в процессе выплавки сталей и сплавов. Основанием для таких разработок служат результаты изучения температурных зависимостей кинематической вязкости (ν), поверхностного натяжения (σ), удельного электросопротивления (ρ), плотности (d) и других свойств, а также данные исследований структуры и свойств твердого металла, полученные в процессе промышленных испытаний [13 – 15, 17 – 19].

В настоящей работе проведен анализ имеющихся экспериментальных данных с целью систематизации характера политерм физических свойств металлических расплавов. При этом обращаем внимание на особенности изменений физических свойств жидких сталей и сплавов при нагреве и охлаждении, вид которых многообразен, а политермы значительно отличаются от известных классических зависимостей для чистых металлов.

Политермы кинематической вязкости

Температурные зависимости кинематической вязкости разделены на группы (рис. 1).

Кинематическая вязкость сплавов с ростом температуры уменьшается по экспоненте (рис. 1, а). К этой группе сплавов относятся металлические жидкости, находящиеся в равновесном состоянии, а также расплавы с устойчивой метастабильной структурой [20 – 22].

Вторая группа сплавов – сплавы, на политермах которых наблюдается горизонтальный или близкий к нему участок (рис. 1, б). Такие зависимости характерны, в частности, для большинства расплавов Fe–Ni и Fe–Co. Положение аномальной температуры ($t_{ан}$) на политермах вязкости зависит от содержания третьих элементов. К этой же группе относятся высокоуглеродистые сложнолегированные стали [20]: политермы вязкости таких сталей характеризуются резким увеличением значений в узком температурном интервале (рис. 1, в).

На рис. 1, г представлены политермы вязкости, которые можно описать двумя типами зависимостей: в низкотемпературной области функция $\nu(t)$ имеет линейный вид, а в высокотемпературной – экспоненциальный. Температурные зависимости вязкости, полученные в процессе охлаждения расплава, имеют, как правило, экспоненциальный вид.

Температуры ($t_{ан}$) аномальных изменений вязкости и температуры перехода расплава в равновесное состояние ($t_{к}$) (то есть критические температуры) зависят от

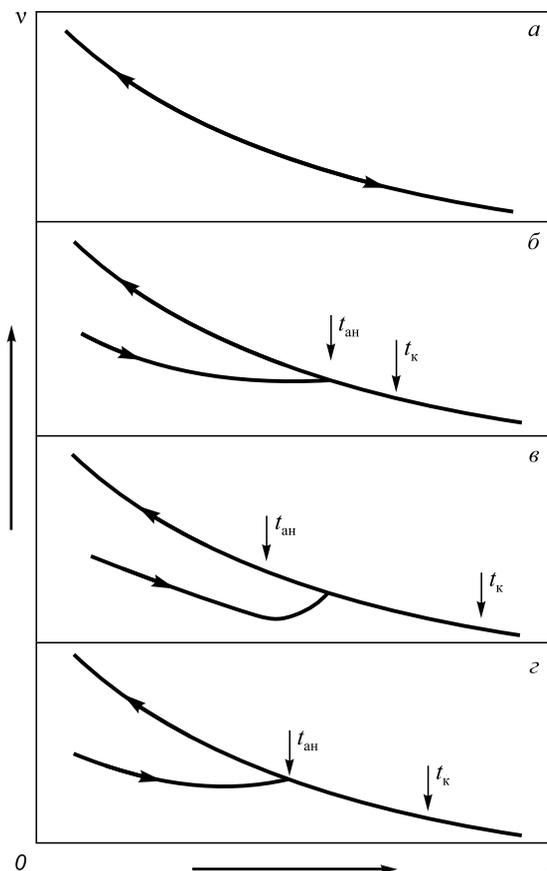


Рис. 1. Типичные политермы кинематической вязкости жидких сталей и сплавов

Fig. 1. Typical polytherms of kinematic viscosity of liquid steels and alloys

состава сплава [2]. По этому признаку изученные стали и сплавы можно разделить на три группы.

Стали первой группы содержат менее 0,1 % С (по массе). Кроме того, для таких материалов характерна высокая концентрация хрома. Переход в равновесное состояние осуществляется при температурах ≥ 1800 °С. Политермы вязкости при нагреве низкоуглеродистых сталей имеют экспоненциальный характер без аномалий.

Во вторую группу включены стали, содержащие углерод в пределах 0,1 – 0,4 % (по массе). На политермах вязкости в процессе нагрева, как правило, наблюдаются аномалии в области 1600 – 1660 °С. Температуры перехода сталей этой группы в равновесное состояние находятся в пределах 1710 – 1760 °С.

К третьей группе относятся высокоуглеродистые сложнолегированные стали. Аномальные отклонения на политермах проявляются при температурах 1520 – 1580 °С. Превышение температуры $t_{к}$ над $t_{ан}$, как правило, составляет не более 80 °С. Чем выше содержание углерода в сталях, тем ярче проявляются аномалии, а температура их проявления снижается.

