

# Взаимодействие экзогенных тугоплавких оксидных наночастиц с оловом в расплавах железа при $P_{\text{He}+10\% \text{H}_2} = 0,2 \text{ МПа}^*$

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), [AnuchkinSN@yandex.ru](mailto:AnuchkinSN@yandex.ru)

**Аннотация.** Изучили процессы взаимодействия экзогенных наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с расплавами железа, содержащими ПАВ – олово. Исследовали влияние размерных факторов на степень удаления олова, времени изотермической выдержки после ввода наночастиц, типа наночастиц и концентрации олова в металле. Показали, что экстремальные значения функций  $\alpha_{\text{Sn}}$  составили: в системе  $\text{Fe-Sn-Al}_2\text{O}_3$  (57 нм) – 18,2 отн.%, в  $\text{Fe-Sn-Al}_2\text{O}_3$  (41 нм) – 23,3 отн.%, в  $\text{Fe-Sn-MgO}$  (28 нм) – 24,4 отн.%, в  $\text{Fe-Cr-Sn-ZrO}_2$  (83 нм) – 15,2 отн.%, в  $\text{Fe-Cr-Sn-Y}_2\text{O}_3$  (168 нм) – 7,4 отн.% и в стали 10Г2ФБ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (41 нм) – 6,0 отн. %. Обнаружили, что на степень удаления примесей значительное влияние оказывают состав металла, поверхностно-активные свойства примеси и кинетика взаимодействия наночастиц с ПАВ.

**Ключевые слова:** экзогенные наночастицы, оксиды, олово, расплавы железа, примеси цветных металлов

## ВВЕДЕНИЕ

В связи с интенсивным развитием нанотехнологий особый интерес представляет применение наноматериалов в металлургии, которая продолжает оставаться одной из базовых отраслей промышленности. Основной проблемой металлургии является повышение качества изделий, в связи с чем ведется непрерывный поиск новых, более эффективных и универсальных способов улучшения свойств металла. В настоящее время введение наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) в расплавы на основе железа используется в основном для изучения инокулирующего эффекта при кристаллизации сталей и чугунов [1-4]. Также широкое применение нанопорошки получили при изготовлении дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) сталей, перспективных для использования в разрабатываемых реакторах на быстрых нейтронах где оксидные частицы являются эффективными ловушками вакансий. Подробно данная литература уже рассматривалась ранее в работах (см. лит. обзор [5, 6]), а их анализ подтверждает актуальность использования НЧТФ в расплавах для повышения служебных свойств изделий в процессе кристаллизации. Однако в литературе не рассматривается возможное применение НЧТФ в виде реагентов для рафинирования расплавов. Применение дисперсных порошков тугоплавких фаз для традиционного рафинирования металлических расплавов объясняется в основном интенсификацией этих процессов за счет увеличения суммарной поверхности реагирования металл-частица и протекания химических реакций рафинирования металла от вредных

примесей с удалением продуктов реакций по гравитационному механизму [7]. При этом известно, что существенное уменьшение размера частиц до микронных размеров приводит к возрастанию поверхностных сил, которые инициируют динамический поверхностный эффект химической реакции, что приводит к кратному увеличению коэффициента массопереноса [8]. Стоит отметить, что шихта современных сталеплавильных агрегатов содержит значительные количества примесей цветных металлов (ПЦМ), в частности олова, удаление которых в обычных процессах рафинирования металла представляет сложную физико-химическую и техническую проблемы, эффективно и экономически нерешенные до настоящего времени [9]. Примером вредного влияния ПЦМ, таких как Sb, Sn, P на механические свойства сталей, в частности, легированной стали типа 30X2H4A, является образование сегрегаций примесей по границам зерен, например, после отпуска в моноатомном слое до 16 ат. %, что приводит к охрупчиванию металла (вязкость разрушения составляет  $K_{Ic} = 120, 45$  и  $25 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  для P, Sn, Sb, соответственно) [9]. При этом известно, что большинство ПЦМ, в том числе и олово, которое является типичным ПЦМ в расплавах железа, обладают значительными поверхностно-активными свойствами [10, 11], что предполагает использование этих свойств для рафинирования расплавов от ПЦМ. В связи с этим перспективным является использование НЧТФ как реагентов для рафинирования, что определяет другие условия для очистки металла от ПЦМ по адсорбционно/десорбционному механизму, уменьшая влияние гравитации.

На основании анализа результатов российских и зарубежных исследователей нами [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 представили схематично 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 этого образуются ансамбли  $\text{Me}+(\text{НЧТФ}-\text{ПАВ})$ . Благодаря градиенту ПАВ происходят процессы перемещения ансамблей в расплаве, их возможное объединение или деградация и дальнейшее удаление

\* Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00. Статья публикуется по рекомендации программного комитета Международной научно-практической конференции "Материаловедение и металлургические технологии" (RusMetalCon-2019), <https://rusmetalcon.susu.ru>

под влиянием сил адсорбционной природы на границы раздела фаз Ме-(керамика, шлак, газ), т.е. реализуется процесс рафинирования металла от вредных ПАВ. На удалившихся ансамблях будут происходить процессы адсорбции/десорбции ПАВ и они будут влиять на процесс кристаллизации и улучшать механические свойства металла.

