РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ, 2024, том 19, № 1, с. 64–71

# НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 669.046.516

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ ТУГОПЛАВКИХ ФАЗ С ПАВ-ПРИМЕСЯМИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ОГНЕУПОРНЫМ МАТЕРИАЛОМ

© 2024 г. В. Т. Бурцев, С. Н. Анучкин<sup>1,\*</sup>, А. В. Самохин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

\**E-mail: AnuchkinSN@yandex.ru* Поступила в редакцию 28.06.2023 г. После доработки 19.10.2023 г. Принята к публикации 19.10.2023 г.

Исследованы и обобщены результаты гетерофазного взаимодействия наночастиц тугоплавких фаз с расплавами железа, содержащими вредные примеси (сера, сурьма, олово и медь). Показано, что степень удаления примесей (~0.05 мас. %) в системах Fe–S, Fe–Sn, Fe–Sb и Fe–Cu после введения наночастиц составила от 10 до 37 отн. %. В результате анализа взаимодействия наночастиц с примесями металлического расплава предложено образование ансамблей с новыми поверхностными свойствами. Показано, что перераспределение ансамблей в расплаве и их удаление на границу раздела фаз можно представить как двухстадийный процесс.

DOI: 10.56304/S1992722323600824

#### введение

Развитие наук о наноматериалах, включая различные способы получения наночастиц тугоплавкой фазы (НЧТФ), позволяет расширить понимание процессов кластеринга, нуклеации и кристаллизации металлических расплавов [1], а также реализовать нетрадиционные способы использования НЧТФ для разработки более эффективных и универсальных способов улучшения свойств металла [2]. Одним из перспективных направлений является использование НЧТФ как реагентов для рафинирования расплавов на основе железа от вредных примесей, а также для инокулирования в процессах кристаллизации металла. В легированных сталях ответственного назначения всегда присутствуют такие вредные примеси цветных металлов (ПЦМ), как Bi, Sn, Sb, Cu и т.д., отрицательно влияющие на свойства изделия. Рафинирование от данных примесей представляет сложную физико-химическую и техническую проблему, эффективно и экономически не решенную до настоящего времени. Поэтому развитие физикохимии металлических расплавов с введенными НЧТФ и кинетика их взаимодействия с ПЦМ приведут к дальнейшему совершенствованию технологии процессов рафинирования и модифицирования расплавов на основе железа.

В настоящее время НЧТФ в основном используются либо как модификаторы, влияющие на кристаллизацию расплава [3–11], либо при изготовлении дисперсно-упрочненных оксидами сталей, где наночастицы являются эффективными добавками для улучшения свойств металла. Например, в [3] исследовался процесс внутриформенного модифицирования отливок из высокомарганцевой стали мелкодисперсным порошком карбонитрида титана. Установлено, что модифицирование приводит к повышению коэффициента абразивной износостойкости на 20-25% и ударно-абразивной в 3-4 раза, а также к измельчению размера зерна аустенита до значений 110-120 мкм. В [4] показано, что модифицирование сталей 09Г2 и 09Г2С с использованием НЧТФ Ti(CN) размером менее 100 нм повышает  $\sigma_{_B}$  в среднем на 23%,  $\sigma_{0,2}$  – на 19%,  $\delta$  – на 23%,  $\psi$  – на 6% и ударную вязкость – на 39%.

Важным в подобных работах является исследование равномерного распределения НЧТФ в расплаве, что зависит от времени после ввода НЧТФ до процесса кристаллизации. В [5, 6] при центробежном электрошлаковом литье модификатор с НЧТФ был введен в виде брикета при 1650°С за 2 мин [5] или при 1750°С за 2–3 мин [6] до слива металла в металлическую литейную форму-кокиль. В [9] исследовано модифицирование чугунных отливок с использованием НЧТФ размером от 10 до 100 нм и показано, что обрабатываемый более 15 мин SiC чугун сохраняет модифицирующий эффект. В [10] рассмотрено модифицирование чугуна СЧ25 с использованием НЧТФ TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> и криолита Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. Смесь загружали на дно разливочного ковша в количестве 0.3% от массы расплава с последующей выдержкой металла в течение нескольких минут. В [11] исследовано модифицирование различных марок чугуна с использованием НЧТФ SiC. Время выдержки после заливки расплава в ковш с модификатором до кристаллизации составило 5 мин.