Таким образом, анализ экспериментальных данных позволил выявить существенную роль углерода

в формировании структуры жидкой стали [13]. Среди основных легирующих элементов следует выделить хром, который в сочетании с углеродом оказывает различное влияние на вид политерм вязкости и величину характерных температур. Вид политерм зависит также от содержания кислорода и азота. Так, при повышении концентрации этих элементов критическая температура увеличивается. Определенное влияние на особенности политерм физических свойств расплавов оказывают условия сплавления компонентов, то есть различные металлургические факторы [13, 17].

Политермы поверхностного натяжения

Анализ политерм поверхностного натяжения жидких промышленных расплавов позволил разделить их на три группы.

К первой группе (рис. 2, *a*) можно отнести металлы, поверхностное натяжение которых линейно снижается с ростом температуры, а политермы охлаждения совпадают с политермами нагрева. Это характерно для чистых металлов, простых однофазных сплавов (типа X20H80) и для некоторых легированных неэвтектических сталей, подвергнутых термовременной обработке в жидком состоянии. Снижение σ таких расплавов свидетельствует об уменьшении средней энергии взаимо-

действия между структурными единицами расплава с ростом температуры.

Поверхностное натяжение жидких металлов второй группы (рис. 2, *b*) возрастает с ростом температуры. Охлаждение расплава сопровождается снижением его поверхностного натяжения. Такой вид политерм наблюдается у большинства промышленных расплавов, нагретых до температур ниже критической. Повышение σ с ростом температуры связано с разрушением поверхностно-активных ассоциаций вокруг примесных атомов. Сильные межчастичные связи, обеспечивающие устойчивость этих ассоциаций при сравнительно низких температурах, с ее повышением перестают быть только внутренними связями. Они действуют между новыми, меньшими по размеру структурными единицами расплава, что и вызывает рост поверхностного натяжения.

При нагреве расплава до температуры ниже t_k и последующем охлаждении исходная неравновесная структура расплава полностью восстанавливается, гистерезис σ отсутствует.

Рост поверхностного натяжения промышленных расплавов отмечен также для некоторых сталей и сплавов, выплавленных в режиме термовременной обработки. Отсутствие гистерезиса σ свидетельствует о равновесности жидкого металла. Положительный знак коэффициента $d\sigma/dt$ обусловлен разрушением кластеров или микрогруппировок вокруг примесных атомов, которые восстанавливаются при последующем охлаждении и определяются только химическим составом металла независимо от типа шихтовых материалов.

Политермы σ расплавов третьей группы (рис. 2, *в*) характерны для металлов с исходным неравновесным состоянием расплава. Равновесие в этих системах достигается при нагреве до критических температур. Последующее охлаждение приводит к тому, что равновесная ветвь политерм охлаждения лежит выше неравновесной ветви нагрева. Знак температурного коэффициента σ политермы охлаждения зависит от состава и структуры расплава. Для простых низкоуглеродистых сталей, имеющих в твердом состоянии перед плавлением однофазную структуру, поверхностное натяжение растет при охлаждении расплава от t_k , что свидетельствует о высокой степени равноосности и однородности металла после термовременной обработки (рис. 2, *в*, 1). Не исключено, что и в этом случае вокруг примесных атомов формируются сложные микрогруппировки, однако в целом преобладает процесс повышения средней энергии связи между структурными единицами расплава по мере его охлаждения.

Для высокоуглеродистых эвтектических материалов, склонных к образованию карбидов в твердом состоянии [23], поверхностное натяжение расплава при охлаждении от t_k снижается, хотя ветвь охлаждения располагается выше ветви нагрева (рис. 2, *в*, 2). По-видимому, в расплавах такого типа при их охлаждении из

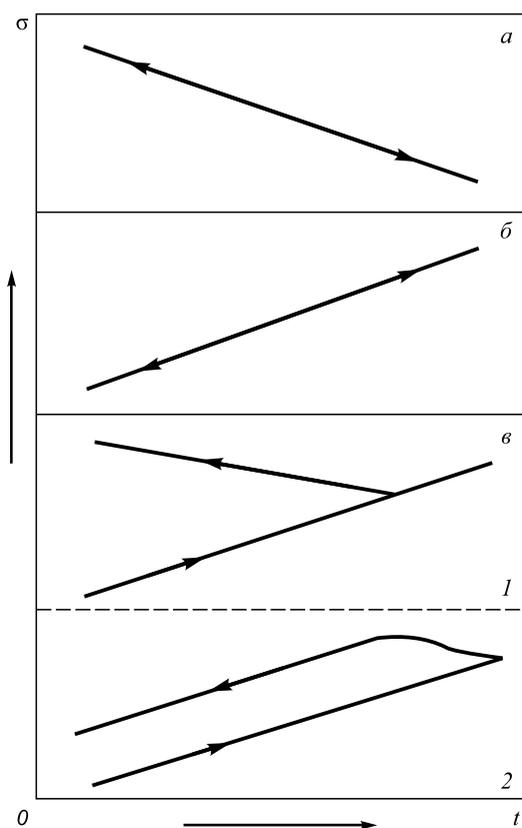


Рис. 2. Политермы поверхностного натяжения жидких промышленных металлов

Fig. 2. Polytherms of surface tension of liquid industrial metals

равновесного состояния высокие концентрации углерода и карбидообразующих элементов способствуют формированию поверхностно-активных комплексов, однако их размер и состав существенно отличаются от исходных, а распределение по микрообъемам расплава более равномерно.

