

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии  
и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН**

**80 лет**

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

**УДК 669.1; 546.1; 546.3**

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.  
Сборник научных трудов.  
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

*Редакционная коллегия*

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

## Физикохимия взаимодействия экзогенных тугоплавких наночастиц с оловом и сурьмой в модельных расплавах железа в восстановительной атмосфере

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

ИМЕТ РАН

E-mail: burtsev@imet.ac.ru

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-254-285

### **Аннотация.**

Для рафинирования расплавов на основе железа от примесей цветных металлов предложено использование экзогенных тугоплавких наночастиц, введенных в расплав в восстановительной газовой атмосфере. Выбор тугоплавких соединений  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $TiN$  и  $MgAl_2O_4$  для этого взаимодействия обосновали при анализе термодинамических, кинетических, межфазных и других свойств взаимодействия веществ в стандартных условиях с расплавами железа. Экспериментально исследовали гетерофазное взаимодействие указанных наночастиц с  $Sn/Sb$  и показали, что степени удаления примесей цветных металлов при температурах сталеварения и выдержках 13-15 мин составляли 23-30 отн % для  $Fe-Sn$  и  $Fe-Sb$ , соответственно. Существование тугоплавких наночастиц в жидком металле доказали при исследовании структурных свойств последнего. В исследованных расплавах  $Fe-Sn/Sb$ -наночастицы в отличие от расплавов без наночастиц существует инверсия температурного коэффициента поверхностного натяжения, а также его разнонаправленное изменение в зависимости от природы наночастицы и времени выдержки во время межфазного взаимодействия. Декомпрессия расплавов  $Fe-Sn$ -наночастицы росла на 2-3 отн.%, а в расплавах  $Fe-Sb$ -наночастицы компрессия достигала 6 отн %, что указывает на возможное изменение строения жидкого металла после введения наночастиц.

### **Введение.**

В лаборатории физикохимии металлических расплавов имени академика А.М.Самарина ИМЕТ РАН традиционно фундаментально изучались как процессы раскисления металлических расплавов триады железа, так и основные продукты этих реакций в виде эндогенных

неметаллических включений [1]. Однако за последнее десятилетие в связи с развитием нанотехнологий в металлургии возникли новые направления использования экзогенных наноразмерных тугоплавких соединений для рафинирования металлических расплавов от вредных примесей, не удаляемых традиционными методами очищения металла, в частности, примесей цветных металлов (ПЦМ), таких как олово и сурьма. Известно, что шихта современных сталеплавильных агрегатов содержит значительные количества ПЦМ, удаление которых в обычных процессах рафинирования металла представляет сложную физико-химическую и техническую проблемы, эффективно и экономически нерешенные до настоящего времени [2]. 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) [2].

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 [3]. Однако 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 [4]. Однако использование экзогенных наночастиц тугоплавких фаз (НЧТФ) предопределяет другие условия для рафинирования металла от ПМЦ по адсорбционно/десорбционному механизму, уменьшая влияние гравитации.

### **Аналитический обзор литературы.**

В настоящее время введение наночастиц тугоплавкой фазы (НЧТФ) в расплавы на основе железа используется в основном для изучения инокулирующего эффекта при кристаллизации сталей и чугунов. Результаты исследований литой структуры высокопрочной низколегированной стали 14ХГНДЦ, в металлический расплав которой вводили нанопорошковые частицы инокуляторов различных соединений — оксидов, карбидов и нитридов, представлены в [5]. Показали эффективность применения

инокуляторов  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ , что дало возможность обеспечить высокие значения временного сопротивления (708 и 621 МПа) и ударной вязкости (60 и 72,9 Дж/см<sup>2</sup>) металла слитка в результате формирования бейнитных (модифицирование  $TiO_2$ ) или игольчатых (модифицирование  $ZrO_2$ ) структур. Обнаружили различие в модифицированных образцах по сравнению с реальными металлургическими слитками, которое связано с меньшим размером зерен, более низкой дендритной и зональной ликвацией, отсутствием пор и формированием мелкоигольчатой структуры. В работе [6] исследовали модифицирование стали AISI 1020 наноразмерными частицами  $Si_3N_4$  в количестве 0,05-0,2\* масс.% \* Показали значительное улучшение механических свойств, прочности, пластичности и адгезионной износостойкости. Обнаружили измельчение зерен с увеличением доли нано- $Si_3N_4$  в металле и изменение процесса сегрегации вредных элементов (S, P) в новой глобулярной фазе цементита. Инокулирование быстрорежущей стали нанокристаллическими порошковыми сплавами-модификаторами Fe-Nb-Zr-N-B изучили в [7]. Полученный методами механохимии модификатор состоял в основном из фаз  $Zr_5B_3N_2$ ,  $Fe_3C$ ,  $Fe_2Nb$ ,  $Fe_2Zr$  со средним размером зерен 20 нм. После модифицирования металл показал уменьшение среднего размера зерна матрицы до 21,9 нм. Обнаружили, что модифицирование не изменяет тип карбидов в стали, но улучшает их распределение. Установили значительное увеличение красностойкости (с 60,1 до 62,5 HRC) и твердости (с 62 до 65 HRC).

Влияние нанопорошков на служебные характеристики серого чугуна СЧ20 при внутриформенном модифицировании изучили в работе [8]. В работе использовали модификаторы двух составов: I – полученные плазмохимическим синтезом в железной матрице состава ( $\alpha$ -Fe,  $TiC_xN_y$ , SiC)

\* Здесь и далее в мас. %

размером 30 – 70 нм; II – полученные методом СВС, комбинированным с механохимическим методом, состоящие из карбидной фазы (70-80 % WC – 20-30 % TiC) размером 30 – 35 нм с металлом-протектором цирконием. Применение наномодификаторов I и II состава в количестве 0,002% (I) 0,038 % (II) увеличивает (в % отн.) твердость по Бринеллю на 9,8 (I) и 13,1 (II), предел прочности в условиях растяжения на 11,9 (I) и 19,8(II), относительную износостойкость на 21(I) и 69 (II), коррозионную стойкость в соляной кислоте на 12,3 (I) и 28(II) по сравнению с немодифицированными образцами чугуна. В исследовании [9] изучили влияние модифицирования на обрабатываемость резанием чугуна с шаровидным графитом. Установили, что при обработке заготовок чугуна марки ВЧ 45, модифицированного магнием и

нанопорошком BN (в количестве 0,05 %), износ резцов резко снижался. При этом у образцов, модифицированных BN, чистота поверхности оказалась более высокой. В чугунах после модифицирования BN при анализе микроструктуры наблюдается более мелкая структура всех фазовых составляющих, размеры графитовых глобулей существенно меньше, чем при модифицировании только магнием.

В отличие от литературы, посвященной высокотемпературным металлическим расплавам, существует большое количество работ, связанных с адсорбционным взаимодействием НЧТФ с различными веществами в водных и органических растворах. В работе [10] провели анализ влияния адсорбции неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) на размер образующегося критического зародыша. Показали, что роль адсорбции при формировании частиц возрастает при увеличении доли ПАВ, и что образование защитной оболочки ПАВ, изолирующей растущий зародыш новой фазы от окружающей среды, делает невозможным его дальнейший рост и агрегацию. Адсорбцию анионного поверхностно-активного вещества додецилбензосульфата натрия из водного раствора на гидрофильной поверхности наночастиц исследовали в работе [11]. В качестве нанопорошков использовали  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  размером 170 нм и  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  размером 65 нм. Установили, что наиболее вероятным механизмом является адсорбция молекул ПАВ на начальной стадии процесса, что обусловлено электростатическим взаимодействием анионного ПАВ с положительно заряженной поверхностью наночастиц, и самоассоциации ПАВ с образованием полумицеллярных агрегатов на последующих стадиях. В [12] исследовали процессы адсорбции при массопереносе в  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  растворе, содержащем наночастицы Cu, CuO или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Размер наночастиц был менее 50 нм, а их концентрация составляла от 0-0,1 %. В качестве ПАВ использовали 2-этил-1-гексанол, n-октанол и 2-октанол. Рассмотрели влияние природы и доли наночастиц, а также влияние ПАВ на процессы адсорбции и обнаружили, что скорость адсорбции увеличивается в несколько раз, если в растворе вместе с наночастицами присутствует ПАВ.

Адсорбционные свойства нанокomпозитов на основе  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированного наночастицами  $\text{CeO}_x$ ,  $\text{Au}/\text{CeO}_x$  и  $\text{Pd}/\text{CeO}_x$ , изучили в работе [13]. В работе использовали оксид алюминия с удельной поверхностью  $180 \text{ м}^2/\text{г}$  в составе нанокomпозитов с размерами частиц от 3 до 5 нм, а в качестве адсорбатов использовали n-алканы (C6–C8), ацетонитрил, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран и диоксан. Измерили изотермы адсорбции и рассчитали изостерические теплоты адсорбции ряда тестовых

адсорбатов. На основании экспериментальных результатов показали, что адсорбционные свойства определяются составом и структурой поверхности нанокompозитов. В [14] исследовали удаление тяжелых металлов  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  из водных растворов с использованием наночастиц  $Fe_3O_4$ ,  $ZnO$  и  $CuO$  с адсорбцией на поверхности наночастиц. Использовали частицы с размерами 50 нм ( $Fe_3O_4$ ), 25 нм ( $ZnO$ ) и 75 нм ( $CuO$ ). Показали зависимость степени удаления элементов от количества наночастиц, времени взаимодействия и pH среды, и обнаружили, что наночастицы  $ZnO$  обладают более высокой адсорбционной способностью по сравнению с другими наночастицами. В работе [15] изучили влияние наноразмерных частиц серебра на сорбционные свойства манганита лантана. Наночастицы серебра не превышали в размере 20-30 нм и были равномерно распределены в синтезированном материале. Установили, что введение серебра в состав манганита лантана и наличие наночастиц окисленного с поверхности металлического серебра существенно повышает их сорбционную и каталитическую активность в реакциях окисления по отношению как к полярным соединениям (спирт), так и к неполярным (гексан, бензол).