Таким образом, целью настоящей работы является, во-первых, обоснование выбора НЧТФ для введения в жидкий расплав железа для рафинирования последнего от Sn. Во-вторых, исследование гетерофазного взаимодействия различного типа НЧТФ с ПАВ-Sn в жидком металле. В-третьих, исследование влияния состава модельных сплавов и времени выдержки металла в жидком состоянии на адсорбционное взаимодействие.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На основании физико-химического анализа выбора НЧТФ, включающего термодинамику реакций диссоциации соединений тугоплавкой фазы в расплаве и сведения по межфазному натяжению Ме-тугоплавкая фаза (подробно см. [12]), в работе использовали оксиды  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$ . Рассчитали энергию Гиббса их диссоциации в расплаве железа, по уравнениям [13-15]:

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

$$MgO_{(m)} = [Mg]_{Fe} + [O]_{Fe}; \quad \Delta G_T^0 = 728600 - 238,40 \cdot T$$

$$ZrO_{2(m)} = [Zr]_{Fe} + 2[O]_{Fe}; \quad \Delta G_T^0 = 817446 - 241,46 \cdot T$$

$$Y_2O_{3(m)} = 2[Y]_{Fe} + 3[O]_{Fe}; \quad \Delta G_T^0 = 1370241 - 417,42 \cdot T$$

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	$T_{пл. фазы}, K$	$\Delta G^0_{1873 K}, Дж/моль$	$\ln K_p$	$\theta$ град, (°C)
$Al_2O_3=2[Al]_{Fe}+3[O]_{Fe}$	2327	479 309	-30,79	141 (1550) [16]
$MgO=[Mg]_{Fe}+[O]_{Fe}$	3098	282 077	-18,12	130 (1550) [16]
$ZrO_2=[Zr]_{Fe}+2[O]_{Fe}$	2988	365 191	-23,46	111 (1550) [16]
$Y_2O_3=2[Y]_{Fe}+3[O]_{Fe}$	2697	588 413	-37,80	140 (1550) [17]*

\* - данные представлены для низкоуглеродистой стали

С помощью ПО ИВТАНТЕРМО [18] для смеси компонентов (мас. %) Fe(99,938)-Sn(0,0561)-O(0,0059) при 1873 К и  $p_{общ}=0,1$  МПа рассчитали состав газовой фазы (моли):  $p_{Fe} = 1,65 \cdot 10^{-5}$ ,  $p_{SnO} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ ,  $p_{Sn} = 2,1 \cdot 10^{-4}$ , что свидетельствует о сложном составе пара и присутствии в нем соединений олова с кислородом. Оценили возможность удаления Sn из модельного расплава Fe-Sn(0,0561%)-O(0,0059%), а процесс испарения представили в виде реакции [13, 14]:

$$[Sn]_{Fe} = Sn_{(g)} \quad \Delta G_T^0 = 279700 - 58,32 \cdot T$$

По уравнению зависимости константы равновесия реакции от температуры определили  $p_{Sn} = a_{Sn} \cdot \exp\{-\Delta G^0/RT\}$ ,

где  $a_{Sn} = f_{Sn}[Sn]$  и  $\lg f_{Sn} = e_{Sn}^{Sn}[Sn] + e_{Sn}^O[O]$ . В расчете приняли значения  $e_{Sn}^{Sn} = 0,0017$  [19] и  $e_{Sn}^O = -0,11$ [19]. Парциальное давление  $p_{Sn}$  при 1873 К составило  $9,94 \cdot 10^{-2}$  Па, что в условиях эксперимента (см. ниже) свидетельствует о маловероятном переходе Sn в газовую фазу и не могло оказать существенного влияния на изменения его концентрации.

#### МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Наночастицы  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$  получали методом плазмохимического синтеза [20]. Для исследования влияния размерного фактора на гетерофазное взаимодействие использовали НЧТФ  $Al_2O_3$  разных фракций. Дисперсный состав (анализатор Mastersizer 2000, Malvern) счетного распределения наночастиц был следующий: для первой фракции  $Al_2O_3 - d_{10} = 34$  нм,  $d_{50} = 63$  нм,  $d_{90} = 115$  нм; для второй фракции  $Al_2O_3 - d_{10} = 25$  нм;  $d_{50} = 51$  нм;  $d_{90} = 83$  нм; где  $d_{(x)}$  – размер, ниже которого располагается x % частиц. Удельная поверхность (метод БЭТ на анализаторе Micrometrics TriStar 3000) и средний размер составили: для первой фракции  $Al_2O_3 - 26,4$  м<sup>2</sup>/г и 57 нм; для второй фракции  $Al_2O_3 - 36,5$  м<sup>2</sup>/г и 41 нм. По результатам РФА (Rigaku Ultima 4) состав НЧТФ  $Al_2O_3$  характеризовался присутствием  $\delta$  – (50-60 %),  $\theta$  – (10-20 %) и  $\gamma$  фаз – (10-20 %). Удельная поверхность наночастиц  $MgO$ ,  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$  составила 59,5; 12,73 и 7,12 м<sup>2</sup>/г, соответственно, а их средний размер  $d_{cp}$ . (БЭТ) – 28; 83 и 168 нм, соответственно. Рентгенофазовый анализ  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$  показал смесь кубической и моноклинной модификации, а состав  $MgO$  был однофазный с присутствием незначительного количества магния.

Для введения НЧТФ в модельный расплав усовершенствовали методику приготовления композиционного материала [21], содержащего микронные частицы железа с внедренными в них НЧТФ, и исследовали распределение НЧТФ в матрице железа. В качестве исходного материала использовали порошок железа марки ОСЧ 6-2, который содержал 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. С целью рафинирования порошка от кислорода провели восстановительный отжиг в атмосфере водорода при 800 °С в течении 1 часа с расходом водорода 25 л/ч. Далее смесь порошков подвергли одноосному прессованию, дегазированию и хранили в вакууме при 25 °С. Все эти процедуры производили для уменьшения содержания газовых примесей при контакте компакта с атмосферой.