Таким образом, гистерезис политерм поверхностного натяжения промышленных расплавов связан с исходной неравновесной структурой жидкого металла вблизи температуры плавления, обусловленной наличием в нем элементов ближнего порядка шихтовых материалов. Процесс перехода системы в равновесное наиболее разупорядоченное состояние носит кооперативный или ассоциативный характер и происходит с низкими скоростями, а расплав устойчиво сохраняет неравновесную метастабильную структуру. В процессе измерения σ такого расплава после соответствующей изотермической выдержки в системе устанавливается термодинамическое равновесие, отвечающее метастабильной структуре расплава при заданных внешних условиях системы. Об этом свидетельствует стабилизация значений σ и совпадение политерм нагрева и охлаждения при $t_{\max} < t_{\kappa}$. Нагрев стали до критических температур приводит к необратимым изменениям структуры расплава, что при прежних термодинамических условиях системы обеспечивает более высокие значения σ равновесного расплава.

Политермы удельного электросопротивления

Температурные зависимости удельного электросопротивления (ρ) различных групп сталей и сплавов в обобщенном виде приведены на рис. 3.

Линейный вид функции $\rho(t)$ чистых металлов и низколегированных сталей и сплавов определяется дебаевскими закономерностями (рис. 3, а). С ростом температуры амплитуда колебаний атомов возрастает, и хотя ее величина не превышает межатомных расстояний, рассеяние электронов проводимости увеличивается, электросопротивление повышается. Политермы электросопротивления при нагреве и охлаждении совпадают, величина температурного коэффициента $d\rho/dt$ в основном определяется составом образцов [2].

Политермы электросопротивления (рис. 3, б) характеризуются изменением коэффициента $d\rho/dt$ при некоторых аномальных температурах. В процессе охлаждения линейная зависимость $\rho(t)$ сохраняется во всем температурном интервале изменений. Наблюдается гистерезис политерм, а его величина зависит от состава металла, технологической предыстории и, наряду с данными о физических свойствах, является характеристикой структурного состояния легированных сталей и сплавов.

Характерный вид политерм электросопротивления многокомпонентных и многофазных сталей и сплавов, структура которых состоит не только из металлических

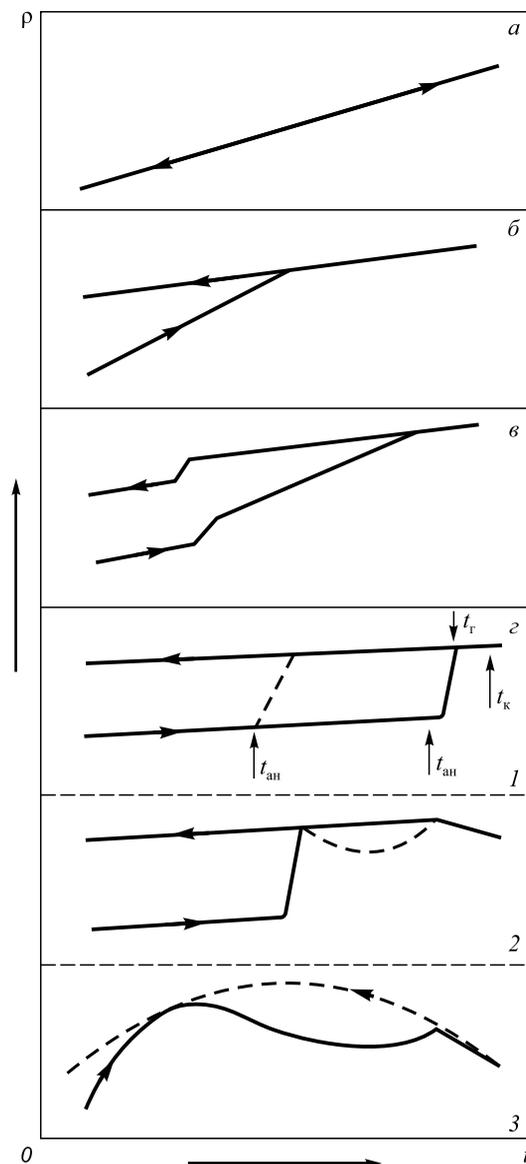


Рис. 3. Типичные политермы удельного электросопротивления сталей и сплавов

Fig. 3. Typical polytherms of resistivity of steels and alloys

фаз, а содержит также карбиды, нитриды, эвтектики и другие композиции, приведен на рис. 3, в. Отличительными особенностями температурных зависимостей являются резкое и существенное изменение коэффициента $d\rho/dt$ и большая величина гистерезиса.