На основании анализа результатов российских и зарубежных исследователей нами [16] предложена и экспериментально подтверждена гипотеза о взаимодействии НЧТФ с ПАВ 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  $Me+(НЧТФ-ПАВ)$ . 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  $Me-(\text{керамика, шлак, газ})$ , т.е. реализуется процесс рафинирования металла от вредных ПАВ. На неудалившихся ансамблях будут происходить процессы адсорбции/десорбции ПАВ, и они будут влиять на процесс кристаллизации и улучшать механические свойства металла.

Известно, что типичные примеси цветных металлов, такие как  $Sn$  и  $Sb$ , в расплавах железа и никеля проявляют поверхностно-активные свойства (ПЦМ-ПАВ) [17, 18], что позволяет рассмотреть возможность их удаления из

жидкого металла по предложенному адсорбционному механизму удаления ПАВ.

Ранее для расплавов Ni-Sn [19] экспериментально доказали взаимодействие Sn с НЧТФ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и TiN) и удаление Sn из расплавов во время изотермической выдержки в вакуумной индукционной печи. Обнаружили, что введение НЧТФ привело к уменьшению содержания Sn и составило в системе Ni-Sn (0,0460 %)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (35-110 нм) – от 5 до 15 отн. %, а в системе Ni-Sn (0,0460 %)-TiN (50-140 нм) - от 8 до 19 отн.%. С рядом допущений рассчитали влияние сил адсорбционной природы на скорость движения частиц в зависимости от их размера и показали, что для НЧТФ скорость, обусловленная адсорбционными силами, превосходит гравитационную и увеличивается с уменьшением размера частицы на четыре порядка. Показали влияние НЧТФ на структурные свойства (поверхностное натяжение и плотность) и обнаружили различное влияние времени выдержки в индукционной печи и доли НЧТФ в расплаве на изменение структуры поверхностного слоя, что связали с влиянием сил адсорбционной природы на образование ансамблей со сложной структурой в зависимости от природы наночастиц.

Таким образом, аналитический обзор научной литературы однозначно подтверждает актуальность использования экзогенных наночастиц различных составов и свойств на интенсификацию процессов межфазного взаимодействия твердая наночастица-жидкость, в том числе и в высокотемпературных металлургических процессах.

Настоящая работа является продолжением указанного выше цикла исследований и целью ее являются, во-первых, обоснование выбора НЧТФ для введения в жидкий расплав железа для рафинирования последнего от Sn/Sb; во-вторых, получение и изучение композиционного материала, спрессованных смесей различных металлических порошков, включая порошки НЧТФ, для введения их в жидкий металл; в-третьих, исследование гетерофазного взаимодействия различного типа НЧТФ (оксидов, нитридов, шпинелей) с ПАВ-Sn/Sb в жидком металле; в-четвертых, изучение влияния НЧТФ на структурные свойства металлических расплавов в качестве доказательства их присутствия в металле и участия в процессах адсорбции/десорбции Sn/Sb при взаимодействии с НЧТФ.

**Термодинамический анализ выбора тугоплавких фаз.**

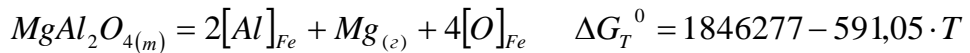
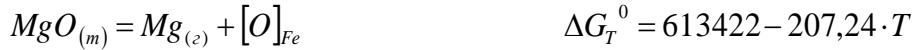


В настоящее время в научной литературе [20] существует подробное рассмотрение термодинамики поведения дисперсных тугоплавких частиц в жидких металлах в условиях равновесия, устойчивости и возможного самопроизвольного протекания процессов агрегации и укрупнения частиц. Кратко укажем, как это реализуется по данным [20]. Оценив изменение термодинамического потенциала Гельмгольца как критерия возможности самопроизвольного протекания процесса выхода частицы на границы фаз с учетом образования упругих смачивающих пленок жидкого сплава (фаза  $\gamma$ ) толщиной  $L$  на частицах (фаза  $\alpha$ ), вышедших на любую границу (фаза  $\beta$  – сплав  $\gamma$ ), формируют базовый критерий [20]:  $K = \sigma^{\alpha\beta} - \sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma} \cdot (1 + \cos\theta^{\alpha\beta}) / 2 - \Pi \cdot L$ , где  $\sigma$  – межфазное натяжение (двойными индексами обозначены границы указанных фаз),  $\Pi$  – расклинивающее давление по Деягину. В случае отсутствия смачивающих пленок  $\Pi > 0$  и при выходе частицы на межфазную поверхность в пределе  $\cos \theta^{\alpha\beta}$  стремится к 0 и уравнение упрощается до вида  $K = \sigma^{\alpha\beta} - \sigma^{\alpha\gamma} - 0,5 \cdot \sigma^{\beta\gamma}$ . При  $K > 0$  частицы образуют устойчивые агрегаты, а при  $K$  значительно больших положительных значений возможно самодиспергирование с учетом энтопийного фактора [20]. При  $K = 0$  деградация частиц путем агрегации не происходит. Все представленное справедливо для одной отдельной частицы и является приближенной оценкой, требующей экспериментальных данных по измерению межфазного натяжения и углов смачивания металлами и сплавами наноразмерных тугоплавких частиц с учетом металлических пленок, что в настоящее время экспериментально не реализовано, но теория и методология этого подхода уже разработана достаточно подробно, что является залогом для успешного решения этой проблемы в будущем.

В настоящей работе практический выбор НЧТФ основывался на существующих термодинамических, кинетических, межфазных и других свойствах взаимодействия веществ в стандартных условиях с расплавами железа. В качестве тугоплавких частиц были выбраны известные в металлургической практике оксиды  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ , нитрид титана  $TiN$  и шпинель  $MgAl_2O_4$ . Первые оксиды обладают термодинамической стабильностью и лиофобностью (см. ниже). Нитрид титана важен для изучения влияния различной природы тугоплавких фаз с различной термодинамической стабильностью и лиофобностью (см. ниже). Выбор алюмомагниевого шпинели объясняется, во-первых, выяснением влияния более сложной кристаллической структуры адсорбента [21] на адсорбцию ПАВ и, во-вторых, выяснением влияния изменением межфазных

характеристик (межфазного натяжения и краевого угла смачивания) вновь образованных НЧТФ в результате диссоциации наношпинели.

Для выбранных частиц рассчитали стандартную энергию Гиббса их диссоциации в расплавах железа как суммарную реакцию по известным уравнениям [22, 23]:



Результаты расчета для 1873 К представлены в таблице 1. Проанализировали данные по смачиваемости указанных выше соединений расплавами Fe и значения угла смачиваемости привели в табл. 1.

Таблица 1

Значения стандартной энергии Гиббса реакций диссоциации соединений и угла смачиваемости расплавом железа

Реакция	$T_{пл.}$ (фазы), К	$\Delta G^0_{1873 К}$ , Дж/моль	Ln Kp	$\theta$ град, (°С)
$Al_2O_3 = 2[Al]_{Fe} + 3[O]_{Fe}$	2327	479 309	-30,79	141 (1550) [24]
$MgO = Mg_{(r)} + [O]_{Fe}$	3098	225 262	-14,47	130 (1550) [24]
$TiN = [Ti]_{Fe} + [N]_{Fe}$	3223	95 764	-6,15	132 (1550) [24]
$MgAl_2O_4 = Al_2O_{3(r)} + MgO_{(r)}$	2378	34 670	-2,23	107 (1560) [25]
$MgAl_2O_4 = 2[Al]_{Fe} + Mg_{(r)} + 4[O]_{Fe}$		739 240	-47,49	

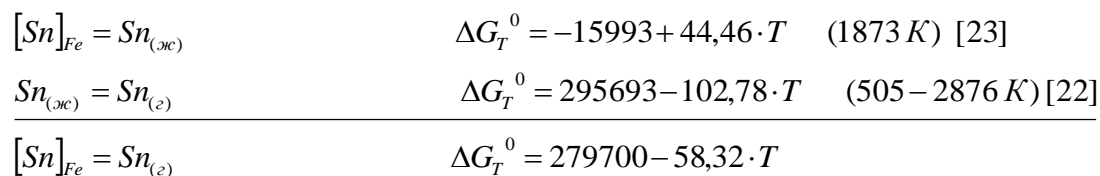
Анализ данных показал, что шпинель и оксиды являются наиболее термодинамически стабильными по сравнению с нитридом титана в расплаве железа, и все они лиофобны по отношению к нему. Однако заметим, что, во-первых, термодинамический анализ выбора тугоплавких соединений не учитывает влияние размерного фактора НЧТФ из-за отсутствия соответствующих данных, во-вторых, не учитывает процесса самопроизвольного протекания агрегации (самосборки) НЧТФ, наиболее вероятным механизмом которого являются механизм ортокинетической агрегации, совмещенной с диффузиофорезом [20,26], в-третьих, не рассмотрено влияние кристаллографических параметров на процесс адсорбции/десорбции ПАВ на НЧТФ, что в настоящее время неизвестно.

### Термодинамический анализ систем Fe-Sn/Sb, и испарения Sn/ Sb из расплавов.

Диаграмма состояния Fe-Sn [27,28] характеризуется широкой областью несмешиваемости в жидком состоянии и наличием пяти соединений: Fe<sub>3</sub>Sn, Fe<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, FeSn, FeSn<sub>2</sub> после кристаллизации. Исследования давления насыщенного пара Sn над расплавом Fe-Sn показали, что эти расплавы характеризуются значительными положительными отклонениями от идеальности. Диаграмма состояния Fe-Sb [28] характеризуется существованием двух соединений: первое FeSb образуется конгруэнтно при 1019 °С и имеет широкую область гомогенности при 600 °С от 42,7 до 46,5 ат.% Sb. Второе соединение FeSb<sub>2</sub> образуется при 738 °С по перитектической реакции и оно имеет небольшую область гомогенности 1 ат.% Sb. Из зависимости активности Sb и Fe от состава раствора [29] при 1823 К очевидно, что расплавы Fe-Sb, как и расплавы Fe-Sn, характеризуются положительными отклонениями от идеальности.