Для реализации поставленных задач было проведено три серии опытов, где в качестве исходных материалов предварительно выплавили модельные сплавы разного состава. Для первой серии опытов сплав Fe-Sn плавил в вакуумной печи сопротивления при  $P_{He+10\%H_2}=0,1$  МПа с вводом в расплав Fe добавки Sn марки ОВЧ-000 и с 20 минутной изотермической выдержкой и кристаллизацией металла в тигле. Анализ содержания олова проводили на атомно-эмиссионном спектрографе с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) фирмы Jobin Yvon, модель “Ultima 2”, и полученное значение составило 0,0561 мас.%. Во второй серии опытов эксперименты проводили с модельной системой Fe-Cr-Sn, где хром выбран как ос-

новой легирующий элемент при производстве ДУО сталей. Как и ранее, Fe-Cr-Sn плавил в вакуумной печи сопротивления при  $P_{He+10\%H_2}=0,1$  МПа с вводом в расплав Fe добавок электролитического рафинированного хрома ЭРХ-1 и олова марки ОВЧ-000 и с 20 минутной изотермической выдержкой и кристаллизацией металла в тигле. Анализ на АЭС с ИСП показал наличие Cr – 11,97 мас.% и Sn – 0,0324 мас.%. В третьей серии опытов исследовали удаление олова из трубной стали 10Г2ФБ производства ОАО “Северсталь”. Данная сталь содержала (мас.%): C(0,08); Si(0,116); Mn(1,105); S(0,004); P(0,014); Cr(0,099); Ni(0,010); Al(0,042); V(0,047); Nb(0,014) Cu(0,063); Sn(0,004). В связи с тем, что сталь содержит низкие значения олова, то для более корректного описания поведения олова в расплав была введена лигатура для увеличения содержания олова до 0,042 мас.%.

Эксперименты по изучению гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПЦМ проводили в вакуумной индукционной печи, которая имеет специальный корзиночный индуктор, обеспечивающий концентрированный ввод в расплав ВЧ энергии и интенсивное перемешивание металла с НЧТФ как на поверхности, так и внутри расплава [22]. Первая серия опытов посвящена исследованию гетерофазного взаимодействия НЧТФ  $Al_2O_3$  (41 и 57 нм) и MgO (28 нм) с модельной бинарной системой Fe-Sn с учетом влияния размера наночастиц. Во второй серии опытов исследовали взаимодействие НЧТФ  $ZrO_2$  (83 нм) и  $Y_2O_3$  (168 нм) с оловом в системе Fe-Cr-Sn. В третьей серии опытов исследовали гетерофазное взаимодействие НЧТФ  $Al_2O_3$  (41 нм) с оловом в трубной стали 10Г2ФБ. Опыты проводили в атмосфере He с 10%-ым содержанием  $H_2$  при давлении 0,2 МПа. Нагрев и плавление металла контролировали оптическим пирометром ЭОП-66 с обработкой данных ПО “Экохром”. Ввод брикета композиционного материала осуществляли без нарушения герметичности с последующей изотермической выдержкой от 300 до 1200 с. в зависимости от опыта. Средняя температура опытов составила в первой серии - 1653 °С, во второй – 1642 °С, в третьей - 1608 °С. Содержание НЧТФ в расплаве после введения брикета составляло в первой серии - 0,12 мас.%, во второй – 0,10 мас.%, в третьей – 0,06 мас.%. Содержание олова после опытов определяли на АЭС с ИСП.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Всего было проведено более 80 опытов с 9 системами: Fe-Sn, Fe-Sn- $Al_2O_3$ (41 нм), Fe-Sn- $Al_2O_3$ (57 нм), Fe-Sn-MgO(28 нм), Fe-Cr-Sn, Fe-Cr-Sn- $ZrO_2$ (83 нм), Fe-Cr-Sn- $Y_2O_3$ (168 нм) 10Г2ФБ и 10Г2ФБ- $Al_2O_3$ (41 нм). Результаты представили в виде математически обработанных зависимостей  $[Sn, \text{мас.}\%] = f(\tau, \text{с})$  и  $[Sn, \text{мас.}\%] = f(\text{НЧТФ, мас.}\%)$  и степени удаления  $\alpha_{Sn} = (([Sn]_{исх} - [Sn]_{кон}) / [Sn]_{исх})$ , отн. %

*Системы Fe-Sn и Fe-Sn-НЧТФ.* На рис. 1 и 2 представили результаты систем Fe-Sn (0,0561 мас.%), Fe-Sn(0,0561 мас.%) -  $Al_2O_3$ (41 нм), Fe-Sn(0,0561 мас.%) -  $Al_2O_3$ (57 нм) и Fe-Sn(0,0561 мас.%) - MgO(28 нм), обработанные методом наименьших квадратов, где на рис. 1а и 2а приведена зависимость  $[Sn]=f(\tau)$  при доли НЧТФ в расплаве = 0,12 мас.%, а на рис.1б и 2б зависимость  $[Sn]=f(\text{НЧТФ, \%})$ , где время изотермической выдержки в ВИП составляло 600 с.