Таким образом, анализ научной литературы подтверждает актуальность использования НЧТФ в расплавах железа, время выдержки после ввода НЧТФ обычно составляло от 2 до 15 мин. При этом в данных работах не уделяли внимания влиянию времени выдержки расплава с наночастицами на процессы их равномерного распределения в расплаве. Также не фиксировали возможное взаимодействие НЧТФ с поверхностно-активными веществами (ПАВ) и ПЦМ в расплаве и влияние кинетики этого взаимодействия на перераспределение НЧТФ в металле и их взаимодействия с огнеупорным материалом.

На основании результатов российских и зарубежных исследователей в [12] предложена и экспериментально подтверждена гипотеза о взаимодействии НЧТФ с ПАВ металлического расплава с последующим адсорбционным механизмом удаления ПАВ из металла. В общем виде механизм удаления ПАВ схематично может быть представлен следующим образом: при введении в жидкий металл (дисперсионная система) экзогенных НЧТФ (дисперсная фаза) на образовавшейся межфазной границе частица-расплав (лиофильной или лиофобной) происходит перераспределение ПАВ и их адсорбция на поверхность наночастиц. В результате образуются ансамбли *Me* + (НЧТФ–ПАВ). Благодаря градиенту ПАВ происходят процессы перемещения ансамблей в расплаве, их возможное объединение или деградация и дальнейшее удаление под влиянием сил адсорбционной природы на границы раздела фаз Ме-(керамика, шлак, газ), т.е. реализуется процесс рафинирования металла от вредных ПАВ. На неудалившихся ансамблях будут происходить процессы адсорбции/десорбции ПАВ, они будут влиять на процесс кристаллизации и механические свойства металла.

Как отмечалось выше, в легированных сталях ответственного назначения всегда присутствуют ПЦМ, удаление которых в процессе рафинирования металла представляет собой сложные физико-химическую и техническую проблемы. Известно, что ПЦМ, обладают, как правило, поверхностно-активными свойствами в расплавах железа [13, 14], что предполагает использование этих свойств для рафинирования расплавов от ПМЦ по адсорбционному механизму.

В [15, 16] исследована возможность удаления ПЦМ (Sn, Sb и Cu) из бинарных расплавов никеля и показано, что введение в расплав НЧТФ при-

водит к снижению содержания вредных примесей. Но для рассмотрения деталей кинетики рафинирования расплавов железа от ПЦМ потребовались новые эксперименты с более длительными изотермическими выдержками и возможным контактом с огнеупорным капиллярным материалом.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований по гетерофазному взаимодействию НЧТФ с ПАВ-ПЦМ. Ее цели – обобщение ранее полученных результатов и получение новых данных при проведении более длительных изотермических выдержек по изучению процессов взаимодействия НЧТФ с ПАВ-ПЦМ в расплавах железа.

## ДИСПЕРСИОННАЯ СИСТЕМА И ДИСПЕРСНАЯ ФАЗА КАК МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ РАСПЛАВ С ПАВ-ПЦМ

Дисперсионной системой в проведенных опытах является матричный расплав железа в инертной атмосфере газовой фазы в высокочастотном поле специального конического индуктора, обеспечивающего нагрев и перемешивание металла [17]. Дисперсионная система содержит ПАВ-ПЦМ. Дисперсной фазой являются НЧТФ (например,  $Al_2O_3$ ). Соотношение ПАВ к НЧТФ составляет 1 : 2 (0.05 мас. % ПАВ, 0.1 мас. % НЧТФ). Введение дисперсной фазы в дисперсионную систему реализуется в виде композитного материала – прессованный брикет смеси матричного металла (без ПАВ) с НЧТФ [12]. После контакта брикета с расплавом и плавления матрицы начинается расщепление микрогетерогенных облаков брикета, содержащих НЧТФ, и образуется коллоидная система. Одновременно происходит адсорбция ПАВ на НЧТФ с образованием ансамблей Me + (HЧТФ-ПАВ).