С помощью ПО ИВТАНТЕРМО [30] для смеси компонентов (мас. %) Fe (99,938)-Sn (0,0561)-O(0,0059) при 1873К и p<sub>общ</sub> = 0,1МПа рассчитали состав газовой фазы (моли): p<sub>Fe</sub> = 1,65·10<sup>-5</sup>, p<sub>SnO</sub> = 2,6·10<sup>-3</sup>, p<sub>Sn</sub> = 2,1·10<sup>-4</sup>, что свидетельствует о сложном составе пара и присутствии в нем соединений олова с кислородом. Аналогично рассчитали состав газовой фазы для смеси компонентов Fe (99,897)-Sb(0,0950)-O(0,008) при 1873К и p<sub>общ</sub> = 0,1МПа и получили (моли): p<sub>Fe</sub> = 1,6·10<sup>-4</sup>, p<sub>Sb</sub> = 4,7·10<sup>-2</sup>, p<sub>Sb2</sub> = 6,2·10<sup>-1</sup>, p<sub>Sb3</sub> = 2,0·10<sup>-1</sup>, что свидетельствует о сложном составе пара и об отсутствии соединений сурьмы с кислородом в паре.

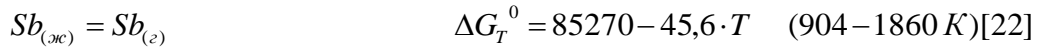
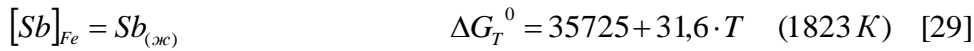
Оценили возможность удаления Sn из модельного расплава Fe-Sn(0,0561%)-O(0,0059%), а процесс испарения представили в виде реакций:



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  $e_{Sn}^{Sn} = 0,0017$  [31] и  $e_{Sn}^O = -0,11$ [31]. Парциальное давление p<sub>Sn</sub> при 1873 К составило 9,94·10<sup>-2</sup> Па, что в

условиях эксперимента свидетельствует о маловероятном переходе Sn в газовую фазу.

Оценили возможность удаления Sb из модельных расплавов Fe-Sb(0,095%)-O(0,0081%), что при 1823K представили в виде реакций:



Отметим, что значения первой реакции получили путем экстраполяции данных [29] для значений  $[Sb] = 0,1 \%$ . По уравнению зависимости константы равновесия реакции от температуры определили  $p_{Sb} = a_{Sb} \cdot \exp\{-\Delta G^0/RT\}$ , где  $a_{Sb} = f[Sb]$  и  $\lg f_{Sb} = e_{Sb}^{Sb}[Sb] + e_{Sb}^O[O]$ , где  $[Sb]$  и  $[O]$  равны 0,095 и 0,008 %, соответственно. Значение  $e_{Sb}^O = -0,2$  [31], а значение  $e_{Sb}^{Sb}$  приняли равным значению  $e_{Sn}^{Sn} = 0,0017$  [31]. Значение  $p_{Sb}$  при 1823 K равно 17,34 Па. Очевидно, что при сделанных допущениях в расчетах и в условиях эксперимента ( $p_{He+10\%H_2} = 0,2$  МПа), представленные данные свидетельствуют о возможном более интенсивном испарения Sb из расплава по сравнению с Sn.

### Материалы и методика эксперимента.

### Получение наночастиц и их свойства.

Нанофазы  $Al_2O_3$ , MgO и TiN получали методом плазмохимического синтеза [32]. Для реализации разных серий опытов в работе 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; для MgO –  $d_{10} = 23$  нм;  $d_{50} = 36$  нм;  $d_{90} = 62$  нм, и для TiN –  $d_{10} = 25$  нм,  $d_{50} = 35$  нм,  $d_{90} = 50$  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; для MgO – 59,5 м<sup>2</sup>/г и 28 нм, и для TiN – 34,3 м<sup>2</sup>/г и 32 нм, соответственно. Форма частиц  $Al_2O_3$  сферическая, по результатам РФА состав НЧТФ  $Al_2O_3$  характеризовался присутствием  $\delta$  – (50-60 %),  $\theta$  – (10-20 %) и  $\gamma$  фаз – (10-20 %). Форма частиц MgO и TiN кубическая, а их состав был однофазный с присутствием незначительного количества магния или титана. Шпинель  $MgAl_2O_4$  получили методом механохимии при

обработке НЧТФ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  второй фракции и  $\text{MgO}$  в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 в течение 10 минут с последующим отжигом в электропечи сопротивления ТК.4–1400.1.Ф при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течении 2 часов. Рентгенофазовый анализ (Rigaku Ultima 4) шпинели после обработки показал наличие  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  – 96,3 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1,9 %,  $\text{MgO}$  – 1,8 %. Удельная поверхность и средний размер  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  были равны  $24,55 \text{ м}^2/\text{г}$  и 65 нм, соответственно.

### **Приготовление компакта, его свойства и плавка модельных сплавов.**

Для введения НЧТФ в модельный расплав Fe-Sn усовершенствовали методику приготовления композиционного материала [33], 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 %)+НЧТФ(2,5 %) 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  $800^\circ\text{C}$  в течении 1 часа с расходом водорода 25 л/ч. Рентгенофазовым анализом (дифрактометр Rigaku Ultima 4) показали, что после обработки в планетарной мельнице на рентгенограммах пики остаются неизменными, а величина намола не превышает 0,05 %. При химическом анализе на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) фирмы Jobin Yvon, модель «Ultima 2», в композиционном материале обнаружили 1,25 % Al (2,36  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 1,45 % Mg (2,41%  $\text{MgO}$ ) и 1,84% Ti (2,39 % TiN). Далее смесь порошков подвергли одноосному прессованию и компакт дегазировали в печи сопротивления в токе Ar в течение 2 часов при  $300^\circ\text{C}$  и в вакуумной печи сопротивления при 0,1 Па и  $300^\circ\text{C}$  в течение 4 часов и хранили в вакууме при  $25^\circ\text{C}$ . Все эти процедуры производили для уменьшения содержания газовых примесей при контакте компакта с атмосферой.

Модельные сплавы Fe-Sn и Fe-Sb плавил в вакуумной печи сопротивления при  $P_{\text{He}+10\%\text{H}_2}=0,1 \text{ МПа}$  с вводом в расплав Fe (марка ОСЧ 6-2) добавок Sn марки ОВЧ-000 или Sb марки Су 000, с 20 минутной изотермической выдержкой и кристаллизацией металла в тигле с последующим анализом Sn/Sb на АЭС с ИСП. Содержание Sn составило 0,0561 %, Sb – 0,0950 %. Анализ кислорода провели методом восстановительного плавления на анализаторе фирмы «LECO» модели TC 436

с чувствительностью определения 0,0002 %, и его содержание в слитках Fe-Sn и Fe-Sb составило 0,0059 и 0,0081%, соответственно.

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 [34]. Фотография установки представлена на рисунке 1а. Масса шихты составляла около 10 г. Опыты провели 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 1670° С.

Структуру жидкого металла изучали при исследовании поверхностного натяжения (ПН) и плотности расплава (ПР) методом большой капли с принудительным образованием капли жидкого металла в вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем. Фотография установки приведена на рисунке 1б. Печь с образцом массой металла 10 г. юстировали с помощью теодолита FET 500. В атмосфере Ar марки ВЧ при  $p_{Ar} = 0,1$  МПа с помощью цифрового фотоаппарата фиксировали процессы плавления образца, формирования капли и ее равновесного положения каждые 20-25° С вплоть до 1700° С. Обработку полученных изображений реализовали с помощью ПО Drop ([35], расчет по методу Лапласа). Теория и практика метода представлены в [36]. Погрешность в определении ПН и ПР не превышала 1,5 % и 0,5%, соответственно.

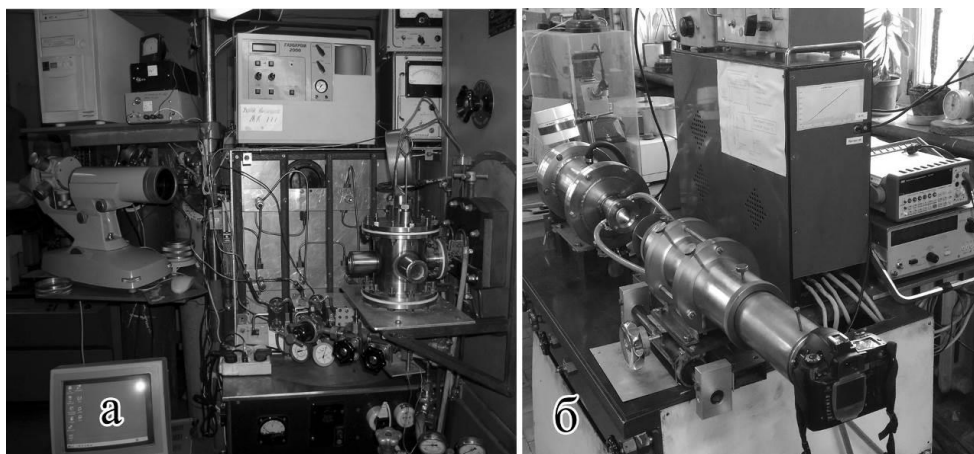


Рис.1. Фотографии установок для изучения межфазного взаимодействия металл-нанофаза (ВИП) (а) и структурных свойств расплавов с нанофазами (печь сопротивления) (б).

### Результаты исследования гетерофазного взаимодействия и их обсуждение.

Всего было проведено 4 серии плавок с 80 опытами и с 4<sup>мя</sup> типами нанофаз: 1 серия - опыты №1 – 3 (рис. 2); 2 серия – опыты №4 – 5 (рис. 3); 3 серия – опыт №6 (рис. 4) и 4 серия - опыты №7–8 (рис.5). Результаты представили на указанных рисунках и в табл. 2 и 3 в виде математически обработанных зависимостей  $[Sn/Sb, \text{ \%}] = f(\tau, c)$  и  $[Sn/Sb, \text{ \%}] = f(\text{НЧТФ}, \text{ \%})$  и степени удаления  $\alpha = (([Sn/Sb]_{\text{исх}} - [Sn/Sb]_{\text{кон}}) / [Sn/Sb]_{\text{исх}})$ , отн. % при экстремальных значениях выдержки, где при описании металлической системы в скобках указан размер нанофаз в нм.

Первая серия – системы Fe-Sn, Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(57) и Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(41). На рис. 2 представили результаты, обработанные методом наименьших квадратов с расчетом коэффициента множественной корреляции. На рис. 2а приведена зависимость  $[Sn]=f(\tau)$  при доли НЧТФ в расплаве = 0,12 %, а на рис.2б зависимость  $[Sn]=f(\text{НЧТФ}, \text{ \%})$ , где время изотермической выдержки в ВИП составляло 600 с.

