

# Взаимодействие экзогенных наночастиц $Al_2O_3$ и $MgAl_2O_4$ с медью, растворенной в расплавах железа\*

Бурцев В.Т., Анучкин С.Н., Самохин А.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
г. Москва, Российская Федерация

[burtsev@imet.ac.ru](mailto:burtsev@imet.ac.ru)

**Аннотация.** Изучили процессы взаимодействия экзогенных наночастиц  $Al_2O_3$  и  $MgAl_2O_4$  с расплавами железа, содержащими ПАВ – медь. Термодинамическими расчетами обосновали выбор указанных наночастиц. Исследовали зависимость степени удаления меди при гетерофазном взаимодействии от размерных факторов: времени изотермической выдержки после ввода наночастиц, от типа наночастиц и концентрации меди в металле. Показали, что введение наночастиц  $Al_2O_3$  привело к уменьшению содержания меди от 9 до 20 отн. %, а  $MgAl_2O_4$  – от 10 до 24 отн. %. После введения  $Al_2O_3$  в нержавеющую сталь 12X18H10T степень удаления меди составляла от 6 до 23 отн. % в зависимости от времени пребывания наночастиц в расплаве и их концентрации.

**Ключевые слова:** экзогенные наночастицы, расплав Fe-Cu, сталь,  $Al_2O_3$ , шпинель  $MgAl_2O_4$

## ВВЕДЕНИЕ

В фундаментальном обзоре литературы (около 50 ссылок) [1], посвященном проблеме меди в железной матрице, подробно рассмотрены источники поступления меди в железо и его сплавы на всех этапах передела, начиная от восстановления руды и кончая машиностроительной продукцией, и графически представлены узлы накопления меди в металле в интервалах содержаний от 0,06 до 0,4 мас.%. Выводами обзора явилось заключение, что в перспективе вплоть до 2050 г. следует накапливать и совершенствовать знания об источниках поступления меди в металл и знания об использовании методов разбавления расплавов как средства снижения содержания меди в них.

В настоящее время одним из основных источников меди в сталях является шихта сталеплавильных агрегатов, которая содержит значительные количества примесей цветных металлов (ПЦМ), в том числе и меди, удаление которых в процессе рафинирования металла представляет сложную физико-химическую и техническую проблемы [2]. Поэтому чистая шихта, чугун и продукты прямого восстановления железа являются одними из немногих надежных вариантов получения металла с минимальными содержаниями меди. Эффективные и экономически оправданные способы рафинирования металла от меди только разрабатываются и примерами могут служить усредненные значения степени удаления меди, полученными различными экспериментальными методами: сульфидным до 50-60 отн. % [3], струйной обработки стали в электрической дуге до 30-33 отн. % [4], обработки

стали керамическими материалами на основе шпинелей магния и алюминия до 30-70 отн. % [5], вакуумного рафинирования до 50 % [6]. Коротко отметим характерные особенности указанных работ. В [3] исследовали способ удаления меди из железистых расплавов, содержащих до 1-2 мас.% меди путем обработки порошковыми смесями на основе серы. В ходе продувки этой смесью концентрация серы в металле возрастала до 0,7-0,9 мас.% и в системе поддерживался высокий сульфидный потенциал и после чего проводили процесс десульфурации. Данный способ обеспечивал снижение концентрации меди на 50-60 % после одного цикла обработки. В [7] предложили новый механизм удаления меди из жидкой стали с учетом реакций хлорирования и испарения продуктов. Использовали флюс системы  $FeO-SiO_2-CaCl_2$  и предположили, что на границе расплав-флюс происходили окисление меди и ее переход во флюс в виде  $Cu_2O$  с дальнейшим процессом хлорирования до  $CuCl$  и испарения хлорида. Обнаружили, что в одном эксперименте в течение 10 мин. содержание меди снижалось с 1,87 до 1,11 мас.%, в другом – с 1,29 до 0,74 мас.%, т.е. на 41 и 43 отн. %, соответственно. Испарение меди из модельных сплавов Fe-Cu исследовали в [6]. Показали влияние концентрации меди (1,5 и 0,5 мас.%) и давления (от 0,06 до 1074 Па) на степень удаления Cu, которая составила от 5 до 56 отн.%, а наибольшее значения (20-56 отн. %) наблюдаются при значениях  $P = 0,06-56$  Па. На основании экспериментальных данных определили коэффициент массопереноса  $k_{Cu}$ , который составил от  $0,17 \cdot 10^{-5}$  до  $4,8 \cdot 10^{-5}$  м/с в зависимости от давления. В [5] показали, что частицы примесей цветных металлов будут закрепляться на развитой поверхности фильтра. При пропускании расплава через фильтр, содержащий гранулы оксидов алюминия и цинка, при  $T=1600$  °C и скорости вытягивания заготовки 2 м/мин массовая доля меди снижалась на 30-33 отн. %, а в случае обратной фильтрации, содержание меди снизилось на 70 отн. %.