Наибольшее разнообразие свойственно функции $\rho(t)$ жаропрочных никелевых сплавов (рис. 3, з). Для большинства изученных композиций сигмовидная форма этой зависимости определяется уровнем легированности [14]. В сплавах, содержащих 70 – 78 % Ni (по массе) (например, X20N80, ЭИ435 и др.) резкое увеличение электросопротивления наблюдается при $t_{\text{ан}} \geq 1730$ °C в узком температурном интервале $t_{\text{ан}} - t_{\text{г}}$ (где $t_{\text{г}}$ – температура гистерезиса; критическая температура $t_{\text{к}}$ находится в интервале 1800 – 1830 °C) (рис. 3, з, I). Повышение концентрации легирующих элементов при-

водит к сокращению температурного интервала термической устойчивости первичной структуры расплава $\Delta t_{\text{упс}} = t_{\text{ан}} \div t_{\text{пл}}$, увеличению температурного интервала структурных изменений $\Delta t_{\text{си}} = t_{\text{г}} \div t_{\text{ан}}$ (штриховая линия на рис. 3, з, 1) и уменьшению $t_{\text{к}}$.

При нагреве сплавов, содержащих более 50 % (по объему) γ' -фазы, в интервале 1780 – 1830 °С наблюдается изменение знака коэффициента dp/dt (рис. 3, з, 2).

Введение в жаропрочные сплавы углерода способствует понижению $t_{\text{ан}}$ и появлению отклонения на поллитермах электросопротивления в виде вогнутости при содержании 0,05 – 0,18 % С (по массе) (штриховая линия на рис. 3, з, 2). Дальнейшее увеличение содержания углерода повышает значимость карбидного упрочнения при формировании структуры и свойств жаропрочных сплавов, а поллитермы электросопротивления меняют свой вид от сигмообразных к куполообразным с особенностями в высокотемпературной области (например, сплавы ВКЛС) (рис. 3, з, 3).

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что наблюдаемые изменения электросопротивления в интервале температур $t_{\text{пл}} - t_{\text{ан}}$ соответствуют известным дебаевским закономерностям и связаны в силу различных причин со среднеквадратичным смещением атомов U^2 , которое описывается фактором Дебая-Валлера (f'). При нагреве сплавов величина U^2 возрастает, а значение f' уменьшается.

В температурном интервале интенсивных структурных изменений атомы, наряду с обычными колебаниями около положения равновесия, совершают скачки на расстояния, сопоставимые с параметром ближнего порядка в кластере. Наличие таких дополнительных движений увеличивает среднеквадратичное смещение атомов, уменьшает значение фактора Дебая-Валлера и способствует возрастанию диффузионной подвижности атомов и атомных сегрегаций, не меняя межатомного взаимодействия. Величина эффекта возрастания среднеквадратичных смещений атомов зависит от различных факторов, в частности, от состава сплава, типа и параметра ближнего упорядочения, от времени жизни кластеров и частоты их возникновения.

В результате структурных изменений, заканчивающихся при критических температурах, состав разного типа кластеров приближается к равновесному, а их распределение по объему становится более однородным. Такое состояние расплава тоже описывается дебаевским приближением, то есть среднеквадратичное смещение атомов U^2 зависит только от температуры и практически плавно снижается в процессе охлаждения до температур затвердевания.

Политермы плотности

Плотность как физическая характеристика относится к статическим величинам и определяется типом и параметрами кристаллической решетки вещества, но

плотность промышленных сталей и сплавов зависит также от количества растворяемых фаз (в частности, газов).

Большая часть известных экспериментальных данных по плотности металлических расплавов получена методом «лежащей капли», то есть путем определения геометрических параметров принудительно сформированной капли жидкого металла на специальной подложке. Метод широко известен и многократно описан в статьях, учебниках и монографиях.

Другой и более эффективной является методика изучения плотности, позволяющая регистрировать изменение интенсивности гамма-излучения, проходящего через образец. Непрерывность измерений и высокая чувствительность метода, а также возможность дискретного изменения состава исследуемого образца в процессе эксперимента позволяют решать многофакторные физико-химические задачи. В частности, удалось установить период структурной релаксации (τ_p) сталей и сплавов и связанный с этим характер изменения функции $d(\tau)$. Результаты исследований представлены на рис. 4.

Период структурной релаксации τ_p высокохромистых сталей типа X18, X25, X28 составляет 2,5 ч (рис. 4, I, а). Для хромоникелевых сталей типа X18N10T, X23N18 и других (рис. 4, I, б), а также быстрорежущих сталей типа P6M5, легированных вольфрамом и молибденом (рис. 4, I, в), τ_p составляет 3,0 – 3,5 ч.

Температурные зависимости плотности расплавов отличаются разнообразием. Часть наиболее характерных представлена на рис. 4, II. Политермы линейного вида, совпадающие при нагреве и охлаждении, присущи чистым металлам, некоторым сплавам и большинству нелегированных сталей (рис. 4, II, а).