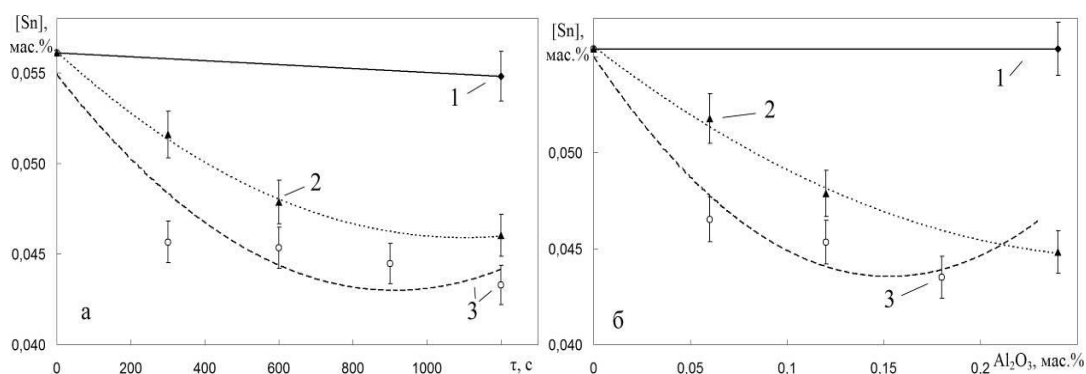


Рис.2. Зависимость содержания Sn от времени изотермической выдержки (а) и доли НЧТФ в расплаве (б): 1 – Fe-Sn (№1); 2 – Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (57) (№2); 3 – Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (41) (№3)

Анализ результатов указывает, что, во-первых, введение НЧТФ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при изотермической выдержке 300-1200 с привело к снижению содержания [Sn], и максимальные значения  $\alpha_{Sn}$  составили в системе Fe-Sn(0,0561%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(57) – 18 отн.%, а в системе Fe-Sn(0,0561%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(41) – 23 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 можно сделать вывод об удалении Sn как ПЦМ, проявляющего поверхностно-активные свойства, по адсорбционному механизму. Во-вторых, обработка данных методом наименьших квадратов при описании их полиномиальной функцией (см. табл. 2) показала наличие экстремума, что может служить доказательством возможных процессов десорбции ПАВ. В-третьих, концентрационная зависимость подтверждает тенденцию к снижению содержания Sn за счет взаимодействия с НЧТФ  $Al_2O_3$ . Увеличение концентрации НЧТФ приводит к уменьшению значений  $\alpha$ , что объясняется, возможно, образованием агломератов больших размеров со сложной структурой и это могло привести к десорбции Sn с поверхности НЧТФ и переходу обратно в расплав. В-четвертых, анализ влияния размера наночастиц показал, что  $\alpha_{ср.}$  возрастала от 14 до 20 отн. % с уменьшением размера частиц от 57 нм до 41 нм. Таким образом, эффективность действия мелких фракций более значительная по сравнению с крупной фракцией, что указывает на важную роль размера и кривизны поверхности наночастиц при их адсорбционном взаимодействии с поверхностно активными веществами.

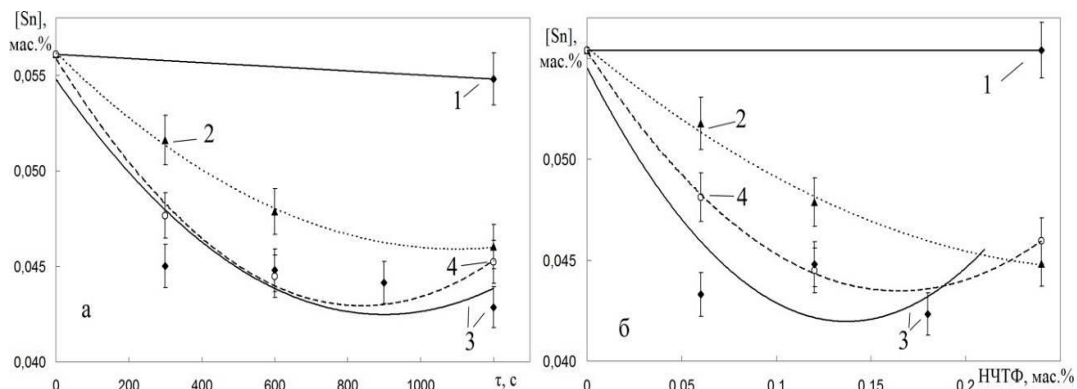


Рис.3. Зависимость содержания Sn от времени изотермической выдержки (а) и доли НЧТФ в расплаве (б): 1 – Fe-Sn (№1); 2 – Fe-Sn- $Al_2O_3(57)$  (№2); 3 – Fe-Sn-MgO(28) (№4); 4 – Fe-Sn-TiN(32) (№5)

Вторая серия – системы Fe-Sn, Fe-Sn- $Al_2O_3(57)$ , Fe-Sn-MgO(28) и Fe-Sn-TiN(32). На рис. 3 приведены обработанные, как и в 1 серии, экспериментальные результаты плавок. В этих опытах изучили влияние различной природы НЧТФ на адсорбционное взаимодействие с Sn. На рис. 3а показана зависимость  $[Sn]=f(\tau)$  при доле НЧТФ в расплаве = 0,12 мас.%, а на



рис.3б зависимость  $[Sn]=f(\text{НЧТФ},\%)$ , где время изотермической выдержки было равно 600 с.

Анализ показал, что, во-первых, введение НЧТФ MgO и TiN при изотермической выдержке 300-1200 с привело к снижению содержания  $[Sn]$  и максимальные значения степени удаления  $\alpha_{Sn}$  составили в системе Fe-Sn(0,0561%)-MgO (28 нм) – 24 отн.%, а в системе Fe-Sn(0,0561 %)-TiN (32 нм) – 23 отн.%. С учетом термодинамического анализа и опытов без ввода НЧТФ очевидно, что уменьшение содержания Sn произошло в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ в расплаве и их удаления в виде ансамблей. Во-вторых, обработка данных методом наименьших квадратов (см. табл. 2) показала наличие экстремума, что может также служить доказательством процессов десорбции ПАВ в зависимости от природы НЧТФ. В-третьих, сравнение зависимостей после введения НЧТФ  $Al_2O_3$ , MgO и TiN доказывает, что введение MgO приводит к значительно более высокой степени удаления Sn, что указывает на влияние природы НЧТФ и размера наночастиц на процесс удаления Sn из расплава. В-третьих, при сравнении концентрационной зависимости прослеживается влияние природы НЧТФ на время образования минимума, что может быть связано с различным влиянием поверхностных свойств НЧТФ на процессы агломерации и десорбции Sn с поверхности наночастиц.

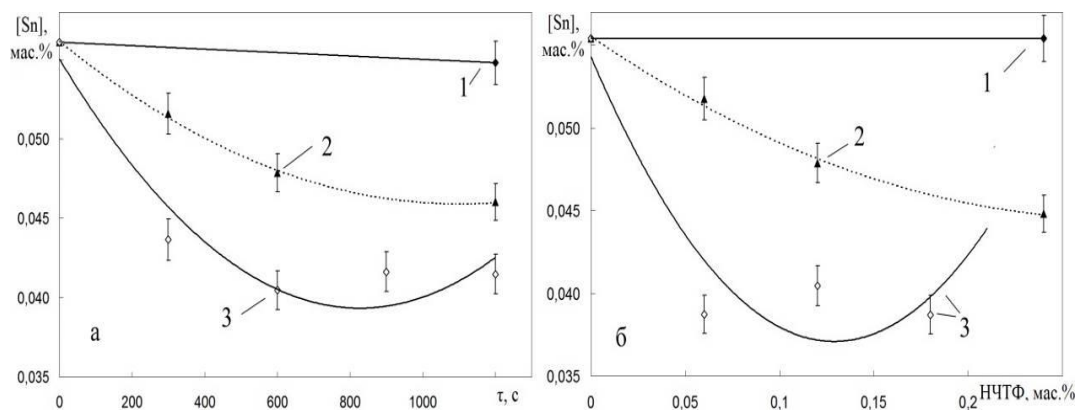


Рис.4. Зависимость содержания Sn от времени изотермической выдержки (а) и доли НЧТФ в расплаве (б): 1 – Fe-Sn (№1); 2 – Fe-Sn- $Al_2O_3$ (57) (№2); 3 – Fe-Sn- $MgAl_2O_4$ (65) (№6)

Третья серия – системы Fe-Sn, Fe-Sn- $Al_2O_3$ (57) и Fe-Sn- $MgAl_2O_4$ (65). На рис.4 показаны результаты опытов, обработанные по ранее представленной методике. Эксперименты посвящены исследованию структуры тугоплавких фаз при взаимодействии НЧТФ с Sn. На рис. 4а

приведена зависимость  $[Sn]=f(\tau)$  при доле НЧТФ в расплаве = 0,12 %, а на рис.4б зависимость  $[Sn]=f(\text{НЧТФ,}\%)$  при  $\tau$  равным 600 с.

Анализ результатов указывает, что, во-первых, введение НЧТФ  $MgAl_2O_4$  при изотермической выдержке 300-1200 с. привело к снижению содержания  $[Sn]$ , и значения максимальной степени удаления  $\alpha_{Sn}$  в системе Fe-Sn(0,0561 %)- $MgAl_2O_4(65)$  составили 30 отн. %, что является следствием гетерофазного взаимодействия  $MgAl_2O_4$  с Sn с возможным образованием ансамблей Fe+( $MgAl_2O_4$ -Sn) и их удалением на границу раздела фаз. Во-вторых, как и ранее, обработка данных методом наименьших квадратов (см. табл. 3) показала наличие экстремума, при этом в системе Fe-Sn- $MgAl_2O_4$  наблюдается более четко выраженный экстремум, что указывает на влияние сложной структуры шпинели на процессы адсорбции/десорбции олова с поверхности наночастиц. В-третьих, сравнение зависимостей после введения НЧТФ  $Al_2O_3$  и  $MgAl_2O_4$  показывает, что введение  $MgAl_2O_4$  приводит к более высокой степени удаления Sn. Это указывает либо на более высокие адсорбционные свойства шпинели, что косвенно отмечено в [21], либо на диссоциацию наночастиц шпинели на оксиды (см. выше энергии Гиббса диссоциации оксидов), которые обладают поверхностной энергией, отличной от энергии отдельно введенных экзогенных оксидов.