Таким образом сложность процессов рафинирования металла от меди требует нестандартного подхода для решения этой задачи. В связи с этим одним из возможных перспективных способов улучшения свойств металла является применение экзогенных наночастиц тугоплавкой фазы (НЧТФ) как реагентов для рафинирования расплавов на основе железа и никеля от вредных примесей, так и для инокулирования в процессах кристаллизации металла. В

\* Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00. Статья публикуется по рекомендации программного комитета Международной научно-практической конференции "Материаловедение и металлургические технологии" (RusMetalCon-2018), <https://rusmetalcon.susu.ru>

настоящее время введение НЧТФ в расплавы на основе железа используется в основном для изучения инокулирующего эффекта при кристаллизации сталей и чугунов. Подробно литература уже рассматривалась ранее (см. лит. обзор [8]). Например, в работе [9] исследовали влияние наночастиц на микроструктуру нелегированной углеродистой стали. В качестве модификатора использовали наноразмерный оксид титана среднего размером 25 нм в количестве 0,5 % от массы металла. Показали, что микроструктура исходной стали состояла из грубопластинчатого перлита и аллотриаморфного феррита. После инокулирования объемная доля феррита значительно увеличилась, а размер его зерен в литом состоянии уменьшился до ~3 мкм. Результаты исследований литой структуры высокопрочной низколегированной стали, в металлический расплав которой вводили нанопорошковые частицы инокуляторов различных соединений — оксидов, карбидов и нитридов, представлен в [10]. Установили, что введение в сварочную ванну нанопорошковых инокуляторов является эффективным способом воздействия на структуру и свойства слитков высокопрочных низколегированных сталей. Показали эффективность применения инокуляторов оксидов титана TiO<sub>2</sub> и циркония ZrO<sub>2</sub>, что дало возможность обеспечить высокие значения временного сопротивления и ударной вязкости металла слитка в результате формирования бейнитных или игольчатых структур. Обнаружили различие в литых структурах металла швов и реальных металлургических слитков, которое связано с меньшим размером зерен, более низкой дендритной и зональной ликвиацией, отсутствием пор, и формированием мелкоигольчатой структуры.

Представленный обзор литературы подтверждает актуальность использования НЧТФ в расплавах для повышения служебных свойств изделий в процессе кристаллизации, но данные о взаимодействии НЧТФ с вредными примесями, в том числе ПЦМ, в литературе не найдены. Ранее [11] предложена и экспериментально подтверждена гипотеза о взаимодействии наночастиц тугоплавких фаз с ПАВ металлического расплава с последующим адсорбционным механизмом взаимодействия НЧТФ с ПАВ с образованием ансамблей Ме+(НЧТФ-ПАВ) и их удалением из металла на границу раздела фаз металл-газ, металл-огнеупор или металл-шлак (подробно см. [11]). Таким образом, исследование физико-химических закономерностей взаимодействия НЧТФ с ПАВ-ПЦМ позволит рассмотреть новые способы рафинирования металла от примесей цветных металлов, в том числе и меди, обладающей поверхностно-активными свойствами в расплавах железа [12], что и явилось целью данной работы.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На основании физико-химического анализа выбора НЧТФ, включающего термодинамику реакций диссоциации соединений тугоплавкой фазы в расплаве, сведения по межфазному натяжению Ме-тугоплавкая фаза и кристаллографическое соответствие НЧТФ с матричным твердым металлом, в работе использовали частицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Выбор алюмомагниевого шпинели объясняется, во-первых, попыткой выяснения влияния более сложной кристаллической структуры адсорбента и связанное с этим пустотности, прочности катионно-анионных связей, несте-

хиометрии, дефектности решетки и т.д. на адсорбцию ПАВ [13]. Рассчитали стандартную энергию Гиббса их диссоциации в расплаве железа, по уравнениям [14-16]:

$$Al_2O_{3(m)} = 2[Al]_{Fe} + 3[O]_{Fe}; \quad \Delta G_T^0 = 1209255 - 389,72 \cdot T$$

$$MgO_{(m)} = Mg_{(c)} + [O]_{Fe}; \quad \Delta G_T^0 = 613422 - 207,24 \cdot T$$

$$MgAl_2O_{4(m)} = Al_2O_{3(m)} + MgO_{(m)}; \quad \Delta G_T^0 = 23600 + 5,91 \cdot T$$

$$MgAl_2O_{4(m)} = 2[Al]_{Fe} + Mg_{(c)} + 4[O]_{Fe}; \quad \Delta G_T^0 = 1846277 - 591,05 \cdot T$$

Результаты расчета для 1873 К представлены в табл.1. Проанализировали данные по смачиваемости указанных выше соединений расплавами Fe и значения угла смачиваемости приведены в табл.1. Видно, что оксиды термодинамически устойчивы и лиофобны к расплаву Fe.