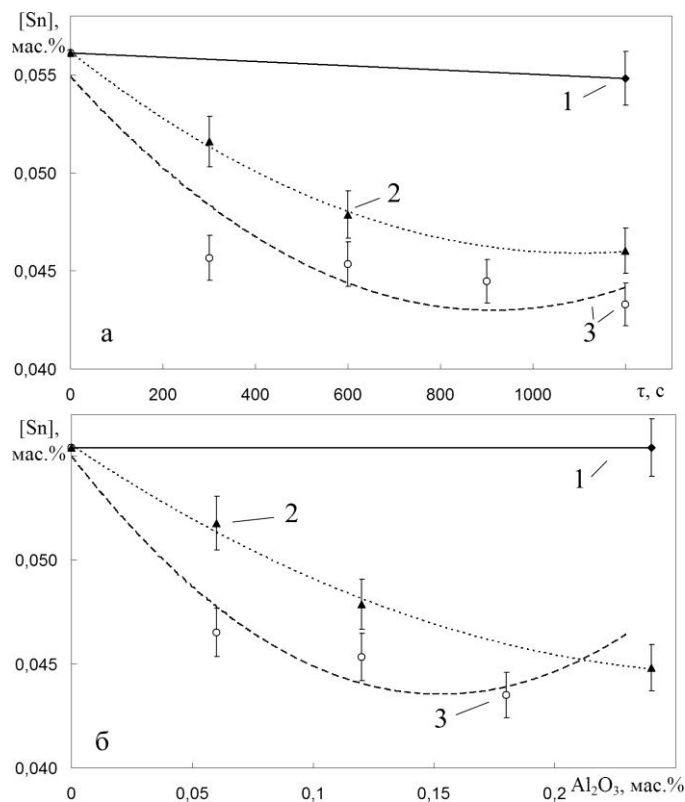


Рис. 1. Зависимость содержания Sn от времени изотермической выдержки (а) и доли НЧТФ в расплаве (б):  
1 – Fe-Sn (0,0561 мас.%); 2 – Fe-Sn- $Al_2O_3$  (57 нм);  
3 – Fe-Sn- $Al_2O_3$  (41 нм)

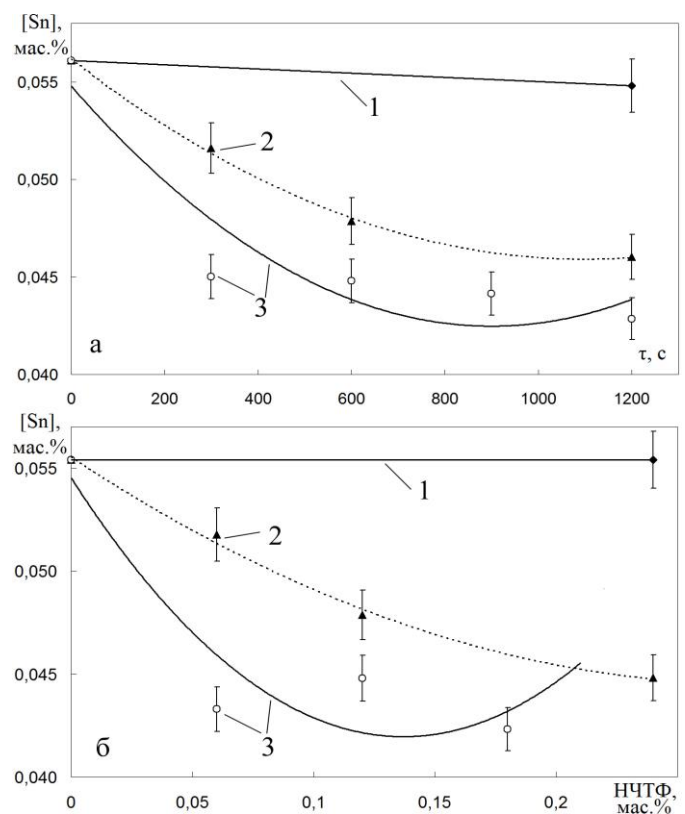


Рис. 2. Зависимость содержания Sn от времени изотермической выдержки (а) и доли НЧТФ в расплаве (б):  
1 – Fe-Sn(0,0561 мас.%); 2 – Fe-Sn- $Al_2O_3$ (57 нм);  
3 – Fe-Sn-MgO(28 нм)

Анализ результатов показал, что, во-первых, введение НЧТФ при изотермической выдержке 300-1200 с. привело к снижению содержания [Sn] и экстремальные значения функций (см. ниже)  $\alpha_{Sn}$  составили в системе Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(57 нм) – 18,2 отн.%, в системе Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(41 нм) – 23,3 отн.% и в системе Fe-Sn-MgO (28 нм) – 24,4 отн.%. Термодинамический анализ процессов удаления Sn показал (см. выше), что испарение Sn не может значимо повлиять на снижение его содержания в металле, что подтверждается опытом без введения НЧТФ, и поэтому удаление Sn как примеси цветного металла, происходило по адсорбционному механизму при взаимодействии с наночастицами. Во-вторых, обработка данных методом наименьших квадратов при описании их полиномиальной функцией показала наличие экстремума, что может служить доказательством возможных процессов десорбции ПАВ. Полученные временные и концентрационные уравнения представили для системы Fe-Cr-Sn-ZrO<sub>2</sub> (83 нм): [Sn]=0,0318-1,02·10<sup>-5</sup>τ+ 0,59·10<sup>-8</sup>τ<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>=0,78 и [Sn]=0,0315-0,037(%ZrO<sub>2</sub>)+ 0,130(%ZrO<sub>2</sub>)<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>=0,81; для системы Fe-Cr-Sn-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(168 нм): [Sn]=0,0321-0,42·10<sup>-5</sup>τ+0,21·10<sup>-8</sup>τ<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>=0,73 и [Sn]=0,0312-0,019(%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)+0,063(%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>=0,61. В-третьих, различие в 2 раза значений  $\alpha_{Sn}$  указывает на влияние как природы НЧТФ, так их размера на процессы удаления олова из расплава, что требует дальнейших исследований.