Четвертая серия – системы Fe-Sb, Fe-Sb- $Al_2O_3(41)$ . На рис.5 приведены данные экспериментов, обработанные по методике 1 серии. Они посвящены изучению гетерофазного взаимодействия НЧТФ  $Al_2O_3$  с Sb. На рис.5а представлена зависимость  $[Sb]=f(\tau)$  при доле НЧТФ в расплаве = 0,12 мас.%, а на рис.5б зависимость  $[Sb]=f(\text{НЧТФ,}\%)$ , где время изотермической выдержки было равно 600 с.

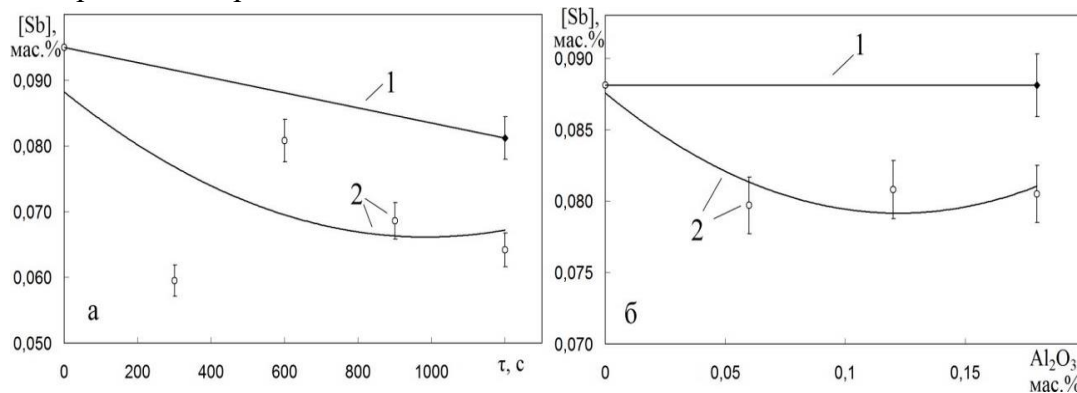


Рис.5. Зависимость содержания Sb от времени изотермической выдержки (а) и доли НЧТФ в расплаве (б): 1 – Fe-Sb (№7) и 2 – Fe-Sb- $Al_2O_3$  (41) (№8)

Таблица 2

Зависимости изменения содержания Sn/Sb (ПЦМ) от времени изотермической выдержки в ВИП и от доли введенной в металл НЧТФ

№ Опытов	Система НЧТФ нм	( [ПЦМ]=f (τ,с)	КМК*	[ПЦМ]= f (НЧТФ, %)	КМК*
1 серия					
1	Fe-Sn (0,0561%)	[Sn]=0,0561- 0,11·10 <sup>-5</sup> τ		[Sn]=0,0554	
2	Fe-Sn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (57)	[Sn]=0,0562- 1,87·10 <sup>-5</sup> τ+ 0,85·10 <sup>-7</sup> τ <sup>2</sup>	0,999	[Sn]=0,0556- 0,075·(%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )+ 0,138·(%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>2</sup>	0,998
3	Fe-Sn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (41)	[Sn]=0,0549- 2,61·10 <sup>-5</sup> τ+ 1,43·10 <sup>-7</sup> τ <sup>2</sup>	0,940	[Sn]=0,0550- 0,150·(%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )+ 0,490·(%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>2</sup>	0,979
2					
4	Fe-Sn-MgO(28)	[Sn]=0,0548- 2,74·10 <sup>-5</sup> τ+ 1,52·10 <sup>-7</sup> τ <sup>2</sup>	0,933	[Sn]=0,0545- 0,183·(%MgO)+ 0,669·(%MgO) <sup>2</sup>	0,927
5	Fe-Sn-TiN(32)	[Sn]=0,0559- 3,08·10 <sup>-5</sup> τ+ 1,83·10 <sup>-7</sup> τ <sup>2</sup>	0,996	[Sn]=0,0553- 0,144·(%TiN)+ 0,437·(%TiN) <sup>2</sup>	0,999
3					
6	Fe-Sn-MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (65)	[Sn]=0,0551- 3,80·10 <sup>-5</sup> τ+ 2,30·10 <sup>-7</sup> τ <sup>2</sup>	0,966	[Sn]=0,0543- 0,267·(%MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )+ 1,036·(%MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sup>2</sup>	0,937
4					
7	Fe-Sb (0,0950 %)	[Sb]=0,0950- 1,15·10 <sup>-5</sup> τ		[Sb]=0,0881	
8	Fe-Sb-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (41)	[Sb]=0,0882- 4,48·10 <sup>-5</sup> τ+ 2,28·10 <sup>-7</sup> τ <sup>2</sup>	0,638	[Sb]=0,0876- 0,137·(%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )+ 0,563·(%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>2</sup>	0,933

\* - коэффициенты множественной корреляции

Анализ результатов свидетельствует, что введение в расплав НЧТФ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (41) при выдержке 200-1200 с привело к снижению содержания Sb, и максимальная степень удаления α<sub>Sb</sub> составила 26 отн. %. Термодинамический анализ процессов удаления Sb ранее показал, что испарение не может определять значимое снижение его содержания в металле, что подтверждается опытом без введения НЧТФ. Однако отметим, что в этом случае при максимальной выдержке 1200 с снижение содержания Sb составило около 10 отн.%, что объяснили взаимодействием расплава Fe-Sb-O с огнеупорным корундовым тиглем с открытой пористостью около 17% [2].

Зависимость  $[Sb]=f(\text{НЧТФ},\%)$  (рис.5б) подтверждает тенденцию к снижению содержания Sb за счет взаимодействия с НЧТФ  $Al_2O_3$ . Максимальное значение степени удаления  $\alpha_{Sb}$  соответствовало концентрации НЧТФ  $Al_2O_3$  в металле, равной 0,10-0,14 %. Это указывает на то, что при данных концентрациях процессы агломерации НЧТФ и образование структур ансамблей оказывают влияния на удаление Sb. Увеличение концентрации НЧТФ приводит к уменьшению значений  $\alpha$ , что объясняется, возможно, образованием агломератов больших размеров со сложной структурой, и это могло привести к десорбции Sb с поверхности НЧТФ и переходу обратно в расплав. С учетом представленного можно заключить, что удаление Sb из расплавов железа как ПЦМ, проявляющего поверхностно-активные свойства, в основном реализуется по адсорбционному механизму.

Особое внимание обратили на поведение кислорода во время опытов. Содержание кислорода в металле после введения компакта увеличивалось в среднем на 0,013%, и с учетом исходного содержания общее количество кислорода составляло около 0,02%. Однако, во время как предварительной выдержки, так и после введения компакта происходило раскисление металла водородом по реакции  $[O]_{Fe} + H_{2(c)} = H_2O_{(c)}$ ,  $\Delta G_T^0 = -130254 + 58,75 \cdot T$  [22,23]. По уравнению зависимости константы равновесия реакции от температуры значения  $p_{H_2O}$  при 1873 К составило 812 Па, что свидетельствует о существенном удалении кислорода в виде оксида углерода в газовую фазу во время плавки в ВИП.

Таблица 3

Содержание Sn/Sb (ПЦМ) при экстремальных значениях времени взаимодействия НЧТФ с ПЦМ.

№ Опытов	Система ( НЧТФ нм)	[ПЦМ]=f (τ,с)			[ПЦМ]=f (НЧТФ, %)		
		[ПЦМ] <sub>min</sub> , %	τ <sub>min</sub> , с	α* ПМЦ, отн %	[ПЦМ] <sub>min</sub> , %	(НЧТФ) <sub>min</sub> , %	γ <sup>2*</sup> ПМЦ, отн %
2	Fe-Sn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (57)	0,0459	1100	18,2	0,0448	0,25	20,1
3	Fe-Sn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (41)	0,0430	913	23,3	0,0435	0,15	22,5
4	Fe-Sn-MgO(28)	0,0424	901	24,4	0,0420	0,14	25,1
5	Fe-Sn-TiN(32)	0,0429	842	23,5	0,0434	0,16	22,6
6	Fe-Sn- MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (65)	0,0394	826	29,8	0,0371	0,13	33,9
8	Fe-Sb-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (41)	0,0662	982	30,3	0,0793	0,12	16,5

\* - экстремальные значения временной функции удаления ПМЦ

2\* экстремальные значения концентрационной функции удаления ПМЦ

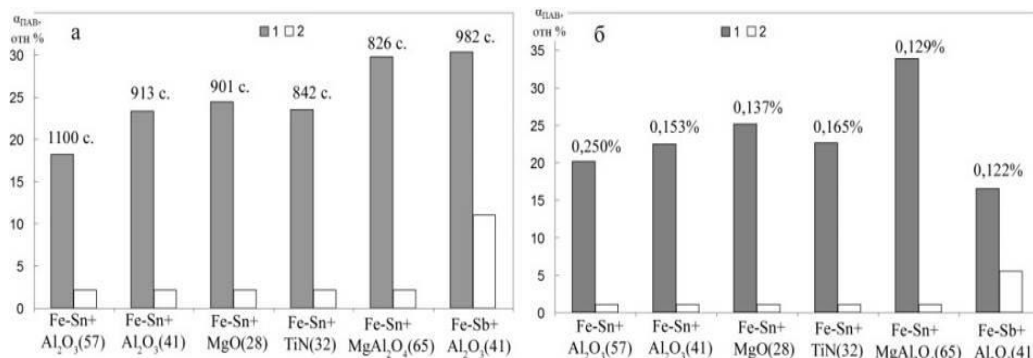


Рис.6. Зависимость экстремальных значений степени удаления ПЦМ от вида НЧТФ для временных (а) и концентрационных (б) функций: 1 - взаимодействие с НЧТФ, 2 - испарение при плавке в ВИП.