Таблица 1

Значения энергии Гиббса диссоциации соединений и их смачиваемость расплавом железа

Реакция	T <sub>пл.</sub> (фазы), К	ΔG° <sub>1873 К</sub> , Дж/моль	Ln Kp	θ град. (°C)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2[Al] <sub>Fe</sub> + 3[O] <sub>Fe</sub>	2327	479 309	-30,79	141 (1550) [17]
MgO = Mg <sub>(г)</sub> + [O] <sub>Fe</sub>	3098	225 262	-14,47	130 (1550) [17]
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = Al <sub>2</sub> O <sub>3(г)</sub> + MgO <sub>(г)</sub>	2378	34 670	-2,23	107 (1560) [18]
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 2[Al] <sub>Fe</sub> + Mg <sub>(г)</sub> + 4[O] <sub>Fe</sub>		739 240	-47,49	

Для нашей работы выбрали модельную систему Fe-Cu с двумя концентрациями меди: 0,0445 мас.% (1 система) и 0,0086 мас.% (2 система) при содержании кислорода в металле 0,018 мас.% (с учетом композиционного материала (см. ниже)). С термодинамической точки зрения процесс испарения Cu можно представить в виде [14,15]:

$$[Cu]_{Fe} = Cu_{(ж)}; \quad \Delta G_T^0 = -33494 + 39,40 \cdot T \quad (1873 K) [15]$$

$$Cu_{(ж)} = Cu_{(c)}; \quad \Delta G_T^0 = 307857 - 108,76 \cdot T \quad (1356 - 2836 K) [14]$$

$$[Cu]_{Fe} = Cu_{(c)}; \quad \Delta G_T^0 = 274363 - 69,36 \cdot T$$

По уравнению зависимости константы равновесия реакции от температуры определили:

$$P_{Cu} = a_{Cu} \cdot \exp\{-\Delta G^0/RT\},$$

где активность и коэффициент активности меди рассчитывали как:

$$a_{Cu} = f_{Cu}[Cu]; \quad \lg f_{Cu} = e_{Cu}^{Cu}[Cu] + e_{Cu}^O[O]$$

В расчете использовали параметры взаимодействия e<sub>O</sub><sup>Cu</sup> и e<sub>Cu</sub><sup>Cu</sup>, равные -0,0645[15] и -0,023 [15], соответственно. Значения P<sub>Cu</sub> при 1873 К составили 0,418 Па (1 система) и 0,081 Па (2 система). Очевидно, что количество меди, перешедшей из расплава в газовую фазу, мало.

#### МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ НЧТФ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO, полученных плазмохимическим методом, показал, что они полидисперсны и распределение частиц по размерам близко к логарифмически нормальному. Дисперсный состав (анализатор Mastersizer 2000, Malvern) счетного распределения наночастиц характеризовался следующим составом: для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – d<sub>10</sub> = 25 нм; d<sub>50</sub> = 51 нм; d<sub>90</sub> = 83 нм, и для MgO – d<sub>10</sub> = 23 нм; d<sub>50</sub> = 36 нм; d<sub>90</sub> = 62 нм, где d<sub>(x)</sub> – размер, ниже которого располагается x % частиц. Удельную поверхность анализирова-

ли методом БЭТ на анализаторе Micrometrics TriStar 3000 и она для  $Al_2O_3$  была равна  $36,4 \text{ м}^2/\text{г}$ , а для  $MgO$  –  $59,5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Форма частиц  $Al_2O_3$  сферическая, форма частиц  $MgO$  кубическая. Состав НЧТФ  $Al_2O_3$  характеризовался присутствием  $\delta$  – (50-60 %),  $\theta$  – (10-20 %) и  $\gamma$  фаз – (10-20 %), а  $MgO$  – однофазный с присутствием незначительного количества  $Mg$ . Шпинель  $MgAl_2O_4$  получили методом механохимии при обработке НЧТФ  $Al_2O_3$  и  $MgO$  в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 в течение 10 минут с последующим отжигом в электропечи сопротивления ТК.4–1400.1.Ф при температуре  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  в течении 2 часов. Рентгенофазовый анализ (Rigaku Ultima 4) шпинели после обработки показал наличие  $MgAl_2O_4$  – 96,3 мас. %,  $Al_2O_3$  – 1,9 мас. %,  $MgO$  – 1,8 мас. %. Удельная поверхность  $MgAl_2O_4$  была равна  $24,55 \text{ м}^2/\text{г}$ . Средний размер частиц  $d_{ср}$ . (БЭТ) для  $Al_2O_3$  и  $MgAl_2O_4$  равны 41 и 65 нм, соответственно.