Увеличение концентрации НЧТФ приводит к уменьшению значений  $\alpha_{Sn}$ , что объясняется образованием агломератов больших размеров со сложной структурой, десорбции Sn с поверхности НЧТФ и переходу обратно в расплав. В-четвертых, анализ влияния размера наночастиц показал, что  $\alpha_{Sn}$  возрастала с уменьшением размера частиц от 57 нм до 41 нм. Введение MgO приводит к незначительно более высокой степени удаления Sn, что также указывает на влияние природы НЧТФ и размера наночастиц на процесс удаления олова из расплава. Таким образом, эффективность действия мелких фракций более значительная по сравнению с крупной фракцией и что для адсорбционного механизма удаления ПАВ важную роль играет размер и кривизна поверхности наночастиц [23, 24].

Системы Fe-Cr-Sn и Fe-Cr-Sn-НЧТФ. На рис. 3 приведены обработанные, как и в первой серии, экспериментальные результаты с системами Fe-Cr(11,97 мас.%) - Sn(0,0324 мас.%), Fe-Cr(11,97 мас.%) - Sn(0,0324 мас.%) - ZrO<sub>2</sub> (83 нм) и Fe-Cr(11,97 мас.%) - Sn(0,0324 мас.%) - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(168 нм). В этих опытах изучили влияние различной природы НЧТФ ZrO<sub>2</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, используемые, как правило при производстве ДУО сталей, на адсорбционное взаимодействие с Sn в системе Fe-Cr-Sn. На рис. 3а показана зависимость [Sn]=f(τ) при доли НЧТФ в расплаве = 0,10 мас.%, а на рис.3б зависимость [Sn]=f(НЧТФ,%), где время изотермической выдержки было равно 600 с.

Анализ результатов показал, что, во-первых, введение НЧТФ ZrO<sub>2</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при изотермической выдержке 300-1200 с. привело к снижению содержания [Sn] и экстремальные значения функций  $\alpha_{Sn}$  составили в си-

стеме Fe-Cr-Sn-ZrO<sub>2</sub> (83 нм) – 15,2 отн.% и в системе Fe-Cr-Sn-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(168 нм) – 7,4 отн.%. Как и ранее, уменьшение содержания олова произошло в результате гетерофазного взаимодействия олова НЧТФ с ПАВ в расплаве и их удаления в виде ансамблей. Во-вторых, обработка данных методом наименьших квадратов при описании их полиномиальной функцией показала наличие экстремума, что может служить доказательством возможных процессов десорбции ПАВ. Полученные временные и концентрационные уравнения представили для системы Fe-Cr-Sn-ZrO<sub>2</sub> (83 нм): [Sn]=0,0318-1,02·10<sup>-5</sup>τ+ 0,59·10<sup>-8</sup>τ<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>=0,78 и [Sn]=0,0315-0,037(%ZrO<sub>2</sub>)+ 0,130(%ZrO<sub>2</sub>)<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>=0,81; для системы Fe-Cr-Sn-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(168 нм): [Sn]=0,0321-0,42·10<sup>-5</sup>τ+0,21·10<sup>-8</sup>τ<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>=0,73 и [Sn]=0,0312-0,019(%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)+0,063(%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>=0,61. В-третьих, различие в 2 раза значений  $\alpha_{Sn}$  указывает на влияние как природы НЧТФ, так их размера на процессы удаления олова из расплава, что требует дальнейших исследований.

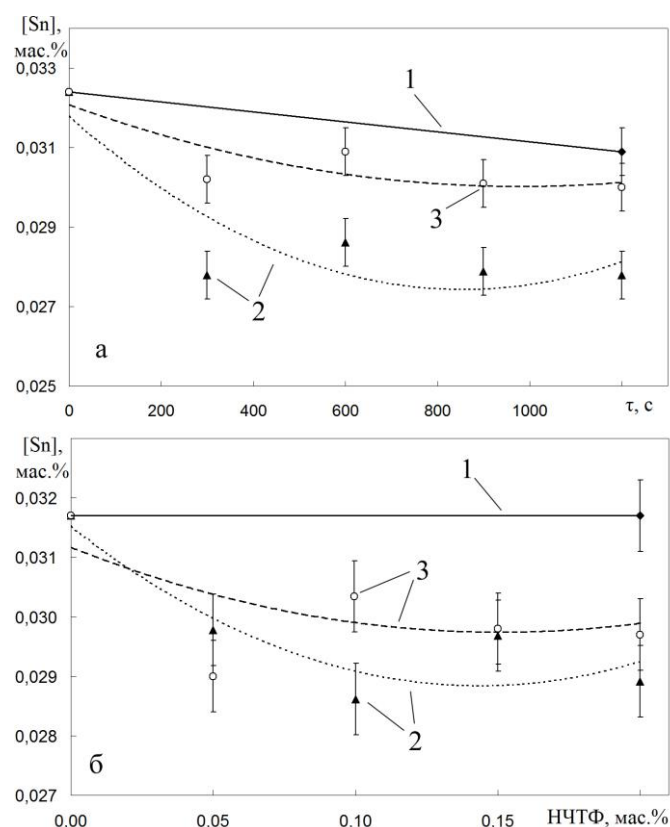


Рис. 3. Зависимость содержания Sn от времени изотермической выдержки (а) и доли НЧТФ в расплаве (б):

- 1 – Fe-Cr(11,97 мас.%) - Sn(0,0324 мас.);
- 2 – Fe-Cr-Sn-ZrO<sub>2</sub> (83 нм); 3 – Fe-Cr-Sn-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(168 нм)

Системы 10Г2ФБ и 10Г2ФБ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Как и ранее, на рис. 4 приведены обработанные экспериментальные результаты плавки с трубной сталью 10Г2ФБ. Исследования проводились в лабораторных условиях в ВИП по методике, описанной ранее. Также, в отличие от предыдущих плавки, было уменьшено количество НЧТФ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (41 нм) в расплаве до 0,06 мас. %.