Сложные по составу стали и сплавы отличаются нелинейной температурной зависимостью плотности и характеризуются гистерезисом поллитерм после нагрева выше определенных критических температур ($t_{\text{к}}$) (рис. 4, II, б). При этом коэффициент линейного расширения многофазных сплавов, содержащих в твердом состоянии эвтектики, эвтектоиды и другие соединения, может быть ниже, чем при нагреве (рис. 4, II, в).

На основании многочисленных исследований плотности и анализа других экспериментальных данных П.С. Попелем сформулирована концепция метастабильной микрогетерогенности эвтектических расплавов [24, 25]. Одно из трех основных положений концепции состоит в том, что микрогетерогенность жидкого металла, наблюдаемая после плавления эвтектических сплавов, обусловлена длительным существованием микрообластей, химический состав которых унаследован от гетерогенного исходного слитка. Дисперсность микрообластей позволяет рассматривать расплав как микрогетерогенную систему, состоящую из дисперсной и дисперсионной фаз. Гистерезис поллитерм физических свойств связан с необратимым разрушением

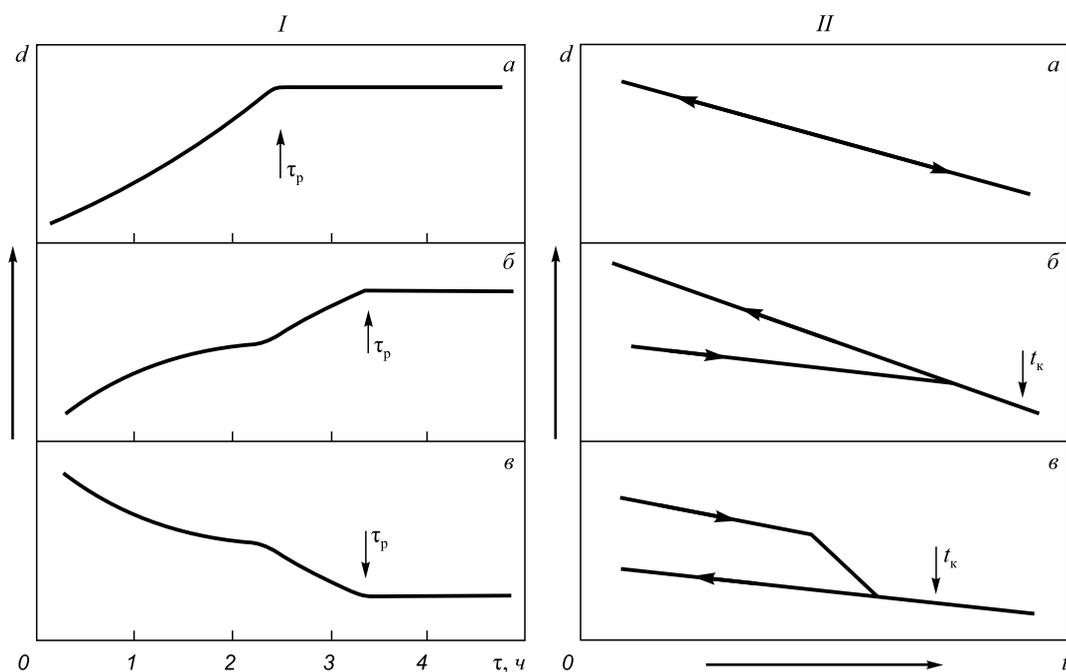

 Рис. 4. Временные (I) и температурные (II) зависимости плотности (d) металлических расплавов

 Fig. 4. Time (I) and temperature (II) density dependencies (d) of metallic melts

микрогетерогенной структуры и переходом системы в состояние истинного раствора при гомогенизирующей термической обработке расплава (рис. 5).

Таким образом, наблюдаемые отклонения физических свойств промышленных расплавов от классических закономерностей свидетельствуют о неравновесном и микронеоднородном состоянии. Информация о возможной структурной релаксации позволяет научно обосновать температурные и временные режимы выплавки сталей и сплавов. Эффективность технологии с термовременной обработкой расплава подтверждает-

ся повышением качества твердого металла, экономией легирующих элементов и получением оригинальных по составу металлических композиций, производство которых по традиционным технологиям невозможно [14, 15, 26].

Выводы. Определены температуры аномальных изменений физических свойств и температуры перехода расплава в равновесное состояние. Установлен гистерезис политерм физических свойств промышленных расплавов, связанный с исходной неравновесной структурой жидкого металла вблизи температуры плавления. После изотермической выдержки в системе устанавливается термодинамическое равновесие. Наблюдаемые отклонения физических свойств промышленных расплавов от классических закономерностей свидетельствуют о неравновесном и микронеоднородном состоянии этих расплавов. Информация о возможной структурной релаксации позволяет научно обосновать температурные и временные режимы выплавки сталей и сплавов.