Введение НЧТФ в жидкий расплав реализовали в виде композиционного материала, приготовленного из смеси порошков НЧТФ и Fe. Анализ порошка железа (марка ОСЧ 6-2) показал наличие 80% частиц размером 15 – 25 мкм. Приготовление композиционного материала Fe(97,5 мас.%) + НЧТФ(2,5 мас.%) осуществляли в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 в атмосфере Ar в течение 1 часа (подробно см. [19]). Рентгенофазовым анализом показали, что при незначительных временах обработки в планетарной мельнице (30-60 мин.) на рентгенограммах пики Fe и  $Al_2O_3/MgAl_2O_4$  остаются неизменными, а образование интерметаллидов и других химических соединений обнаружено лишь на уровне следовых концентраций. После обработки смесь порошков подвергали одноосному прессованию при давлении 35 МПа и дегазации в атмосфере Ar и в вакууме при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  с последующим хранением в вакууме при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Модельный сплав Fe-Cu выплавляли в вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем в корундизовом тигле емкостью 46 мл. при  $p_{не+10H_2}=0,1 \text{ МПа}$ . Для изучения процесса удаления Cu из образцов металла коммерческого производства провели опыты с нержавеющей сталью 12X18H10T производства ОАО “Металлургический завод “Электросталь”. Состав стали был (мас.%): C(0,06); Si(0,46); Mn(1,31); Cu(0,16); S(0,004); P(0,031); Cr(17,67); Ni(10,52); Mo(0,24); W(0,11); V(0,06); Ti(0,55); Sn(0,006); Al(0,17); Nb(0,04); Co(0,09); Pb(0,001). Гетерофазное взаимодействие исследовали в вакуумной индукционной печи (ВИП), которая имеет специальный конический индуктор, обеспечивающий концентрированный ввод в расплав ВЧ энергии и интенсивное перемешивание металла с НЧТФ как на поверхности, так и внутри расплава. Опыты проводили в атмосфере He с 10 %-ым содержанием  $H_2$  при давлении 0,2 МПа. Методика плавки подробно описана ранее [8,11]. После установления равновесия с газовой фазой в жидкий металл вводили брикет композиционного материала (Ni+НЧТФ) с последующей изотермической выдержкой от 240 до 1200 с. в зависимости от опыта. Средняя температура опытов составляла  $1607\text{-}1641 \text{ }^\circ\text{C}$ . Содержание НЧТФ в расплаве после введения брикета составляло 0,12 мас.%. Содержание меди определяли на атомно-эмиссионном спектрографе с индуктивно-связанной плазмой фирмы Horiba Jobin Yvon (ULTIMA 2).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Всего провели более 60 плавков с 8 типами материалов: Fe-Cu(0,0445 мас.%); Fe-Cu(0,0445 мас.%)- $Al_2O_3$ ; Fe-Cu(0,0445 мас.%)- $MgAl_2O_4$ ; Fe-Cu(0,0086 мас. %); Fe-Cu(0,0086 мас. %)- $Al_2O_3$ ; Fe-Cu(0,0086 мас. %)- $MgAl_2O_4$ ; 12X18H10T; 12X18H10T- $Al_2O_3$ . Результаты удаления меди выразили в виде степени уменьшения  $\alpha_{Cu} = ([Cu]_{исх} - [Cu]_{кон})/[Cu]_{исх}$ , отн.%. На рис. 1-2 привели экспериментальные результаты гетерофазного взаимодействия НЧТФ с [Cu], где представили зависимости  $[Cu]=f(\tau)$  и  $[Cu]=f(\% \text{ НЧТФ})$ , а также содержания [Cu] в расплавах без НЧТФ.

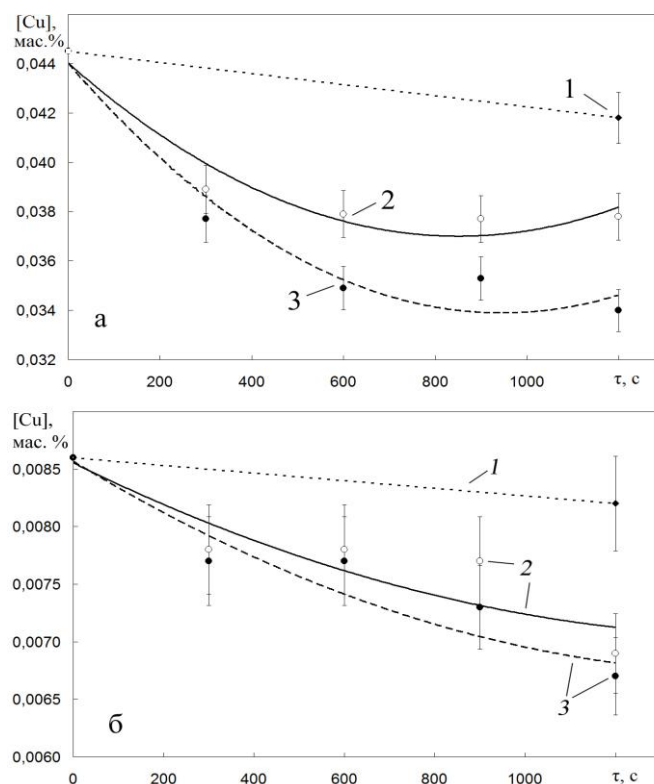


Рис. 1. Зависимость содержания меди в металле от введенных НЧТФ и длительности выдержки в системе Fe-Cu (0,0445 мас.%) (а) и Fe-Cu (0,0086 мас.%) (б): 1 – опыты без введения НЧТФ; 2 – Fe-Cu- $Al_2O_3$ (41 нм); 3 – Fe-Cu- $MgAl_2O_4$ (65 нм)