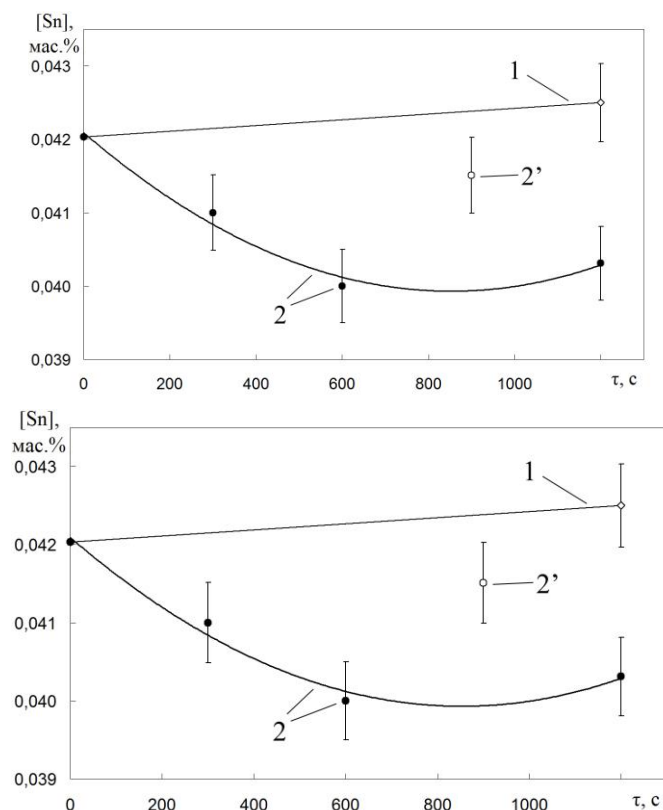


Рис. 4. Зависимость содержания Sn от времени изотермической выдержки расплава: 1 – 10Г2ФБ; 2 – 10Г2ФБ- $Al_2O_3(41\text{ нм})$

Анализ результатов показал, что, несмотря на уменьшение количества НЧТФ, введение  $Al_2O_3$  привело к снижению содержания Sn, а экстремальное значение функции  $\alpha_{Sn}$  составило 6,0 отн. %. Полученная зависимость имеет вид  $[Sn]=0,0421-0,51 \cdot 10^{-5}\tau+0,30 \cdot 10^{-8}\tau^2$  и  $R^2=0,98$ , а наличие экстремума, как и ранее, что может служить доказательством возможных процессов десорбции ПАВ. Точка, помеченная на графике как “2”, выпадает из общей закономерности и требует дальнейших исследований, поэтому в расчете функции не используется. При сравнении данных по удалению олова с ранее полученными, видно, что, после введения наночастиц в расплав, на степень адсорбции ПАВ оказывают влияние как поверхностно-активные свойства элемента, так и силы его связи с другими элементами в расплаве. Таким образом, можно констатировать, что в лабораторных условиях доказано удаление ПЦМ - олова из 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.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)

1. Термодинамическими расчетами обосновали выбор тугоплавких соединений для изучения взаимодействия этих наночастиц с расплавами Fe, содержащими олово. Впервые исследовали гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц  $Al_2O_3$  (41 и 57 нм), MgO (28 нм),  $ZrO_2$  (83 нм) и  $Y_2O_3$  (168 нм) с ПАВ – оловом в модельных расплавах Fe-Sn и Fe-Cr-Sn.

2. Обнаружили, что с учетом термодинамического анализа и опытов без введения НЧТФ, удаление олова происходило в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ с образованием ансамблей Fe+(НЧТФ-Sn) и их удалением на границу раздела фаз металл-газ, металл-шлак или металл-керамика. Экстремальные значения функций  $\alpha_{Sn}$  составили: в системе Fe-Sn- $Al_2O_3(57\text{ нм})$  – 18,2 отн.%, в Fe-Sn- $Al_2O_3(41\text{ нм})$  – 23,3 отн.%, в Fe-Sn-MgO (28 нм) – 24,4 отн.%, в Fe-Cr-Sn- $ZrO_2$  (83 нм) – 15,2 отн.% и в Fe-Cr-Sn- $Y_2O_3(168\text{ нм})$  – 7,4 отн.%.