Известно [18], что существование дисперсной фазы в дисперсионной системе приводит к увеличению свободной энергии системы за счет увеличения свободной поверхностной энергии в результате возрастания площади межфазной поверхности. Появление дисперсной фазы и участие ее в организации самостоятельного броуновского движения вызывают увеличение энтропии системы и уменьшение свободной энергии системы на величину произведения значений энтропии и межфазной поверхности. Это может значительно повлиять на соотношение энергий макрофаз и дисперсионной системы. Прирост энтропии при диспергировании стабильной макрофазы при большой поверхностной энергии может сдвигать систему в область состояния, в которой системе термодинамически быть более выгодно, чем в случае макрофазы. В зависимости от величин межфазного натяжения дисперсионной

системы с дисперсной фазой система может становиться лиофильной или лиофобной. Было показано [18], что при низких величинах межфазного натяжения может происходить превращение системы в равновесное лиофильное состояние, с ростом межфазного натяжения – в лиофобное состояние при наличии макроскопических фаз. На поведение дисперсной нанофазы, введенной в дисперсионную среду, основное влияние оказывает межфазное натяжение, что зависит от размера дисперсных фаз и их количества, а также наличия ПАВ. Очевидно, что присутствие ПАВ в составе ансамблей *Ме* + (НЧТФ–ПАВ) влияет на их адсорбционную способность и взаимодействие с огнеупорным материалом системы. Это приводит к снижению концентрации ансамблей в дисперсионной среде, что фиксируется экспериментально (описано ниже).

Из-за отсутствия общепризнанной теории жидкого состояния металлических расплавов кратко рассмотрим квазихимическую модель по данным Б.А. Баума [19]: "Расплав состоит из областей – кластеров, расположение атомов которых характеризуется упорядоченностью – ближним порядком. Вследствие сравнительно интенсивного теплового движения частиц кластеры не имеют четких границ, преимущественная ориентация в сердцевине кластера непрерывно сменяется другим их расположением в соседнем микрообъеме. По той же причине время существования кластера ограничено и зависит от состава жидкости и температуры". Подобный комплекс не имеет физической поверхности раздела, при переходе через которую параметры состояния и свойства различных атомных ассоциаций менялись бы скачкообразно. Формирование, распад и взаимодействие указанных ассоциаций определяют понятие о гомогенности жидкости как однофазной системы. К особенностям модельного подхода относят положения о том, что в расплавах железа связи примесных атомов с атомами расплава, как правило, прочнее, чем связи Fe–Fe, а также о том, что степень микронеоднородности расплава зависит от концентрации примесей в нем. В качестве примера для жидкометаллического состояния известны данные по вязкости, которые объясняются характером межчастичного взаимодействия и строением расплава системы Fe–O [19]. С ростом температуры в момент разукрупнения или разрушения жидких кристаллов Fe<sub>r</sub>O вязкость системы изменяется [19].

Таким образом, развитие квазихимической модели строения металлического расплава можно представить кратко в виде структур, включающих в себя такие понятия, как [17–19]: дисперсионная среда и дисперсная фаза, кластеры в металле + примеси; образование ансамблей Me + (НЧТФ–ПАВ) в металле из кластеров в присутствии наночастиц.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Здесь собраны и обобщены результаты использования оксидных НЧТФ, выбор которых основывался на существующих термодинамических, кинетических, межфазных и других свойствах взаимодействия веществ в стандартных условиях с расплавами Fe. В качестве тугоплавких частиц были использованы известные в металлургической практике оксиды Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Выбор алюмомагниевой шпинели объясняется, во-первых, определением влияния более сложной кристаллической структуры адсорбента и связанных с этим пустотности, прочности катионно-анионных связей, нестехиометрии, дефектности решетки и т.д. [20] на адсорбцию ПАВ. Во-вторых, определением влияния изменения межфазных характеристик (межфазного натяжения и краевого угла смачивания) вновь образованных НЧТФ в результате диссоциации наношпинели.

Для указанных частиц была рассчитана стандартная энергия Гиббса их диссоциации в расплавах Fe. Данный расчет представлен как суммарная реакция по известным уравнениям [21–23]:

$$\begin{aligned} AI_2O_{3(T)} &= 2[AI]_{Fe} + 3[O]_{Fe}, \\ \Delta G_T^0 &= 1\,209\,255 - 389.72T, \\ MgO_{(T)} &= [Mg]_{Fe} + [O]_{Fe}, \\ \Delta G_T^0 &= 728\,600 - 238.40T, \\ MgAI_2O_{4(T)} &= AI_2O_{3(T)} + MgO_{(T)}, \\ \Delta G_T^0 &= 23\,600 + 5.91T, \\ MgAI_2O_{4(T)} &= 2[AI]_{Fe} + [Mg]_{Fe} + 4[O]_{Fe}, \end{aligned}$$