Анализ полученных данных модельных систем Fe-Cu показал, что, во-первых, наблюдается незначительное снижение меди (6 отн. % при 1200 с. выдержке) в опытах без ввода НЧТФ (см. рис. 1). Во-вторых, обнаружили, что введение НЧТФ  $Al_2O_3$  и  $MgAl_2O_4$  при изотермической выдержке 240-1200 с. привело к снижению содержания [Cu], а степень удаления меди составила: для системы Fe-Cu(0,0445 мас.%)- $Al_2O_3$  – 12-15 отн.%; для Fe-Cu(0,0445 мас.%)- $MgAl_2O_4$  – 15-24 отн.%; для Fe-Cu(0,0086 мас.%)- $Al_2O_3$  – 9-20 отн.% и для Fe-Cu(0,0086 мас.%)- $MgAl_2O_4$  – 10-22 отн.%. Термодинамический анализ процессов удаления меди позволяет считать, что процессы ее испарения не могут определять значимое снижение содержания меди, поэтому зафиксированное экспериментальное снижение [Cu] является следствием гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ в расплаве Fe-Cu и удалением ансамблей Fe+(НЧТФ-Cu). В-третьих, обработка данных методом

наименьших квадратов при описании их полиномиальной функцией показала наличие экстремума в системе Fe-Cu(0,0445 мас.%):  $[Cu]=0,0440-1,65 \cdot 10^{-5} \tau+0,97 \cdot 10^{-8} \tau^2$  и  $R^2 = 0,941$  после ввода  $Al_2O_3$ ;  $[Cu]=0,0440-2,13 \cdot 10^{-5} \tau+1,13 \cdot 10^{-8} \tau^2$  и  $R^2 = 0,952$  после ввода  $MgAl_2O_4$ . Указанные функции могут служить доказательством возможных процессов десорбции ПАВ. В системе Fe-Cu(0,0086 мас.%) большой разброс данных и погрешность определения меди при данных концентрациях не позволяют зафиксировать наличие экстремумов. В-четвертых, сравнение зависимостей  $[Cu, \%]=f(\tau)$  после введения НЧТФ  $Al_2O_3$  и  $MgAl_2O_4$  показывает, что, введение  $MgAl_2O_4$  приводит к более высокой степени удаления меди. Это указывает либо на более высокие адсорбционные свойства шпинели, что косвенно отмечено в [13], либо на диссоциацию наночастиц шпинели на оксиды (см. результаты расчета энергии Гиббса, табл. 1), обладающие поверхностной энергией, отличной от энергии отдельно введенных экзогенных оксидов.

Провели расчет движения микрочастиц по ранее предложенному и доказанному экспериментально механизму диффузиофореза [20]. Скорость движения частиц  $Al_2O_3$ , обусловленная адсорбционными силами (подробно см. [21]), равна  $v_a = 4,43 \cdot 10^{-5}$  м/с для модельной бинарной системы. Оценили гравитационную составляющую скорости, возникающую из-за разности плотностей дисперсной и дисперсионной фаз, и значения  $v_r = 2,01 \cdot 10^{-9}$  м/с. Сравнивая полученные скорости, видно, что при разнице на четыре порядка значений скоростей под влиянием адсорбционных и гравитационных сил, очевидна определяющая роль поверхностных явлений при перемещении наночастиц в расплаве.

Анализ результатов со сталью 12Х18Н10Т показал, что, во-первых, как и в случае с модельными расплавами, введение в металл НЧТФ  $Al_2O_3$  привело к снижению содержания Cu на 23 отн. % при выдержке 1200 с. С учетом термодинамического анализа испарения Cu из бинарных систем и опыта без введения НЧТФ, можно предположить, что удаление Cu происходило в виде ансамблей Fe-Me+( $Al_2O_3$ -Cu), которые под влиянием поверхностно адсорбционных сил перераспределялись на границе раздела фаз Ме-керамика/газ. Во-вторых, обработка данных методом наименьших квадратов свидетельствует, что, в отличие от бинарных систем, изменение содержания меди описывается линейным уравнением  $[Cu]=0,1602-2,83 \cdot 10^{-5} \tau$  и  $R^2 = 0,987$ , что может указывать на влияние компонентов сплава на изменение структуры ансамблей и их удаления на границы раздела фаз. При рассмотрении влияния концентрации НЧТФ в расплаве на степень удаления Cu видно, что при больших концентрациях НЧТФ наблюдается возрастание содержания меди. Это может быть связано либо с сильной агломерацией НЧТФ на начальных этапах плавки, что приводит к уменьшению степени адсорбции ПАВ на их поверхности, либо к более интенсивным процессам объединения ансамблей и десорбции меди с поверхности НЧТФ. Поэтому при рассмотрении адсорбционного механизма удаления ПАВ низкие концентрации НЧТФ в расплаве являются более эффективными.

Таким образом, можно констатировать, что в лабораторных условиях доказано удаление меди из модельных бинарных сплавов и образцов металла промышленного производства и показано, что на степень удаления примесей значительное влияние оказывают состав металла, поверхностно-активные свойства примеси и кинетика взаимодействия НЧТФ с ПАВ. Полученные данные послужат основанием для разработки новых элементов технологий рафинирования сложнлегированных сталей и сплавов от примесей цветных металлов, проявляющих поверхностно-активные свойства.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Термодинамическими расчетами обосновали выбор тугоплавких соединений  $Al_2O_3$  и  $MgAl_2O_4$  для изучения взаимодействия этих наночастиц с расплавами Fe-Cu при 1873 К, а также рассчитали испарение меди из этих расплавов и показали малую эффективность этого процесса на удаление меди.