3. В лабораторных условиях исследовали удаление олова из трубной стали 10Г2ФБ производства ОАО “Северсталь” и показали, что при доле НЧТФ  $Al_2O_3(41\text{ нм})$  в расплаве 0,06 мас.% экстремальное значение функции  $\alpha_{Sn}$  составило 6,0 отн. %. Обнаружили, что на степень удаления примесей значительное влияние оказывают состав металла, поверхностно-активные свойства примеси и кинетика взаимодействия НЧТФ с ПАВ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Hossein Nedjad S. 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
- Влияние нанопорошковых инокуляторов на структуру и свойства литого металла высокопрочных низколегированных сталей / Г.М. Григоренко, В.А. Костин, В.В. Головкин и др. // Современная электрометаллургия. – 2015. – № 2 (119). – С. 32-41.
- Исследование возможности получения дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) сталей методом вакуумно-дугового переплава / Б.В. Борц, А.Ф. Ванжа, И.М. Короткова // Вопросы атомной науки и техники. – 2014. – №4 (92). – С. 117-124.
- Усталость аустенитной стали, модифицированной оксидами циркония и иттрия // С.И. Аксенова, Б.В. Борц, И.М. Короткова и др. // Вопросы атомной науки и техники. – 2016. – №1 (101). – С. 160-166.
- Анучкин С.Н. Исследование взаимодействия наноразмерных частиц тугоплавких соединений с поверхностно-активным веществом в расплаве никеля. I. Гетерофазное взаимодействие / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // Металлы. – 2010. – №6. – С. 30-37.
- Анучкин С.Н. Исследование взаимодействия экзогенных наночастиц оксида циркония с серой и оловом в расплавах никеля / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // Металлы. – 2016. – №6. – С. 44-51.
- Сидоренко М.Ф. Теория и практика продувки металла порошками. – М.: Металлургия, 1973. – 304 с.
- Минаев Ю.А. Роль поверхностных сил в ускорении массопереноса в металлургических системах / Ю.А. Минаев // Металлы. – 2003. – №5. – С. 12-16.
- Производство стали чистой от примесей цветных металлов / А.С. Гузенкова, С.С. Иванов, Г.А. Исаев, В.А. Кудрин – М.: МГВМИ, 2008. – 118 с.
- 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

11. Ниженко В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.

12. Взаимодействие наноразмерных частиц  $Al_2O_3$  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.

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

14. 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 с.

15. Ohta H. Calcium and Magnesium Deoxidation in Fe-Ni and Fe-Cr Alloys Equilibrated with  $CaO-Al_2O_3$  and  $CaO-Al_2O_3-MgO$  Slags / H. Ohta, H. Suito // ISIJ International. – 2003. – Vol. 43, № 9. – P. 1293-1300. DOI: 10.2355/isijinternational.43.1293

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

17. Anikeev A.N. Yttrium Oxide Wetting Angle Examination / A.N. Anikeev, I.V. Chumanov, V.I. Chumanov // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 843. – P. 34-38. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.843.34

18. Иориш В.С. Программный комплекс ИВТАНТЕРМО для Windows и его использование в прикладном термодинамическом анализе. / В.С. Иориш, Г.В. Белов, В.С. Юнгман – М.: Объединенный институт высоких температур РАН, 1998. – 56 с.

19. Steelmaking Data Sourcebook: handbook. – Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988. – 325 p.

20. Цветков Ю.В. Плазменная нанопорошковая металлургия / Ю.В. Цветков, А.В. Самохин // Автоматическая сварка. – 2008. – №11. – С. 171-175.

21. Анучкин С.Н. Свойства композиционного наноматериала  $Al_2O_3/Ni$ , полученного методом механохимии / С.Н. Анучкин, И.А. Гвоздков, А.В. Самохин и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – №2. – С. 71-78.

22. Глебовский В.Г. Плавка металлов и сплавов во взвешенном состоянии. / В.Г. Глебовский, В.Т. Бурцев. – М.: Металлургия, 1974. – 176 с.

23. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Ленинград: Химия, 1967. – 378 с.

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

DOI: 10.24892/RIJIE/20200106

# Interaction of exogenous refractory oxide nanoparticles with tin in iron melts at $P_{He} + 10\%H_2 = 0.2 MPa$

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

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

[Burtsev@imet.ac.ru](mailto:Burtsev@imet.ac.ru), [AnuchkinSN@yandex.ru](mailto:AnuchkinSN@yandex.ru)

**Abstract.** The processes of interaction of exogenous nanoparticles  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3$  with iron melts containing surfactant-tin have been studied. The effect of size factors on the degree of tin removal, the time of isothermal holding after the introduction of nanoparticles, the type of nanoparticles, and the concentration of tin in the metal was investigated. It was shown that the extreme values functions of  $\alpha_{Sn}$  were: in the system Fe-Sn- $Al_2O_3$  (57 nm) - 18.2 rel.%, in Fe-Sn- $Al_2O_3$  (41 nm) - 23.3 rel.%, in Fe-Sn- $MgO$  (28 nm) - 24.4 rel.%, in Fe-Cr-Sn- $ZrO_2$  (83 nm) - 15.2 rel.%, in Fe-Cr-Sn- $Y_2O_3$  (168 nm) - 7.4 rel.% and in steel 10G2FB- $Al_2O_3$  (41 nm) - 6.0 rel.%. Found that the degree of removal of impurities is significantly influenced by the composition of the metal, the surface-active properties of the impurity and the kinetics of the interaction of nanoparticles with surfactants.

**Keywords:** exogenous nanoparticles, oxides, tin, iron melts, non-ferrous metal impurities

## REFERENCES

1. Hossein Nedjad S., 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

2. Grigorenko G.M., Kostin V.A., Golovko V.V. et al. The effect of nanopowder inoculators on the structure and properties of cast metal of high-strength low alloy steels [Vliyanie nanoporoshkovykh inokulyatorov na strukturu i svoystva litogo metalla vysokoprochnykh nizkolegirovannykh staley], *Sovremennaya elektrometallurgiya [Modern electrometallurgy]*, 2015, no. 2 (119), pp. 32-41. (in Russ.)

3. Borts B.V., Vanja A.F., Korotkova I.M. Investigation of the possibility of obtaining dispersion-hardened by oxides (DUO) steels by vacuum-arc remelting [Issledovanie vozmozhnosti polucheniya dispersno-uprochnennykh oksidami (DUO) staley metodom vakuumno-dugovogo pereplava], *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki [Questions of atomic science and technology]*, 2014, no. 4 (92), pp. 117-124. (in Russ.)