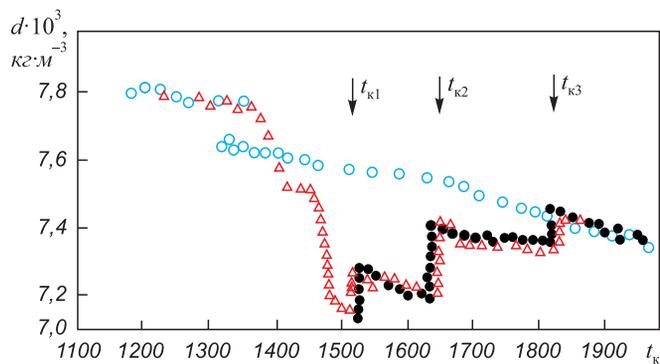


Рис. 5. Температурные зависимости плотности d сплава Ni – 22,5 % В при нагреве после плавления (●), последующем охлаждении (○) и повторном нагреве после кристаллизации образца (Δ) [25] (стрелками показаны критические температуры, при которых наблюдается нестабильность плотности)

Fig. 5. Temperature density dependences d of alloy Ni – 22.5 % B at the heating after melting (●), followed by cooling, (○) and reheating after sample crystallization (Δ) [25] (the arrows indicate the critical temperatures at which the density instability occurs)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Еланский Г.Н., Минчевский Б.В., Кальменев А.А. Основы производства и обработки металлов. – М.: изд. МГВМИ, 2005. – 416 с.
2. Еланский Г.Н. Сталь и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. – М.: изд. МГВМИ, 2011. – 196 с.
3. Tsong T.T. Atom-probe field ion microscope. – Cambridge: UK, Cambridge University Press, 1990. – 320 p.
4. Miller M., Cerezo A., Hetherington M., Smith G. Atom-probe field ion microscope. Vol. 52 of Monographs on the physics and chemistry of materials. – Oxford: Oxford University Press, 1996. – 280 p.
5. Miller M. Atom-probe tomography. – New York: Springer, 2000. – 350 p.

6. Michael K. Miller, Richard G. Forbes atom-probe tomography the local electrode atom-probe. – New York: Springer, 2014. – 423 p.
7. Larson D.J., Prosa T.J., Ulfing R.M. etc. Local electrode atom-probe tomography a user's guide. – New York, NY: Springer, 2013. – 318 p.
8. Kellogg G.L. Measurement of activation energies for field evaporation of tungsten ions as a function of electric field // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. No. 8. P. 4304 – 4312.
9. Wada M. On the thermally activated field evaporation of Surface atoms // Surf. Sci. 1984. Vol. 145. P. 451 – 465.
10. Menand A., Blavette D. Temperature dependence of iridium field evaporation rate // J. Phys. 1986. Vol. 47. No. C7. P. 17 – 20.
11. Saxey D.W. Correlated ion analysis and the interpretation of atom probe mass spectra // Ultramicroscope. 2011. Vol. 111. No. 6. P. 473 – 479.
12. Шабурова Н.А. Теория и практика использования внешних воздействий для обработки расплавов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2013. Т. 13. № 1. С. 85 – 90.
13. Свойства металлических расплавов: Сборник / В.С. Цепелев, В.В. Конашков, Б.А. Баум и др. – Екатеринбург: изд. УГТУ-УПИ, 2008. Ч. 1. – 358 с.; Ч. 2. – 383 с.
14. Барышев Е.Е., Тягунов А.Г., Степанова Н.Н. Влияние структуры расплава на свойства жаропрочных никелевых сплавов в твердом состоянии. – Екатеринбург: УрО РАН, 2010. – 198 с.
15. Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С. Жидкий металл. Порошки. – Екатеринбург: изд. УМЦ УПИ, 2014. – 192 с.
16. Петрушин Н.В., Светлов И.Л. Физико-химические и структурные характеристики жаропрочных никелевых сплавов // Металлы. 2001. № 2. С. 63 – 73.
17. Еланский Г.Н., Еланский Д.Г. Строение и свойства металлических расплавов. – М.: изд. МГВМИ, 2006. – 228 с.
18. Зуев М.В., Бурмасов С.П., Степанов А.И. и др. Совершенствование технологии современного сталеплавильного производства на основе закономерностей формирования металлических расплавов // Сталь. 2013. № 2. С. 27 – 29.
19. Полищук А.Д., Полищук Д.А. – В кн.: Комплексное оценивание в системных исследованиях: Сборник. Т. 1. – Болгария, Варна, 2013. С. 368 – 370.
20. Колотухин Э.В. Совершенствование технологии выплавки и повышения качества жаропрочных сплавов на основе исследований их удельного электросопротивления. – В кн.: Свойства металлических расплавов: Сборник. Ч. 2. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. С. 113 – 122.
21. Peijie Li., Cuangdao Mi., Okhapkin A.V. etc. Micro-mechanism for the evolution of viscosity versus temperature in magnesium-aluminum alloy mltls // Procedia. 2012. Vol. 27. P. 871 – 879.
22. Beltyukov A.L., Menshikova S.G., Ladyanov V.I. The viscosity of binary Al-Fe melts in the Al-rich area // Journal of Non-Crystalline Solids. 2015. Vol. 410. P. 1 – 6.
23. Третьякова Е.Е. Оптимизация технологии выплавки и улучшение качества хромистых сталей на основе исследований поверхностного натяжения их расплавов. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Свердловск: УПИ, 1986. – 23 с.
24. 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.
25. Popel P.S., Chikova O.A., Matveev V.M. Metastable colloidal stats of liquid metallic solutions // High Temperature Materials and Processes. 1995. Vol. 14. No. 4. P. 219 – 234.
26. Brodova I.G., Popel P.S., Eskin G.I. Liquid metal processing: applications to aluminium alloy production. – London and New York: Taylor & Francis, 2002. – 269 p.