2. Впервые исследовали гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц  $Al_2O_3$  (41 нм) и  $MgAl_2O_4$  (65 нм) с ПАВ – медью в модельных расплавах Fe-Cu. Обнаружили, что с учетом термодинамического анализа и опытов без введения НЧТФ, удаление меди (до 24 отн. %) происходило в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ с возможным образованием ансамблей Fe-( $Al_2O_3/MgAl_2O_4$ -Cu) и их удалением на границу раздела фаз металл-газ, металл-шлак или металл- керамика.

3. Исследовали удаление меди из нержавеющей стали 12Х18Н10Т производства ОАО “Металлургический завод “Электросталь”. Показали, что после ввода НЧТФ  $Al_2O_3$  степень удаления меди составляла от 6 до 23 отн. % в зависимости от времени пребывания НЧТФ в расплаве (240-1200 с.) и их концентрации (0,06-0,18 мас. %).

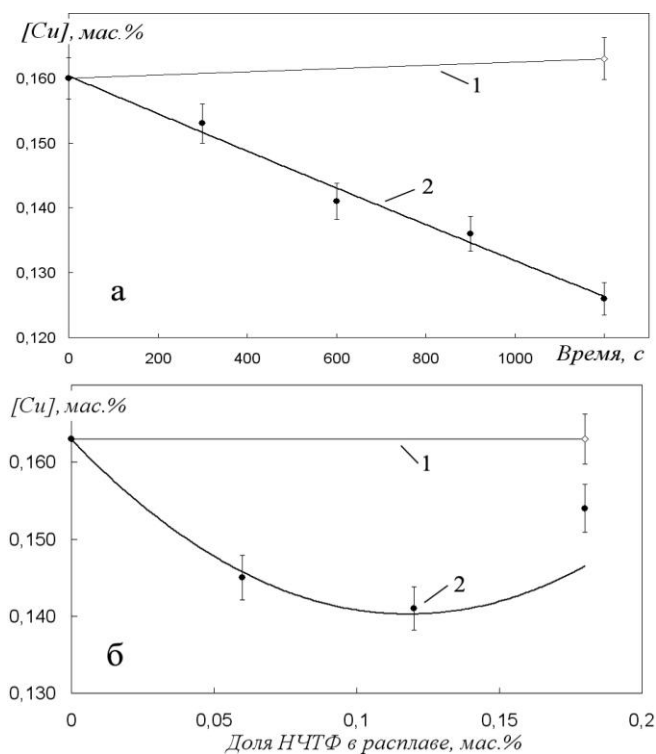


Рис. 2. Зависимость содержания меди в стали от времени изотермической выдержки расплава в ВИП (а) и доли  $Al_2O_3$  в расплаве (б):  
1 – 12Х18Н10Т; 2 – 12Х18Н10Т- $Al_2O_3$  (34-115 нм)

ЛИТЕРАТУРА

1. Daehn K.E. How Will Copper Contamination Constrain Future Global Steel Recycling? / K.E. Daehn, A. Cabrera Serrenho, and J.M. Allwood // Environmental Science and Technology. – 2017. – vol. 51, № 11. – P. 6599-6606. DOI: 10.1021/acs.est.7b00997

2. Шахпазов Е.Х. Научные основы рафинирования стали от меди, олова и других цветных примесей / Е.Х. Шахпазов, А.И. Зайцев, Б.М. Могутнов // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2010. – № 3. – С. 5-12

3. Технологические аспекты реализации метода сульфидного рафинирования железоуглеродистых расплавов от меди / Ю.В. Костецкий, В.П. Карпов, В.И. Омельченко, С.В. Павленко // Донбас-2020: наука і техніка виробництву: матеріали IV науково-практичної конференції (Донець, 27-28 мая 2008 г.). – Донецьк: ДонНТУ. – 2008 – С. 161-164.

4. Медь в стали и проблемы ее удаления / И.Н. Зигало, В.И. Баптизмандский, Ю.Ф. Вяткин и др. // Сталь. – 1991. – №7. – С. 18-22.

5. Производство стали чистой от примесей цветных металлов / А.С. Гузенкова, С.С.Иванов, Г.А. Исаев, В.А. Кудрин. – М.: МГВМИ, 2008. – 118 с.

6. Labaj J. Study of cooper removal from liquid iron. / J. Labaj, B. Oleksiak, G. Siwiesc // Metalurgija. – 2011. – vol. 50, №4. – P. 265-268.

7. Removal of Copper from Molten Steel using FeO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> Flux / X. Hu, Z. Yan, P. Jiang et al. // ISIJ International – 2013. – vol. 53, №5. – P. 920-922. DOI: 10.2355/isijinternational.53.920

8. Влияние размерных факторов на гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц тугоплавких соединений с серой в модельном расплаве никеля / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин, И.А. Гвоздков // Металлы. – 2012. – № 2. – С. 11-19.