$$\Delta G_T^0 = 1\,961\,455 - 622.21T.$$

Результаты расчета для 1873 К представлены в табл. 1. Там же приведены данные по смачиваемости указанных выше соединений расплавами Fe. Из этих данных следует, что оксиды и шпинель являются наиболее термодинамически стабильными в расплаве железа, и все они лиофобны по отношению к нему. Заметим, что при термодинамическом анализе выбора тугоплавких соединений, во-первых, не учитывалось влияние размерного фактора НЧТФ из-за отсутствия соответствующих данных. Во-вторых, не учитывался процесс самопроизвольного протекания агрегации (самосборки) НЧТФ, наиболее вероятным механизмом которого является ортокинетическая агрегация, совмещенная с диффузиофорезом [26, 27]. В-третьих, не было рассмотрено влияние кристаллографических параметров на процесс адсорбции/десорбции ПАВ на НЧТФ, что в настоящее время неизвестно.

Реакция	<i>Т</i> <sub>пл</sub> (фазы), К	$\Delta G^0_{1873\mathrm{K}}$ , Дж/моль	$\ln(K_{\rm p})$	θ, град, ( <i>T</i> , °C)
$Al_2O_3 = 2[Al]_{Fe} + 3[O]_{Fe}$	2327	479309	-30.79	141 (1550) [24]
$MgO = [Mg]_{Fe} + [O]_{Fe}$	3098	282077	-18.12	130 (1550) [24]
$MgAl_2O_4 = Al_2O_{3(T)} + MgO_{(T)}$	2378	34670	-2.23	107 (1560) [25]
$MgAl_2O_4 = 2[Al]_{Fe} + [Mg]_{Fe} + 4[O]_{Fe}$		796056	-51.15	

**Таблица 1.** Значения стандартной энергии Гиббса реакций диссоциации соединений и угла смачиваемости расплавом железа

Рассмотрена вероятность удаления вредных примесей ПАВ и ПЦМ в виде газовых компонентов из расплава и рассчитаны значения соответствующих парциальных давлений. Расчет был проведен по уравнениям зависимости константы равновесия реакции от температуры с использованием параметров взаимодействия Вагнера (подробно в [15, 16]). Для системы Fe-S (0.0693 мас. %) значения  $\textit{P}_{S_2},\textit{P}_{SO_2}$  и  $\textit{P}_{H_2S}$  при 1873 К составили 3.82  $\times$   $10^{-3},$ 6.09 × 10<sup>-4</sup> и 3.52 Па соответственно. Это свидетельствует о возможном удалении серы в газовую фазу, что, однако, маловероятно в условиях эксперимента. Оценена возможность удаления Sn, Sb и Cu из модельных расплавов Fe-Sn (0.0561 мас. %), Fe-Sb (0.0950 мас. %) и Fe-Cu (0.0445 мас. %). Значения *P*<sub>Sn</sub>, *P*<sub>Sb</sub> и *P*<sub>Cu</sub> при 1873 К составили 8.76  $\times$  10<sup>-2</sup>, 17.36 и 0.42 Па соответственно, что в условиях эксперимента свидетельствует о возможном испарении Sb из расплава в большей степени по сравнению с оловом и медью.

# МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Наночастицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO были получены плазмохимическим методом с использованием генератора термической плазмы электродугового плазмотрона мощностью 25 кВт. Дисперсное сырье вводили в плазменную струю в виде газодисперсного потока при использовании в качестве транспортирующего газа воздух. В качестве дисперсного сырья использовали порошки Al и Mg. Удельную поверхность полученных порошков анализировали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на анализаторе Micrometrics TriStar 3000, она составила 36.4  $M^2/\Gamma$  для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 59.5 м<sup>2</sup>/г для MgO. Средний размер частиц d<sub>ср</sub> (БЭТ) составил 41 нм (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и 28 нм (MgO). Состав НЧТФ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризовался присутствием δ- (50-60%), θ- (10-20%) и γ-фаз (10-20%); МgO – однофазный с присутствием незначительного количества Mg. Шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> была получена методом механохимии при обработке НЧТФ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 в течение 10 мин с последующим отжигом в электропечи сопротивления ТК.4–1400.1.Ф при температуре 1000°С в течение 2 ч. Рентгенофазовый анализ шпинели показал наличие MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 96.3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.9%, MgO – 1.8 мас. %. Удельная поверхность MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 24.55 м<sup>2</sup>/г, средний размер частиц  $d_{cp}$  (БЭТ) для MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> составил 65 нм.