В табл. 3 и на рис. 6 представлены экстремальные значения функций удаления ПМЦ (рис.2 – 5). Результаты рис. 6а свидетельствуют о преимущественном влиянии алюмомагниевого шпинели на процесс рафинирования расплава от ПЦМ при их введении в жидкий металл и предполагая адсорбционно/десорбционный механизм удаления примесей. Данные рис.6б однозначно подтверждают вывод о преимущественном влиянии шпинели на процесс рафинирования от ПЦМ и использовании оптимального содержания НЧТФ в расплаве.

Таким образом, можно констатировать, что в лабораторных условиях впервые доказано удаление Sn/Sb из модельных сплавов Fe-Sn/Sb и показано, что на степень удаления значительное влияние оказывают размер НЧТФ, их природа и концентрация в расплаве и кинетика взаимодействия НЧТФ с ПАВ-ПЦМ.

### Результаты исследования структурных свойств и их обсуждение.

Для опытов использовали образцы металла предыдущих серий экспериментов по гетерофазному взаимодействию НЧТФ в расплавах Fe-Sn/Sb после плавки в ВИП с различными изотермическими выдержками. Всего было проведено 4 серии с 26 опытами и с 4<sup>мя</sup> типами наночастиц: 1а серия – опыты №1 – 11 (см. рис.7, 8, 9 и табл. 4); 2а серия – опыты №12-18 (см. рис.10, 11 и табл. 4); 3а серия – опыты №19-22 (см. рис. 12 и табл. 4); 4а серия – опыты №23 – 26 (см. рис.13 и табл. 4). Содержание Sn/Sb составляло 0,0561-0,2010 и 0,095 %, соответственно. Всего было проанализировано около 500 фотографий жидкой капли. Результаты опытов по измерению (ПН, ПР) = f(T) аппроксимировали линейными зависимостями с обработкой

данных методом наименьших квадратов и результаты расчетов приведены в таблице 4 (см.  $\sigma=f(T)$  и  $\rho=f(T)$ , где  $\sigma$  в мН/м,  $\rho$  в г/см<sup>3</sup>,  $T$  в К). Из данных по ПР всех серий опытов оценили степень разрыхленности при повышении температуры на 100° С (см. ниже).

Серия 1а – системы Fe и Fe-Sn. Для изучения влияния малых концентраций Sn на структурные свойства расплава исследовали ПН и ПР систем Fe и Fe-Sn при различных концентрациях Sn (0,0548-0,2010 %), а результаты опытов представили на рис.7 и в таблице 4. Содержание кислорода составляло 0,0065 % в железе, и 0,0059; 0,0052 и 0,0061 % для образцов Fe-Sn с содержанием олова 0,0548; 0,1240 и 0,2010 %, соответственно.

Анализ данных показывает, что существует удовлетворительное согласие значений поверхностного натяжения Fe с данными различных авторов с учетом влияния кислорода [37]. Значение коэффициента  $\frac{\partial\sigma}{\partial T}$  составляет -0,203, что также удовлетворительно совпадает с литературными данными (от -0,27 до -0,50) [38], а разброс значений, очевидно, связан с влиянием различных факторов на свойства поверхности металла. Сравнение результатов  $\rho = f(T)$  с литературными данными [39] показывает, что зависимость плотности для железа хорошо совпадает с указанными работами как по абсолютным значениям, так и по значениям температурного коэффициента.

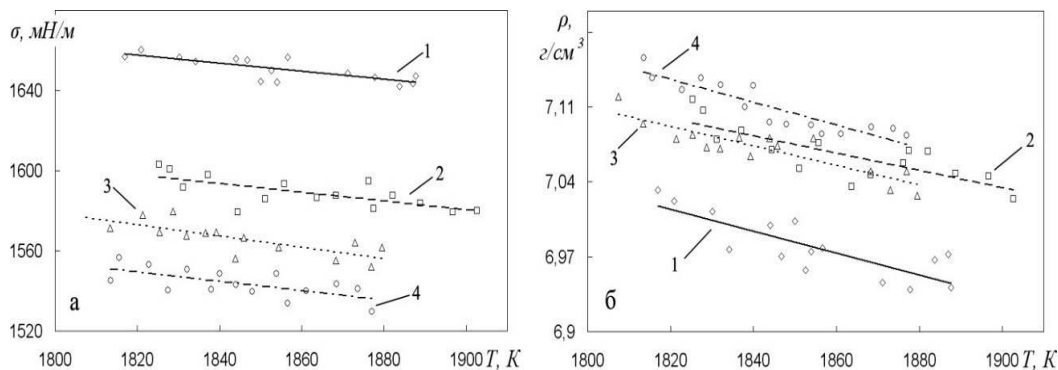


Рис.7. Политермы ПН (а) и ПР (б): 1 – Fe (№1 – см. табл. 4); 2 - Fe-Sn (0,0561%) (№2); 3 – Fe-Sn (0,1240 %) (№3); 4 – Fe-Sn (0,2010 %) (№4).

Экспериментальные данные системы Fe-Sn свидетельствуют, что значения ПН уменьшаются при увеличении концентрации Sn от 0,0561 до 0,2010 % в интервале 1820-1920 К. Это подтверждает известный факт [17], что Sn проявляет поверхностно-активные свойства в металлических расплавах железа. При сравнении значений плотности для систем Fe и Fe-Sn

видно, что низкие концентрации Sn влияют на структуру расплава и уменьшают разрыхленность. Данная зависимость отмечена в работе [40], где значения плотности возрастают при увеличении концентрации Sn до 25-30 % с последующим линейным уменьшением.

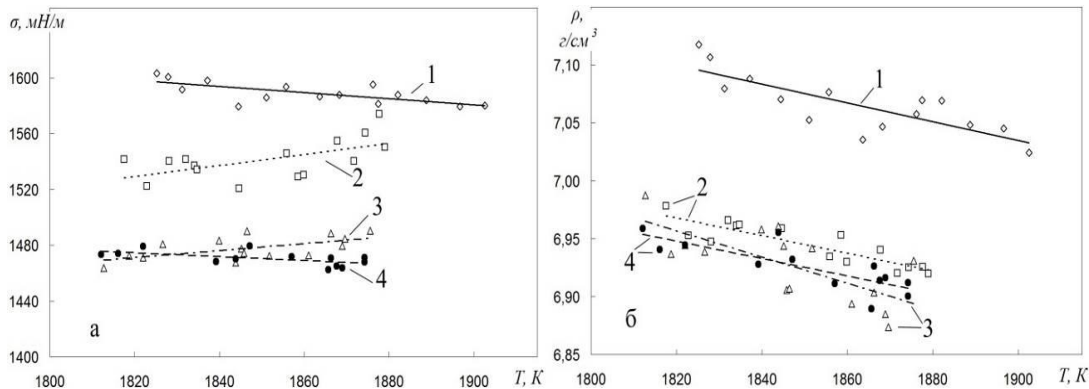


Рис.8. Полигермы ПН (а) и ПР (б): 1 – Fe-Sn (№2 – см. табл. 4); 2-4 – Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(57): 2 – №5; 3 – №6; 4 – №7

Серия 1а – системы Fe-Sn(0,0561 %) и Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(57). Значения ПН функции  $\sigma = f(\tau)$  системы Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (57) (рис. 8а) характеризуются, во-первых, инверсией коэффициента  $\partial\sigma/\partial T$ , что однозначно свидетельствует о влиянии нанофаз на свойства расплавов. Во-вторых, значения коэффициента  $\partial\sigma/\partial T$  уменьшается с ростом выдержки при плавке в ВИП. Значения ПР функции  $\rho = f(\tau)$  системы Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 8б) при 1873 К отличается на + 2 отн.% от данных для расплавов без НЧТФ, что указывает на разрыхление металла. Подробности см. ниже.

Серия 1а – системы Fe-Sn(0,0561 мас.%) и Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(41). Значения ПН функции  $\sigma = f(\tau)$  системы Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (41) (рис. 9а) в общем подтверждают экспериментальные данные предыдущей серии опытов за исключением опыта № 11. Незначительное уменьшение размера НЧТФ привело при 1873 К к росту ПН на 3 отн.%. Значения ПР функции  $\rho = f(\tau)$  системы Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 9б) при 1873 К отличается на +1,7 отн. % от данных для расплавов без НЧТФ, что указывает на разрыхление металла. Подробности см. ниже.

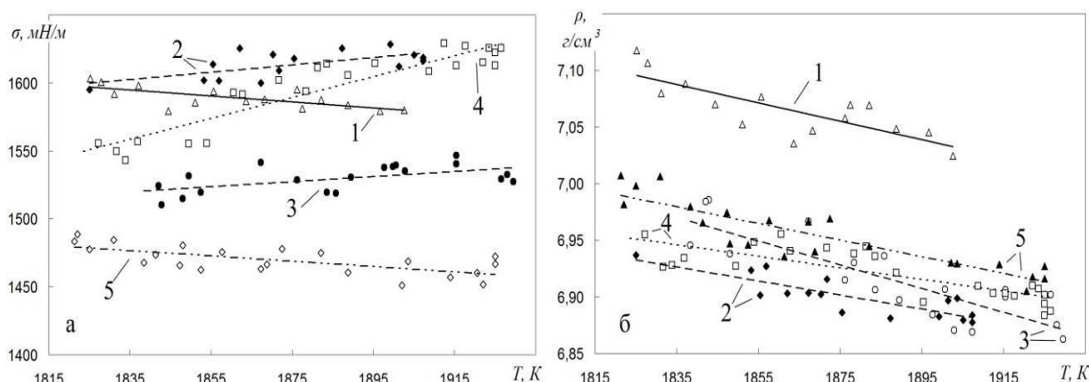


Рис.9. Политермы ПН(а) и ПР(б): 1 – Fe-Sn (№2 – см. табл. 4); 2-5 – Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (41): 2 – №8; 3 – №9; 4 – №10; 5 – №11.

Серия 2а – системы Fe-Sn(0,0561 %) и Fe-Sn- MgO(28). Значения ПН функции  $\sigma = f(\tau)$  системы Fe-Sn-MgO (рис. 10а) указывают, во-первых, на существование инверсии коэффициента  $(\partial\sigma/\partial T)$ , что однозначно свидетельствует о влиянии нанофаз на свойства расплавов. Во-вторых, значения знака коэффициента  $\partial\sigma/\partial T$  аналогично предыдущим системам и зависит от времени плавки в ВИП и увеличивается с ростом выдержки при плавке. Значения ПР функции  $\rho = f(\tau)$  системы Fe-Sn-MgO (рис. 10б) при 1873 К отличается на +2,8 отн.% от данных для расплавов без НЧТФ, что указывает на разрыхление металла. Подробности см. ниже.