9. Nedjad S. Hossein. Formation of fine intragranular ferrite in cast plain carbon steel inoculated by titanium oxide nanopowder / S. Hossein Nedjad, A. Farzaneh // Scripta Materialia. – 2007. – vol. 57, № 10. – P. 937-940. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.07.016

10. Григоренко Г.М. Влияние нанопорошковых инокуляторов на структуру и свойства литого металла высоко-

прочных низколегированных сталей / Г.М. Григоренко, В.А. Костин, В.В. Головкин и др. // Современная электрометаллургия. – 2015. – № 2 (119). – С. 32-41.

11. Взаимодействие наноразмерных частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiN с ПАВ в расплаве на основе никеля. / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин, Г.В. Серов // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – №6. – С. 78-85.

12. Surface tension of liquid Fe-(Cu, Sn, Cr) and Ni-(Cu, Sn) binary alloys / K. Nogi, W.B. Chung, A. McLean et al. // Materials Transactions JIM. – 1991. – vol. 32, № 2. – P. 164-168. DOI: 10.2320/matertrans1989.32.164

13. Хорошавин Л.Б. Шпинелидные наноогнеупоры. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 600 с.

14. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.

15. 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.

16. Jacob K.T. Electrochemical Determination of the Gibbs Energy of Formation of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / K.T. Jacob, P. Jayadevan, Y. Waseda // Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – vol. 81, № 1. – P. 209-212. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02316.x

17. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. – Киев: Наукова думка, 1972. – 196 с.

18. Wettability between Porous MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Substrates and Molten Iron / N. Fukami, R. Wakamatsu, N. Shinozaki, K. Wasai // Materials Transactions. – 2009. – vol. 50, № 11. – P. 2552-2556.

19. Свойства композиционного наноматериала Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni, полученного методом механохимии / С.Н. Анучкин, И.А. Гвоздков, А.В. Самохин и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 2. – С. 71-78.

20. Минаев Ю.А. Поверхностные явления в металлургических процессах. – М.: Металлургия, 1984. – 152 с.

21. Анучкин С.Н. Исследование взаимодействия наноразмерных частиц оксида алюминия и алюмомагниевого шпинели с серой в модельных расплавах железа / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // Металлы. – 2016. – №1. – С. 7-15.

DOI: 10.24892/RIIE/20190101

## Interaction of Exogenous Nanoparticles Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with Copper, Dissolved in Iron Melts

Burtsev V.T., Anuchkin S.N., Samokhin A.V.

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences  
Moscow, Russian Federation

[burtsev@imet.ac.ru](mailto:burtsev@imet.ac.ru)

**Abstract.** The processes of interaction of exogenous nanoparticles Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with iron melts containing surfactant-copper have been studied. Thermodynamic calculations confirmed the choice of these nanoparticles. The dependence of the degree of copper removal during heterophase interaction on size factors was studied: the time of isothermal holding after nanoparticle introduction, the type of nanoparticles, and the concen-

tration of copper in the metal. It was shown that the introduction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles led to a decrease in the copper content from 9 to 20 rel. %, and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - from 10 to 24 rel. %. After the introduction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into stainless steel, the degree of copper removal was from 6 to 23 rel. %, depending on the holding time of nanoparticles in the melt and their concentration.

**Keywords:** exogenous nanoparticles, Fe-Cu melt, steel,  $Al_2O_3$ , spinel  $MgAl_2O_4$

REFERENCES

1. Daehn K.E., Serrenho A. Cabrera, Allwood J.M. How Will Copper Contamination Constrain Future Global Steel Recycling?, *Environmental Science and Technology*, 2017, vol. 51, no. 11, pp. 6599-6606. DOI: 10.1021/acs.est.7b00997
2. Shahpazov E.Kh., Zaitsev A.I., Mogutnov B.M. Scientific basis for steel refining from copper, tin and other colored impurities [Nauchnye osnovy rafinirovaniya stali ot medi, olova i drugikh tsvetnykh primesey], *Problemy chernoy metallurgii i materialovedeniya [Problems of ferrous metallurgy and materials science]*, 2010, no.3, pp. 5-12.
3. Kostecki Yu.V., Karpov V.P., Omelchenko V.I., Pavlenko S.V. Technological aspects of the implementation of the method of sulfide refining iron-carbon melts from copper [Tekhnologicheskie aspekty realizatsii metoda sul'fidnogo rafinirovaniya zhelezouglerodistykh rasplavov ot medi], *Donbas-2020: nauka i tekhnika virobnitstvu: materialy IV nauchno-prakticheskoy konferentsii [Donbas-2020: Science and Technological Development: Proceedings of the IV Scientific Practical Conference]*, Donetsk, DonNTU, 2008, pp. 161-164.
4. Zigalo I.N., Baptismansky V.I., Vyatkin Yu.F. et al. Copper in steel and problems of its removal [Med' v stali i problema ee udaleniya], *Stal' [Steel]*, 1991, no.7, pp. 18-22.
5. Guzenkova A.S., Ivanov S.S., Isaev G.A., Kudrin V.A. Proizvodstvo stali chistoy ot primesey tsvetnykh metallov [Production of steel clean from non-ferrous metal impurities] Moscow, MGVM I, 2008, 118 p.
6. Labaj J., Oleksiak B., Siwiec G. Study of copper removal from liquid iron, *Metalurgija*, 2011, vol. 50, no.4. pp. 265-268.
7. Hu X., Yan Z., Jiang P. et al. Removal of Copper from Molten Steel using  $FeO-SiO_2-CaCl_2$  Flux, *ISIJ International*, 2013, vol. 53, no.5. pp. 920-922. DOI: 10.2355/isijinternational.53.920
8. Anuchkin S.N., Burtsev V.T., Samokhin A.V., Nails I.A. Effect of the size factors on the heterophase interaction of exogenous refractory compound nanoparticles with sulfur in a model nickel melt, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2012, no.3, pp. 178-184. DOI: 10.1134/s0036029512030020
9. Nedjad S. Hossein, Farzaneh A. Formation of fine intragranular ferrite in cast plain carbon steel inoculated by titanium oxide nanopowder, *Scripta Materialia*, 2007, vol. 57, no.10, pp. 937-940. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.07.016
10. Grigorenko G.M., Kostin V.A., Golovko V.V. et al. Influence of nanopowder inoculators on the structure and properties of cast metal of high-strength low-alloy steels [Vliyaniye nanoporoshkovykh inokulyatorov na strukturu i svoystva lito-