Для ввода НЧТФ в жидкий металл были приготовлены брикеты композиционного материала [12], состоящие из НЧТФ и матричного металла Fe. Обработку смеси Fe (97.5 мас. %) + НЧТФ (2.5 мас. %) проводили в планетарной мельнице FritschPulverisette 6 в атмосфере Ar в течение 60 мин. Далее полученную смесь подвергали одноосному прессованию при давлении 35 МПа и дегазации в атмосфере Ar при 300°С.

Модельные сплавы Fe-S, Fe-Sn, Fe-Sb и Fe-Си выплавляли в вакуумной печи сопротивления при  $P_{\text{He+H}_2} = 0.1 \text{ M}\Pi a$  с вводом в расплав брикетированного Fe (марка ОС.Ч. 6-2) соответствующих добавок лигатур с ПАВ-ПЦМ и 20-минутной изотермической выдержкой. Содержание серы в металле определяли методом окислительного плавления на анализаторе CS-400 фирмы "LECO". Содержание кислорода определяли метолом восстановительного плавления на анализаторе ТС-600 фирмы "LECO". Содержание олова, сурьмы и меди определяли на атомно-эмиссионном спектроскопе с индуктивно-связанной плазмой фирмы Horiba Jobin Yvon (ULTIMA 2). Таким образом, в данной работе исследованы модельные системы (мас. %): Fe-S (0.0693%), Fe-S (0.0164%), Fe-Sn (0.0561%), Fe-Sb (0.0950%), Fe-Cu (0.0445%), Fe-Cu (0.0086%).

Эксперименты по изучению гетерофазного взаимодействия НЧТФ с примесями ПАВ были проведены в вакуумной индукционной печи с корзиночным индуктором с использованием тиглей, содержащих 98.7 мас. %  $Al_2O_3$ , с открытой пористостью не более 5%. Плавку проводили в атмосфере He с 10%-ным содержанием  $H_2$  при давлении 0.2 МПа. Нагрев и плавление металла контролировали с помощью оптического пирометра ЭОП-66 и обработки данных в программе "Экохром". Ввод брикета с НЧТФ осуществляли без

Система [ПА]	[ПАВ] <sub>исх</sub> ,	НЧТФ	$[\Pi A \Pi \beta D] = \mathcal{H}_{\mathcal{T}}$	Расчетные значения при 500 с	
	мас. %		[11AB, %] - f(t)	[ПАВ], мас. %	α, отн. %
Fe-S	0.0693	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$[S] = 0.0665 - 7.26 \times 10^{-5} \tau + 6.90 \times 10^{-8} \tau^2$	0.0475	31.5
		MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$[S] = 0.0671 - 9.58 \times 10^{-5} \tau + 9.72 \times 10^{-8} \tau^2$	0.0435	37.2
	0.0164	$Al_2O_3$	$[S] = 0.0159 - 1.93 \times 10^{-5} \tau + 2.28 \times 10^{-8} \tau^2$	0.0120	27.1
		MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$[S] = 0.0158 - 1.16 \times 10^{-5} \tau + 0.68 \times 10^{-8} \tau^2$	0.0117	28.7
Fe-Sn	0.0561	$Al_2O_3$	$[Sn] = 0.0549 - 2.61 \times 10^{-5} \tau + 1.43 \times 10^{-8} \tau^2$	0.0454	19.0
		MgO	$[Sn] = 0.0548 - 2.74 \times 10^{-5} \tau + 1.52 \times 10^{-8} \tau^2$	0.0449	20.0
		MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$[Sn] = 0.0551 - 3.80 \times 10^{-5} \tau + 2.30 \times 10^{-8} \tau^2$	0.0419	25.4
Fe-Sb	0.0950	$Al_2O_3$	$[Sb] = 0.0882 - 4.48 \times 10^{-5} \tau + 2.28 \times 10^{-8} \tau^2$	0.0715	24.7
Fe-Cu	0.0445	$Al_2O_3$	$[Cu] = 0.0440 - 1.65 \times 10^{-5} \tau + 0.97 \times 10^{-8} \tau^2$	0.0382	14.2
		MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$[Cu] = 0.0440 - 2.13 \times 10^{-5}\tau + 1.13 \times 10^{-8}\tau^2$	0.0362	18.7
	0.0086	$Al_2O_3$	$[Cu] = 0.0085 - 1.06 \times 10^{-6}\tau + 0.79 \times 10^{-10}\tau^2$	0.0080	7.1
		$MgAl_2O_4$	$[Cu] = 0.0085 - 1.59 \times 10^{-6} \tau + 1.58 \times 10^{-10} \tau^2$	0.0077	9.9