Поступила 4 апреля 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. NO. 4, pp. 310–317.

SYSTEMATIZATION OF PHYSICAL PROPERTIES POLYTHERMS OF METALLIC MELTS

A.G. Tyagunov, E.E. Baryshev, G.V. Tyagunov, V.S. Mushnikov, V.S. Tsepelev

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

Abstract. The analysis of the research results of temperature dependences of the kinematic viscosity, electrical resistivity, surface tension and density of liquid steels and alloys during heating and the subsequent cooling was performed. The identified characteristics formed the basis for systematization of physical properties polytherms of steels and alloys. It was established that the changes occur in the melt structure during heating up to certain critical temperatures. As a result, the cooling polytherms acquire a different view, more close to equilibrium classical patterns and do not coincide with heating polytherms. The branching of the temperature dependences of the physical properties or hysteresis of polytherms is irreversible only when heating up to a temperature not lower than the critical ones. If these conditions are not met the partial or full return to the primary structure of melt can occur and it has an impact on the value of the polytherms hysteresis. Therefore, the hysteresis value, along with the data on the properties, is a qualitative characteristic of the melt structure and its deviations from the equilibrium and micro homogeneous state. The uniformity of distribution of alloying elements atoms into micro groups or clusters indicates the equilibrium of the structure and uniformity of clusters distribution, different in structure in the melt volume, reflects its structural micro-homogeneity. In the process of studying the properties of multicomponent metal materials it was found that after melting the change of melt properties at isothermal holding is a typical pattern of damped oscillations. With the increase of temperature the

damping mode approaches the aperiodic one, and the relaxation time decreases. The processes responsible for kinetics of isothermal change in the melt properties occur at the micro level. Non-equilibrium industrial metal typically contains inclusions from the initial materials in the form of undissolved particles of graphite in the cast iron, association and aggregation of carbides, nitrides, etc. Bringing such melt into equilibrium state requires a lot of time, normally much more than for the diffusion transfer of atoms within the disbalanced zones. The more complex is the chemical and structural interactions of solid metal, the greater is the separation between the equilibrium and the obtained melt. In such system the new correlations are formed and broken most intensely. In this case the cooperative processes of interaction of new spatial and temporal structures with inherited from the initial materials take place occur, which is reflected by oscillating dependences of the properties of metal melts. The information about the state of the melt prior to solidification enables a scientific foundation for temperature and time regimes of smelting of steel and alloys. Such melt preparation affects its capacity for supercooling, the crystallization rate and the formation of eutectic reinforcing phases, elements segregation, dendrites structure and zonal structure of castings, and in general – the quality and efficiency of steel production.

Keywords: molten steel, alloy, thermo-time treatment, kinematic viscosity, surface tension, electrical resistivity, density, hysteresis.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-4-310-317

REFERENCES

1. Elanskii G.N., Minchevskii B.V., Kal'menev A.A. *Osnovy proizvodstva i obrabotki metallov* [Fundamentals of production and