go metalla vysokoprochnykh nizkolegirovannykh staley], *Sovremennaya elektro-metallurgiya [Modern electro-metallurgy]*, 2015, no.2 (119), pp. 32-41.

11. Anuchkin S.N., Burtsev V.T., Samokhin A.V., Serov G.V. Interaction of nanosized particles of  $Al_2O_3$  and TiN with surfactants in Ni-base melt [Vzaimodeystvie nanorazmernykh chastits  $Al_2O_3$  i TiN s PAV v rasplave na osnove nikelya], *Physics and chemistry of materials processing [Fizika i khimiya obrabotki materialov]*, 2009, no.6, pp. 78-85.
12. Nogi K., Chung W.B., McLean A. et al. Surface tension of liquid Fe-(Cu, Sn, Cr) and Ni-(Cu, Sn) binary alloys, *Materials Transactions JIM*, 1991, vol. 32, no.2, pp. 164-168. DOI: 10.2320/matertrans1989.32.164
13. Khoroshavin L.B. *Shpinelidnye nanoogneupory* [Spinel nanoogneopori], Ekaterinburg, Ural Branch of RAS, 2009, 600 p.
14. Turkdogan E.T. *Fizicheskaya khimiya vysokotemperaturnykh protsessov* [Physical chemistry of high-temperature processes], Moscow, Metallurgy, 1985, 344 p.
15. Buzek Z. Fundamental Thermodynamic Data on Metallurgical Reactions and Interactions of Elements in System Significant for Metallurgical Theory and Practice, Ostrava, Vyzkumnyy ustav hutnictvi zeleza, 1979, 110 p.
16. Jacob K.T., Jayadevan P., Waseda Y. Electrochemical Determination of the Gibbs Energy of Formation of  $MgAl_2O_4$ , *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, vol. 81, no.1, pp. 209-212. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02316.x
17. Najdych Yu.B. *Kontaktnye yavleniya v metallicheskikh rasplavakh* [Contact phenomena in metal melts], Kiev, Naukova Dumka, 1972, 196 p.
18. Fukami N., Wakamatsu R., Shinozaki N., Wasai K. Wettability between Porous  $MgAl_2O_4$  Substrates and Molten Iron, *Materials Transactions*, 2009, vol. 50, no.11. pp. 2552-2556.
19. Anuchkin S.N., Gvozdkov I.A., Samokhin A.V. et al. Properties of mechanochemistry-produced  $Al_2O_3/Ni$  composite material [Svoystva kompozitsionnogo nanomateriala  $Al_2O_3/Ni$ , poluchennogo metodom mekhanokhimii], *Fizika i khimiya obrabotki materialov [Physics and Chemistry of Materials Processing]*, 2011, no.2, pp. 71-78.
20. Minaev Yu.A. *Poverkhnostnye yavleniya v metallurgicheskikh protsessakh* [Surface phenomena in metallurgical processes], Moscow, Metallurgy, 1984, 152 p.
21. Anuchkin S.N., Burtsev V.T., Samokhin A.V. Interaction of alumina and alumomagnesium spinel nanoparticles with sulfur in model iron melts, *Russian metallurgy (Metally)*. 2016, vol. 2016, no.1, pp. 4-11. DOI: 10.1134/s003602951601002x

**Библиографическое описание статьи**

Бурцев В.Т. Взаимодействие экзогенных наночастиц  $Al_2O_3$  и  $MgAl_2O_4$  с медью, растворенной в расплавах железа / В.Т. Бурцев, С.Н. Анучкин, А.В. Самохин // *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*. – 2019. – Т.7, №1. – С. 3-8. DOI: 10.24892/RIJE/20190101

**Reference to article**

Burtsev V.T., Anuchkin S.N., Samokhin A.V. Interaction of exogenous nanoparticles  $Al_2O_3$  and  $MgAl_2O_4$  with copper, dissolved in iron melts, *Russian Internet Journal of Industrial Engineering*, 2019, vol.7, no.1, pp. 3-8. DOI: 10.24892/RIJE/20190101