**Таблица 2.** Экспериментальные и расчетные данные по взаимодействию НЧТФ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с ПАВ– ПЦМ в расплавах на основе железа

нарушения герметичности с последующей изотермической выдержкой (1650°С) от 60 до 1200 или 2400 с в зависимости от опыта. Содержание НЧТФ в расплаве после введения брикета составляло 0.1 мас. %.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью исследования влияния вредных примесей ПАВ и ПЦМ с различными поверхностно активными свойствами на кинетику взаимодействия НЧТФ с ПАВ были обобщены экспериментальные результаты 12 серий плавок с шестью системами: Fe-S (0.0693 и 0.0164 мас. %), Fe-Sn (0.0561 мас. %), Fe-Sb (0.0950 мас. %), Fe-Cu (0.0445 и 0.0086 мас. %). В качестве вводимых НЧТФ использовали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (41 нм), MgO (28 нм) и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (65 нм) при их доле в расплаве 0.1 мас. %. Результаты представлены на рис. 1. Экспериментальные данные были обработаны методом наименьших квадратов (МНК) и представлены в виде [ПАВ, %] =  $f(\tau,c)$  и степени удаления  $\alpha$  = = (([ПАВ]<sub>исх</sub> – [ПАВ]<sub>кон</sub>)/[ПАВ]<sub>исх</sub>), отн. %. Анализ результатов позволил заключить, что, во-первых, экспериментально подтверждена гипотеза о взаимодействии НЧТФ  $Al_2O_3$ , MgO и MgAl\_2O<sub>4</sub> с ПАВ-ПШМ в расплавах Fe-(S/Sn/Sb/Cu) с последующим удалением ансамблей Fe + (НЧТФ-ПАВ-ПЦМ). Во-вторых, наблюдается снижение содержания ПАВ-ПЦМ в опытах без ввода НЧТФ (3.1 отн. % S, 2.3 отн. % Sn, 6 отн. % Си и 14.5 отн. % Sb), что удовлетворительно согласуется с выводами, сделанными при термодинамическом анализе. В-третьих, сравнение зависимостей показывает, что введение MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> приводит к более высокой степени удаления ПАВ-ПЦМ. Это указывает на более высокие адсорбционные свойства шпинели. что связано либо с влиянием более сложной кристаллической структуры шпинели [20]. либо с лиссоциацией шпинели с образованием оксидов, обладающих поверхностной энергией, отличной от энергии экзогенных оксидов. В-четвертых, обработка полученных значений МНК показала, что максимальные значения коэффициента  $R^2$  соответствуют уравнениям полиномов второй степени. Полученные уравнения представлены в табл. 2. Степень рафинирования ПАВ-ПМЦ в изученных системах по убыванию можно расположить в виде ряда S-Sn-Sb-Cu, что на основе литературных данных согласуется с уменьшением поверхностно-активных свойств этих примесей [13]. Представленные зависимости свидетельствуют о перспективном использовании результатов исследования на практике.

Результаты опытов при более длительных изотермических выдержках (2400 с) в системе Fe–Sn (0.0561 мас. %)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d_{cp}$  = 41 нм) представлены на рис. 2. Видно, что в условиях опытов без введения НЧТФ содержание Sn изменялось за счет его испарения и составило 5.9 отн. %. Введение в расплав НЧТФ привело к уменьшению содержания олова до 26 отн. %, что еще раз подтверждает удаление ПЦМ в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с Sn. Обработка полученных зависимостей МНК показала, что наиболее достоверно ( $R^2 = 0.91$ ) данные результаты описываются логарифмической зависимостью: [Sn] = 0.0521– – 0.0013·ln( $\tau$ ) (рис. 2).



**Рис. 1.** Зависимость содержания ПАВ–ПЦМ от времени изотермической выдержки в расплавах Fe–S(a, б), Fe–Sn (в), Fe–Sb (г), Fe–Cu (д, е): 1 – опыты без ввода НЧТФ, 2 – после ввода Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (41 нм), 3 – после ввода MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (65 нм), 4 – после ввода MgO (28 нм).