- processing of metals]. Moscow: izd. MGVTI, 2005, 416 p. (In Russ.).
2. Elanskii G.N. *Stal' i periodicheskaya sistema elementov D.I. Mendeleeva* [Steel and Periodic table of the elements of D.I. Mendeleev]. Moscow: izd. MGVTI, 2011, 196 p. (In Russ.).
 3. Tsong T.T. *Atom-probe field ion microscope*. Cambridge: UK, Cambridge University Press, 1990, 320 p.
 4. Miller M., Cerezo A., Hetherington M., Smith G. Atom-probe field ion microscope. Vol. 52. *Monographs on the physics and chemistry of materials*. Oxford: Oxford University Press, 1996, 280 p.
 5. Miller M. *Atom-probe tomography*. New York: Springer, 2000, 350 p.
 6. Michael K. Miller, Richard G. *Forbes atom-probe tomography the local electrode atom-probe*. New York: Springer, 2014, 423 p.
 7. Larson D.J., Prosa T.J., Ulfig R.M., Geiser B.P., Kelly T.F. *Local electrode atom-probe tomography a user's guide*. New York: Springer, 2013, 318 p.
 8. Kellogg G.L. Measurement of activation energies for field evaporation of tungsten ions as a function of electric field. *Phys. Rev. B*. 1984, vol. 29, no. 8, pp. 4304–4312.
 9. Wada M. On the thermally activated field evaporation of Surface atoms. *Surf. Sci.* 1984, vol. 145, pp. 451–465.
 10. Menand A., Blavette D. Temperature dependence of iridium field evaporation rate. *J. Phys.* 1986, vol. 47, no. C7, pp. 17–20.
 11. Saxey D.W. Correlated ion analysis and the interpretation of atom probe mass spectra. *Ultramicroscope*. 2011, vol. 111, no. 6, pp. 473–479.
 12. Shaburova N.A. Theory and practice of using external actions for melts processing. *Vestnik YuUrGU. Seriya "Metallurgiya"*. 2013, vol. 13, no. 1, pp. 85–90. (In Russ.).
 13. Tsepelev V.S., Konashkov V.V., Baum B.A., Tyagunov G.V., Baryshev E.E. *Svoistva metallicheskih rasplavov: sbornik* [The properties of metallic melts: Collection]. Ekaterinburg: izd. UGTU-UPI, 2008, part 1, 358 p.; part 2, 383 p. (In Russ.).
 14. Baryshev E.E., Tyagunov A.G., Stepanova N.N. *Vliyanie struktury rasplava na svoistva zharoprochnykh nikelovykh splavov v tverdom sostoyanii* [Effect of melt structure on the properties of heat resisting nickel alloys in the solid state]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2010, 198 p. (In Russ.).
 15. Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tsepelev V.S. *Zhidkii metall. Poroshki* [Liquid metal. Powders]. Ekaterinburg: Izd-vo UMTs UPI, 2014, 192 p. (In Russ.).
 16. Petrushin N.V., Svetlov I.L. Physico-chemical and structural parameters of high-temperature nickel alloys. *Metally*. 2001, no. 2, pp. 63–73. (In Russ.).
 17. Elanskii G.N., Elanskii D.G. *Stroenie i svoistva metallicheskih rasplavov* [Structure and properties of metal melts]. Moscow: MGVTI, 2006, 228 p. (In Russ.).
 18. Zuev M.V., Burmasov S.P., Stepanov A.I., Gudov A.G., Murzin A.V., Zheltukhin E.G. Improvement in steel smelting by studying melt behavior. *Steel in Translation*. 2013, vol. 43, no. 2, pp. 106–109.
 19. Polishchuk A.D., Polishchuk D.A. In: *Kompleksnoe otsenivanie v sistemnykh issledovaniyakh: Sbornik. T. 1*. [Complex estimation in system research: Coll. Vol. 1]. Bulgaria, Varna: 2013, pp. 368–370. (In Russ.).
 20. Kolotukhin E.V. Improvement of the technology of smelting and improvement of the quality of high-temperature alloys on the basis of studies of their electrical resistivity. In: *Svoistva metallicheskih rasplavov: Sbornik. Ch. 2* [The properties of metallic melts: Collection. Part 2]. Ekaterinburg: UGTU-UPI, 2008, pp. 113–122. (In Russ.).
 21. Peijie Li., Cuangdao Mi., Okhapkin A.V., Konstantinova N.Y., Sabirzianov A.A., Popel P.S. Micro-mechanism for the evolution of viscosity versus temperature in magnesium-aluminum alloy mltls. *Procedia*. 2012, vol. 27, pp. 871–879.
 22. Beltyukov A.L., Menshikova S.G., Ladyanov V.I. The viscosity of binary Al-Fe melts in the Al-rich area. *Jornal of Non-Crystalline Solids*. 2015, vol. 410, pp. 1–6.
 23. Tret'yakova E.E. *Optimizatsiya tekhnologii vyplavki i uluchshenie kachestva khromistykh staley na osnove issledovaniy poverkhnostnogo natyazheniya ikh rasplavov. Avtoref. diss. ... kand. tekhn. nauk* [Optimization technology of smelting and improvement of the quality of chromium steels on the basis of studies of the surface tension of their melts. Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Sverdlovsk: UPI, 1986, 23 p. (In Russ.).
 24. Popel' P.S. Metastable micro-heterogeneity of melts in systems with eutectic and monotectic and its effect on the alloy structure after solidification. *Rasplavy*. 2005, no. 1, pp. 22–48. (In Russ.).
 25. Popel P.S., Chikova O.A., Matveev V.M. Metastable colloidal states of liquid metallic solutions. *High Temperature Materials and Processes*. 1995, vol. 14, no. 4, pp. 219–234.
 26. Brodova I.G., Popel P.S., Eskin G.I. *Liquid metal processing: applications to aluminium alloy production*. London, New York: Taylor & Francis, 2002, 269 p.

Information about the authors:

A.G. Tyagunov, *Cand. Sci. (Eng.), Head of the Chair "Polygraphy"* (adi8@yandex.ru)
E.E. Baryshev, *Dr. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Leading Researcher, Head of the Chair of Life Safety* (barysh@planet-a.ru)
G.V. Tyagunov, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Life Safety* (g.v.tyagunov@urfu.ru)
V.S. Mushnikov, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Life Safety* (mushnikov@hotmail.com)
V.S. Tsepelev, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Life Safety* (v.s.tsepelev@urfu.ru)

Received April 4, 2016