4. Aksenova S.I., Borts B.V., Korotkova I.M. et al. Fatigue of austenitic steel modified with zirconium and yttrium oxides [Ustalost' austenitnoy stali, modifitsirovannoy oksidami tsirkoniya i itriya], *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki [Questions of atomic science and technology]*, 2016, no. 1 (101), pp. 160-166. (in Russ.)

5. Anuchkin S.N., Burtsev V.T., Samokhin A.V. Interaction of refractory compound nanoparticles with a surfactant in a nickel melt: I. Heterophase interaction, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2010, no. 11, pp. 1014-1020. DOI: 10.1134/s0036029510110042
6. Anuchkin S.N., Burtsev V.T., Samokhin A.V. Interaction of exogenous zirconium oxide nanophases with sulfur and tin in nickel melts, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2016, no. 11, pp. 1042-1048. DOI: 10.1134/s0036029516110021
7. Sidorenko M.F. *Teoriya i praktika prodavki metalla poroshkami* [Theory and practice of metal purging with powders], Moscow, Metallurgy, 1973, 304 p. (in Russ.)
8. Minaev Yu.A. Role of surface forces in the acceleration of mass transfer in metallurgical systems, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2003, no. 5, pp. 392-396.
9. Guzenkova A.S., Ivanov S.S., Isaev G.A., Kudrin V.A. *Proizvodstvo stali chistoy ot primesey tsvetnykh metallov* [Production of steel clean from impurities of non-ferrous metals], Moscow, MGVTI, 2008, 118 p. (in Russ.)
10. 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
11. Nizhenko V.I., Flock L.I. *Poverkhnostnoe natyazhenie zhidkikh metallov i splavov* [Surface tension of liquid metals and alloys], Moscow, Metallurgy, 1981, 208 p. (in Russ.)
12. Anuchkin S.N., Burtsev V.T., Samokhin A.V., Serov G.V. Interaction of nanosized particles of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiN with surfactants in Ni-base melt [Vzaimodeystvie nanorazmernykh chastits Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. (in Russ.)
13. Turkdogan E.T. *Fizicheskaya khimiya vysokotemperaturnykh protsessov* [Physical chemistry of high-temperature processes], Moscow, Metallurgy, 1985, 344 p. (in Russ.)
14. 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.
15. Ohta H., Suito H. Calcium and Magnesium Deoxidation in Fe-Ni and Fe-Cr Alloys Equilibrated with CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Slags, *ISIJ International*, 2003, vol. 43, no. 9, pp. 1293-1300. DOI: 10.2355/isijinternational.43.1293
16. Najdych Yu.B. *Kontaktnye yavleniya v metallicheskikh rasplavakh* [Contact phenomena in metal melts], Kiev, Naukova Dumka, 1972, 196 p. (in Russ.)
17. Anikeev A.N., Chumanov I.V., Chumanov V.I. Yttrium Oxide Wetting Angle Examination, *Materials Science Forum*, 2016, vol. 843, pp. 34-38. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.843.34
18. Iorish V.S., Belov G.V., Jungman V.S. *Programmnyy kompleks IVTANTERMO dlya Windows i ego ispol'zovanie v prikladnom termodinamicheskom analize* [The IVTANTERMO software package for Windows and its use in applied thermodynamic analysis], Moscow, Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, 1998, 56 p. (in Russ.)
19. *Steelmaking Data Sourcebook: handbook*, Tokyo, Gordon & Breach Science Publ., 1988, 325 p.
20. Tsvetkov Yu.V., Samokhin A.V. Plasma nanopowder metallurgy [Plazmennaya nanoporoshkovaya metallurgiya], *Avtomaticheskaya svarka [Automatic welding]*, 2008, no. 11, pp. 171-175. (in Russ.)
21. Anuchkin S.N., Gvozdkov I.A., Samokhin A.V. et al. Properties of mechanochemistry-produced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni composite material [Svoystva kompozitsionnogo nanomateriala Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni, poluchennogo metodom mekhanokhimii], *Fizika i khimiya obrabotki materialov [Physics and Chemistry of Materials Processing]*, 2011, no.2, pp. 71-78. (in Russ.)
22. Glebovsky V.G., Burtsev V.T. *Plavka metallov i splavov vo vzveshennom sostoyanii* [Smelting of metals and alloys in suspension], Moscow, Metallurgy, 1974, 176 p. (in Russ.)
23. Rusanov A.I. *Fazovye ravnovesiya i poverkhnostnye yavleniya* [Phase equilibria and surface phenomena], Leningrad, Chemistry, 1967, 378 p. (in Russ.)
24. Minaev Yu.A. *Poverkhnostnye yavleniya v metallurgicheskikh protsessakh* [Surface phenomena in metallurgical processes], Moscow, Metallurgy, 1984, 152 p. (in Russ.)

#### Библиографическое описание статьи

Бурцев В.Т. Взаимодействие экзогенных тугоплавких оксидных наночастиц с оловом в расплавах железа при  $P_{\text{He}+10\% \text{H}_2} = 0,2$  МПа / В.Т. Бурцев, С.Н. Анучкин, А.В. Самохин // *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*. – 2020. – Т.8, №1. – С. 32-38. DOI: 10.24892/RIJE/20200106

#### Reference to article

Burtsev V.T., Anuchkin S.N., Samokhin A.V. Interaction of exogenous refractory oxide nanoparticles with tin in iron melts at  $P_{\text{He} + 10\% \text{H}_2} = 0.2$  MPa, *Russian Internet Journal of Industrial Engineering*, 2020, vol.8, no.1, pp. 32-38. DOI: 10.24892/RIJE/20200106