Анализ кривых функций [Sn, %] =  $f(\tau, c)$  указывает на существование двустадийного процесса удаления ансамблей из расплава и их адсорбции на огнеупорном материале тигля. На первой стадии преобладает массоперенос ансамблей в расплаве, на второй — изменение структуры ансамблей на границе раздела фаз, их проникновение в капиллярно-пористое тело огнеупора и возможная диффузия ПАВ–ПЦМ в огнеупорный материал [28]. Существование в жидкости капиллярно-активных веществ на твердой поверхности в виде ансамблей *Me* + (НЧТФ–ПАВ) позволило



**Рис. 2.** Зависимость содержания Sn от времени изотермической выдержки: I - Fe-Sn (0.0561 мас. %),  $2 - Fe-Sn-Al_2O_3$  (41 нм).

развить гипотетический механизм взаимодействия расплава Fe с НЧТФ–ПАВ с керамикой, предполагая наличие поверхностно-активных свойств у названных ансамблей. Для оцифровки (расшифровки) взаимодействия дисперсионной среды расплава с материалом тигля представили это взаимодействие как процесс диффузии расплава, содержавшего ансамбли Fe + (НЧТФ-ПАВ). Это позволило определить коэффициенты взаимодействия D<sub>анс</sub> по кинетико-диффузионному механизму. Рассмотрен простейший случай переноса вещества в нестационарном потоке и диффузии в одном измерении в бесконечное твердое тело [29, 30]. Тогда второй закон Фика имеет вид  $(dc/dt) = D(d^2c/dx^2)$ , а тело простирается по оси *x* от  $-\infty$  до  $+\infty$ , c = c(x, t) при t > 0 и c = f(x)при t = 0. После соответствующего разделения переменных, подстановок и вычисления первого интеграла общего решения окончательное уравнение принимает вид [29]: $c = (c_0/2)(1 - erf z)$ , где  $c_0$  – начальная концентрация, c – конечная концентрация, *erf z –* табулированный интеграл ошибок. Определяя в точке x концентрацию (c) при заданном времени выдержки (t), зная  $c_0$  и определяя z по таблице значений erf z, рассчитали значения D. В табл. 3 представлены параметры опытов и результаты расчета. Анализ полученных значений показал, что процесс диффузии расплава, содержавшего ансамбли, существенно зависит от поверхностно-активных примесей и их концентрации в расплаве. Для оценки достоверности и сравнения полученных значений были рассмотрены результаты работ, посвященных диффузии элементов в шлаке и керамическом материале при повышенных температурах [28, 31,

32]. Значения коэффициента диффузии бария в керамике при 1740°С [31] составили ( $D_{\rm Ba} \times 10^6$ , см<sup>2</sup>/с): 43-55 в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.5-5.8 в MgO, 19-21 в MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от состава шлака. Значение коэффициента диффузии D<sub>Fe</sub> в огнеупорном материале Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [32] составило  $4 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. В [28] исследовано проникновение цветных металлов в огнеупоры и показано, что коэффициент диффузии олова при 900°С составил от  $3 \times 10^{-6}$  до  $6 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с в зависимости от времени контакта и материала огнеупора. С учетом сделанных допущений значения D<sub>анс</sub> до порядка согласуются с литературными данными по диффузии других элементов в керамике и, таким образом, могут свидетельствовать о взаимодействии ансамблей с материалом тигля и переходом трудно удаляемых вредных примесей в керамический материал. Определяя величину D<sub>анс</sub>, учитывали интегральное значение этого параметра, характеризующего в условиях эксперимента возможные различные механизмы взаимодействия расплава с НЧТФ и огнеупорной керамикой.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано гетерофазное взаимодействие наночастиц  $Al_2O_3$ , MgO и Mg $Al_2O_4$  с вредными примесями и обобщены полученные результаты удаления ПАВ–ПЦМ (S, Sn, Sb и Cu) из модельных сплавов железа. Показано, что после ввода наночастиц степень удаления ПАВ–ПЦМ (при изотермической выдержке 500 с) составила в системе Fe–S до 37 отн. %, в системе Fe–Sn до 25 отн. %, в систе-ме Fe–Cu до 10 отн. % в зависимости от концен-

**Таблица 3.** Значения коэффициентов  $D_{ahc}$  при взаимодействии расплавов железа, содержащих НЧТФ и ПАВ, с керамикой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Система (мас. %)	НЧТ $\Phi(d_{\rm cp}, {\rm нм})$	$D_{\rm ahc} \times 10^{6},  {\rm cm}^{2}/{\rm c}$	
Fe-S (0.0693)	$Al_2O_3(41)$	13.02	
	$MgAl_2O_4$ (65)	13.72	
Fe-S (0.0164)	$Al_2O_3$ (41)	14.03	
	$MgAl_2O_4$ (65)	14.50	
Fe-Sn (0.0561)	$Al_2O_3(41)$	4.03	
	MgO (28)	4.50	
	$MgAl_2O_4$ (65)	4.95	
Fe-Sb (0.0950)	$Al_2O_3(41)$	24.13	
Fe-Cu (0.0445)	$Al_2O_3$ (41)	1.80	
	$MgAl_2O_4$ (65)	2.00	
Fe-Cu (0.0086)	$Al_2O_3(41)$	0.060	
	$MgAl_2O_4$ (65)	0.056	