Серия 2а – системы Fe-Sn(0,0561 %) и Fe-Sn-TiN(32). Значения ПН функции  $\sigma = f(\tau)$  системы Fe-Sn-TiN (рис. 11а) характеризуются, во-первых, инверсией коэффициента  $\partial\sigma/\partial T$  в плавке №18, что однозначно свидетельствует о сложном влиянии разных нанофаз на свойства расплавов. Во-вторых, значения коэффициента  $\partial\sigma/\partial T$  увеличиваются с ростом выдержки при плавке в ВИП. Значение ПР функции  $\rho = f(\tau)$  системы Fe-Sn-TiN (рис. 11б) при 1873 К отличается на +2,7 отн.% от данных для расплавов без НЧТФ, что указывает на разрыхление металла. Подробности см. ниже.



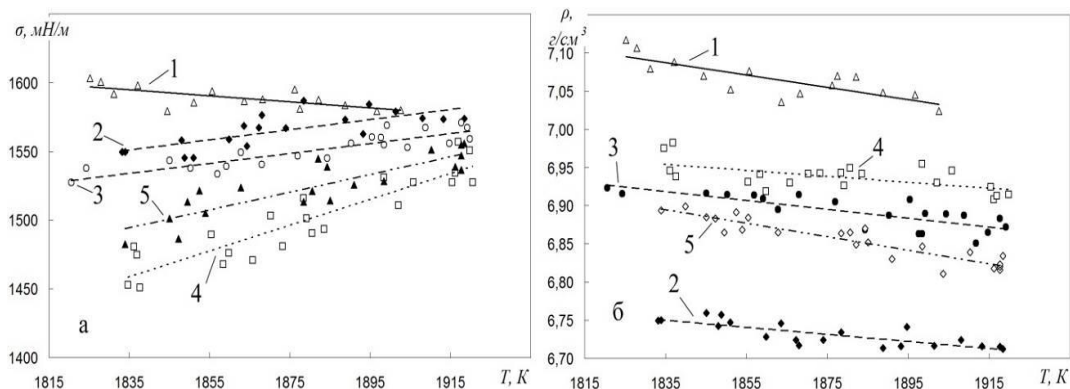


Рис. 10. Политермы ПН (а) и ПР (б): 1 – Fe-Sn (№2– см. табл. 4); 2-5 – Fe-Sn-MgO (28): 2 – №12; 3 – №13; 4 – №14; 5 – №15.

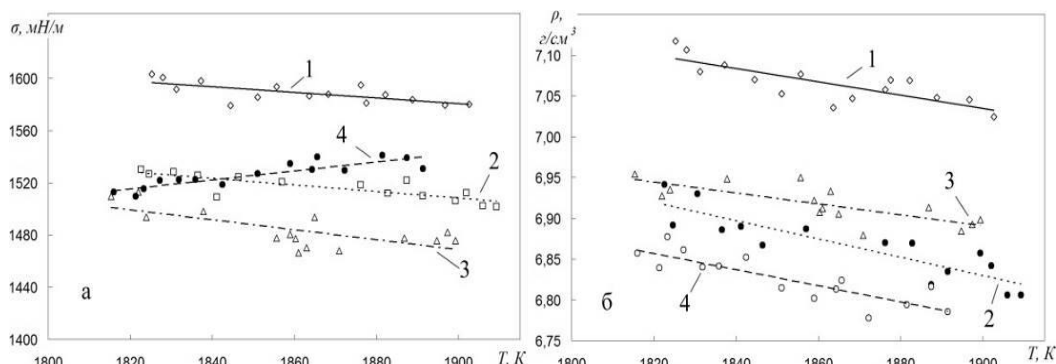


Рис. 11. Политермы ПН (а) и ПР (б): 1 – Fe-Sn (№2– см. табл. 4); 2-4 – Fe-Sn-TiN (32): 2 – №16; 3 – №17; 4 – №18.

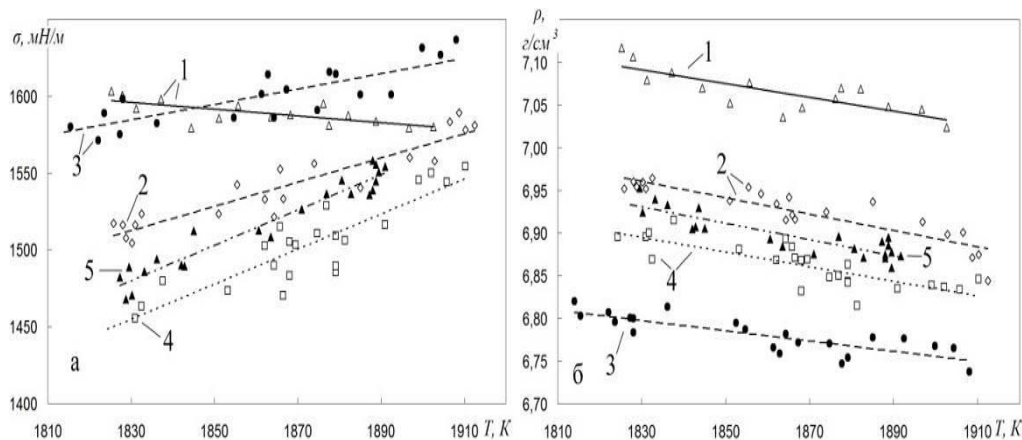


Рис. 12. Политермы ПН (а) и ПР (б) : 1 – Fe-Sn (№2– см. табл. 4); 2-4 – Fe-Sn-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (65): 2 – №19; 3 – №20; 4 – №21; 5 – №22.

Серия 3а – системы Fe-Sn(0,0561 %) и Fe-Sn-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(65). Значения ПН функции  $\sigma=f(\tau)$  системы- Fe-Sn-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 12а) характеризуются, во-первых, инверсией коэффициента  $\partial\sigma/\partial T$ , что однозначно свидетельствует о влиянии нанофаз на свойства расплавов. Во-вторых, значения коэффициента  $\partial\sigma/\partial T$ , как и ранее, зависят от времени плавки в ВИП и увеличиваются с ростом выдержки при плавке. Значения ПР функции  $\rho=f(\tau)$  системы Fe-Sn-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 12б) при 1873 К отличается на +2,5 отн.% от данных для расплавов без НЧТФ, что указывает на разрыхление металла. Подробности см. ниже.

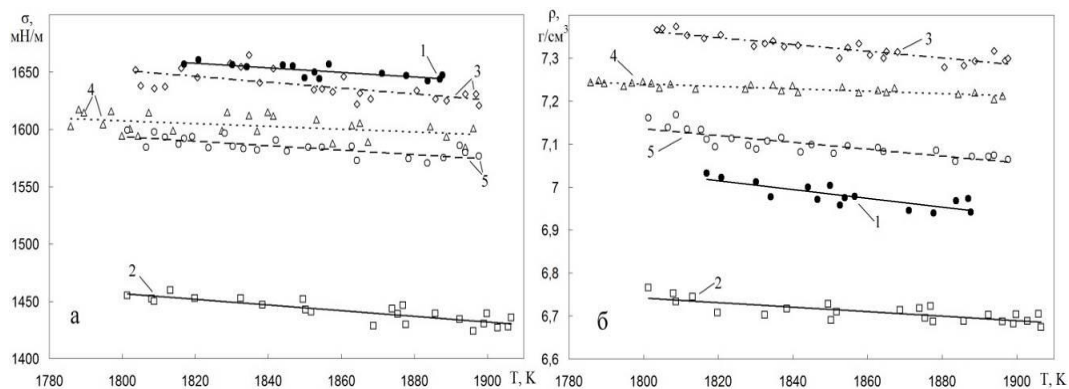


Рис. 13. Политермы ПН (а) и ПР (б) : 1 – Fe (№1– см. табл. 4); 2 – Fe-Sb (0,0950 %) (№23); 3-5 – Fe-Sb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (41): 3 – №24; 4 – №25; 5 – №26..

Серия 4а – системы Fe, Fe-Sb(0,0950 %) и Fe-Sb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(41). Анализируя экспериментальные данные по расплавам Fe и Fe-Sb, видно (см. рис. 13) что сурьма проявляет поверхностно-активные свойства. Содержание кислорода составляло 0,0065 и 0,0081 % в Fe и Fe-Sb, соответственно. Сравнивая наши данные для системы Fe-Sb с результатами [38], не обнаружили абсолютного совпадения результатов, что объясняется отсутствием в обзорной работе влияния растворенного кислорода, при этом значения коэффициента  $\partial\sigma/\partial[\text{Sb, at \%}]$  в нашей работе, определенное графическим методом и равное  $3664 \text{ мН/м}^{-1}[\text{Sb, at \%}]^{-1}$ , близко к значениям коэффициента  $\partial\sigma/\partial[\text{Sb, \% at}]=3781 \text{ мН/м}^{-1}$  в интервале 0-0,2 Sb, % [38].

Таблица 4

 Результаты измерения ПН и ПР систем Fe, Fe-Sn/Sb и Fe-Sn/Sb-  
 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO/TiN/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) в зависимости от типа НЧТФ и от времени выдержки в ВИП.