трации примесей и типа наночастиц. С учетом теории пограничного слоя и закона Фика результаты экспериментов интерпретированы с учетом кинетико-диффузионных процессов и показано превалирующее влияние поверхностно адсорбционных свойств примесей в составе ансамблей на их удаление из расплава. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейшем для комплексного применения НЧТФ как рафинирующих и модифицирующих добавок с целью совершенствования технологии производства сталей и сплавов и улучшения их эксплуатационных свойств.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-01176-23-00.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Екатеринбург: Институт металлургии УрО РАН, 2011. 462 с.
- 2. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М.: Наука, 2007. 167 с.
- 3. Вдовин К.Н., Феоктистов Н.А., Горленко Д.А. и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 3. С. 188.
- 4. Большаков В.И., Калинин А.В. // Вестник ХНАДУ. 2018. № 82. С. 5.
- 5. *Еремин Е.Н., Жеребцов С.Н.* // Современная электрометаллургия. 2004. № 3. С. 15.
- 6. *Еремин Е.Н.* // Современная электрометаллургия. 2006. № 3. С. 3.
- 7. Лазарова Р., Кузманов П., Димитрова Р. и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2012. № 4. С. 17.
- 8. *Крушенко Г.Г.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 11. С. 42.

- 9. *Хрычиков В.Е., Калинин В.Т., Кривошеее В.А. и др. //* Литейное производство. 2007. № 7. С. 2.
- Зыкова А.П., Лычагин Д.В., Чумаевский А.В. и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 11. С. 37.
- Li J., Chen M., Gao H., Zhao Y. // Chin. J. Chem. Phys. 2007. V. 20. № 6. P. 625. https://doi.org/10.1088/1674-0068/20/06/625-631
- 12. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. // Металлы. 2010. № 6. С. 30.
- Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
- 14. Keene B.J. // Int. Mater. Rev. 1988. V. 33. № 1. P. 1.
- Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В., Синайский М.А. // Российские нанотехнологии. 2012. № 7-8. С. 73.
- 16. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. // Металлы. 2016. № 6. С. 44.
- 17. Глебовский В.Г., Бурцев В.Т. Плавка металлов и сплавов во взвешенном состоянии. М.: Металлургия, 1974. 176 с.
- Шукин Е.Д., Савенко В.И., Малкин А.И. Лекции по физико-химической механике. М.: Нобель пресс, 2015. 676 с.
- 19. Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В. и др. Жидкая сталь. М.: Металлургия, 1984. 208 с.
- 20. *Хорошавин Л.Б.* Шпинелидные наноогнеупоры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 600 с.
- 21. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. М.: Металлургия, 1985. 344 с.
- 22. *Buzek Z.* Fundamental Thermodynamic Data on Metallurgical Reactions and Interactions of Elements in System Significant for Metallurgical Theory and Practice. Ostrava: Vyzkumny ustav hutnictvi zeleza, 1979. 110 p.
- 23. Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Металлургия, 1975. 504 с.
- 24. *Найдич Ю.В.* Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова думка, 1972. 196 с.
- 25. Fukami N., Wakamatsu R., Shinozaki N., Wasai K. // Mater. Trans. 2009. V. 50. № 11. P. 2552. https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009204
- 26. *Минаев Ю.А., Алымов М.И.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 7. С. 1233.
- 27. Минаев Ю.А. Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургия, 1984. 152 с.
- 28. *Кудин В.А., Гузенкова А.С., Иванов С.С., Исаев Г.А.* // Расплавы. 2004. № 6. С. 77.
- 29. Геририкен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М.: Физмалит, 1960. 564 с.
- Минаев Ю.А., Яковлев В.В. Физико-химия в металлургии (термодинамика, гидродинамика, кинетика). М.: МИСиС, 2001. 320 с.
- 31. Бурцев В.Т., Сидоров В.В., Ригин В.Е. // Металлы. 2014. № 6. С. 42.
- Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1969. 252 с.