Сис-тема	$\tau^*$ , с	[Sn] · 10 <sup>4</sup> , %	$\sigma = f(T)$	КМК	$\sigma^{1873K}$ МН/М	$\rho = f(T)$	КМК	$\rho^{1873K}$ г/см <sup>3</sup>	B <sup>2*</sup> , отн.%
1а серия опытов									
1 Fe	1200	-	2027-0,203Т	0,79	1647	8,871-0,00102Т	0,82	6,96	1,45
2	1200	548	1995-0,218Т	0,71	1587	8,575-0,00080Т	0,80	7,08	1,12
3 Fe-Sn	1200	1240	2088,1-0,283Т	0,77	1558	8,756-0,00091Т	0,89	7,05	1,29
4	1200	2010	1969,2-0,231Т	0,73	1537	9,085-0,00107Т	0,90	7,08	1,50
5 Fe-Sn-	300	516	813,3+0,393Т	0,87	1550	8,358-0,00076Т	0,79	6,93	1,10
6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	479	1006+ 0,255Т	0,80	1485	9,025-0,00113Т	0,89	6,90	1,63
7 (57)	1200	460	1732-0,141Т	0,90	1467	8,327-0,00076Т	0,90	6,91	1,09
8	300	457	1069+0,290Т	0,74	1612	8,071-0,00062Т	0,84	6,91	0,89
9 Fe-Sn-	600	453	1176+0,188Т	0,72	1528	9,059-0,00114Т	0,75	6,92	1,63
10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	445	145,1+0,770Т	0,92	1587	7,883-0,00051Т	0,80	6,93	0,73
11 (41)	1200	433	1834-0,195Т	0,68	1469	8,332-0,00074Т	0,89	6,95	1,06
2а									
12 Fe-Sn-	300	450	877,3+0,367Т	0,74	1565	7,807-0,00058Т	0,86	6,72	0,86
13 MgO	600	448	870,0+0,362Т	0,88	1548	7,980-0,00058Т	0,80	6,89	0,84
14 (28)	900	441	-266,7+0,940Т	0,91	1494	7,681-0,00040Т	0,82	6,93	0,58
15	1200	429	301,7+0,650Т	0,87	1519	8,511-0,00088Т	0,92	6,86	1,27
16 Fe-Sn-	300	477	1982-0,249Т	0,79	1515	8,966-0,00112Т	0,89	6,86	1,62
17 TiN (32)	600	445	2196,2-0,383Т	0,87	1479	8,164-0,00067Т	0,94	6,91	0,97
18	1200	452	890,8+ 0,343Т	0,92	1534	8,666-0,00099Т	0,84	6,80	1,45
3а									
19 Fe-Sn-	300	436	87,9+0,779Т	0,92	1547	8,519-0,00085Т	0,90	6,93	1,22
20 MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	600	405	665,5+0,502Т	0,81	1606	7,901-0,00060Т	0,83	6,78	0,88
21 (65)	900	416	-632,6+1,140Т	0,88	1503	8,458-0,00085Т	0,80	6,87	1,23
22	1200	415	-634,7+1,156Т	0,97	1530	8,684-0,00096Т	0,88	6,89	1,38
4а									
23 Fe-Sb	1200	950	1905-0,249Т	0,85	1439	7,683-0,00052Т	0,78	6,71	0,77
24 Fe-Sb-	300	590	2116-0,258Т	0,73	1633	8,789-0,00079Т	0,90	7,31	1,08
25 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	810	1821-0,119Т	0,70	1598	7,740-0,00028Т	0,87	7,22	0,39
26 (41)	1200	640	1939-0,192Т	0,75	1579	8,576-0,00080Т	0,85	7,08	1,12

 Примечание :  $\tau^*$  - время изотермической выдержки в ВИП, с; <sup>2\*</sup> - степень разрыхленности.

Значения ПН функции  $\sigma = f(\tau)$  системы Fe-Sb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 13а) указывают, во-первых, на отсутствие инверсии коэффициента  $\partial\sigma/\partial T$ , что связано с различным влиянием нанопаз на свойства расплавов. Во-вторых, значения коэффициента  $\partial\sigma/\partial T$  уменьшаются с ростом выдержки при плавке в ВИП. Значения ПР функции  $\rho = f(\tau)$  системы Fe-Sb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 15б) при 1873

К отличаются на -6,5 отн.% от данных для расплавов без НЧТФ, что указывает на компрессию металла. Подробности см. ниже.

Поверхностное натяжение. Известно, что температурный коэффициент  $\partial\sigma/\partial T$  характеризует удельную (на единицу площади поверхности) работу выхода компонента из объема жидкости в ее поверхностный слой, изменение парциально-молярных площадей и адсорбцию компонентов [41]. Поэтому при измерении  $\partial\sigma/\partial T$  получают информацию о влиянии НЧТФ на поверхностные свойства изучаемых расплавов, что подробно представлено на рис.7 – 13 и в табл. 4. При рассмотрении политерм ПН расплавов представленных выше систем заключили, что, во-первых, все зависимости  $\sigma = f(T)$  имеют линейный характер. Во-вторых, результаты опытов с расплавами Fe-Sn/Sb-НЧТФ (см. коэффициенты уравнений  $\sigma = f(T)$ ) зависят от времени плавки в ВИП, что указывает на кинетические закономерности формирования структуры поверхностного слоя расплавов. Предположили, что во время проведения опытов по структурным свойствам происходит перераспределение ансамблей Fe+(НЧТФ-ПАВ), образовавшихся во время плавки в ВИП при исследовании гетерофазного взаимодействия, что приводит к изменению структуры поверхностного слоя расплава. В-третьих, наблюдалось разнонаправленное изменение температурного коэффициента в зависимости от природы НЧТФ и времени выдержки в ВИП: в системах Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (57 и 41) на начальных временных этапах наблюдаются положительные значения температурного коэффициента ( $\partial\sigma/\partial T$ ), но при увеличении времени выдержки в ВИП значения уменьшаются до отрицательных. В системе Fe-Sn-TiN (32) наблюдается противоположный эффект – значения увеличиваются с -0,249 до +0,343 с увеличением времени с 300 до 1200 с, соответственно. Наибольшие значения  $\partial\sigma/\partial T$  наблюдаются в системах Fe-Sn-MgO(28) = +0,940 и Fe-Sn-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(65) = +1,156, что существенно отличается от системы Fe-Sn со значением -0,218. Это однозначно указывает на различную природу ансамблей, содержащих НЧТФ, и их влияния на изменение структуры поверхностного слоя.

Для сравнения поведения Sb и Sn в модельных расплавах Fe-ПАВ-НЧТФ на рис. 14 графически представили значения температурного коэффициента ПН ( $\partial\sigma/\partial T$ ) от времени выдержки в ВИП при исследовании гетерофазного взаимодействия. Очевидно, что, в отличие от температурных зависимостей системы Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. рис 8,9), где фиксируется инверсия коэффициента ПН ( $\partial\sigma/\partial T$ ), подобное не происходит в системе Fe-Sb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для систем Fe-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается, в основном, снижение значений  $\sigma$ <sup>1873K</sup>

на 7,5 отн. %, но в системе Fe-Sb введение  $Al_2O_3$  наоборот привело к увеличению абсолютных значений  $\sigma^{1873K}$  (на 17 отн.%) по сравнению с опытами без НЧТФ. Все это указывает на различное строение ансамблей Fe+( $Al_2O_3$ -Sb) и Fe+( $Al_2O_3$ -Sn) и их различное влияние на структуру поверхностного слоя расплава.

Из работ Гиббса по поверхностному натяжению [22] при постоянном давлении следует основное уравнение  $\partial\sigma = -S_s\partial T - \sum_i^k \Gamma_i\partial\mu_i$ , где  $S_s$  — поверхностная энтропия,  $\Gamma_i$  — поверхностное сгущение (абсорбция)  $i$ -того компонента. Для однокомпонентной системы правый член уравнения равен нулю и тогда поверхностная энтропия выражается как  $S_s = -\partial\sigma/\partial T$ , т.е. в зависимости от температуры расплава должна изменяться степень упорядочения поверхностного слоя без или содержащего НЧТФ и, следовательно, адсорбция НЧТФ при достижении равновесия системы. Эти положения подтверждаются вышеприведенными зависимостями  $\partial\sigma/\partial T = f(\tau)$ . Очевидно, что введение НЧТФ разнонаправленно влияет на упорядочение поверхностного слоя и изменение поверхностной энтропии в зависимости от времени выдержки расплава в жидком состоянии. Отметим, что результаты по влиянию НЧТФ на ПН расплавов Fe-Sn и Fe-Sb получены впервые.

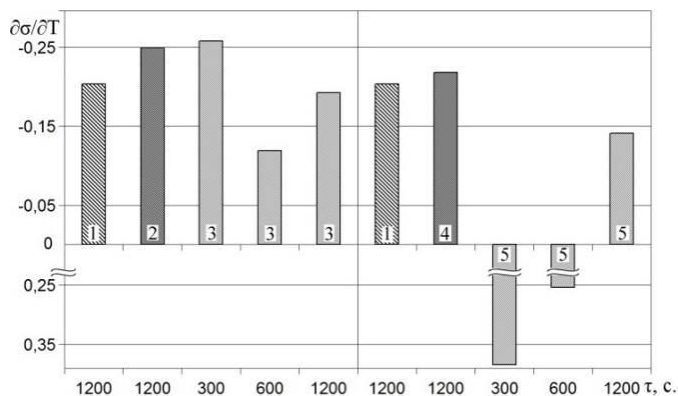


Рис.14. Зависимость значений коэффициента ПН ( $\partial\sigma/\partial T$ ) расплавов Fe, Fe-Sb и Fe-Sn от времени выдержки в ВИП: 1 – Fe (№1 – см. табл. 4); 2 – Fe-Sb (0,0950 %) (№23); 3 – Fe-Sb- $Al_2O_3$  (41) (№24-26); 4 – Fe-Sn (0,0561%) (№2); 5 - Fe-Sn- $Al_2O_3$ (57) (№5-7)

Плотность расплавов. Значения ПР связаны со многими физико-химическими свойствами последних: со структурой расплава, сжимаемостью, теплоемкостью; ПР входит в формулы ПН, динамической вязкости и т.д.

Известно, что металлы, в том числе и Fe с компактной упаковкой, характеризуются большим увеличением объема при плавлении (1-1,5%) [42]. Поэтому из данных по ПР (см. табл.4) оценили степень разрыхленности при повышении температуры на 100 °С для систем Fe, Fe-Sn/Sb и Fe-Sn/Sb-НЧТФ. Для этого рассчитали значения параметра  $\beta = \{(\rho^{1823} - \rho^{1923}) / \rho^{1823}\} \cdot 100, \%$ , где  $\rho^T$  – значения ПР при заданной температуре. Анализ этих результатов показал, что, во-первых, введение НЧТФ в расплавы Fe-Sn снижало значения  $\rho^{1873K}$  на 1,8-5,1 отн. % по сравнению с системой Fe-Sn, что свидетельствует о влиянии ансамблей на изменение объемной структуры расплава. Если рассматривать строение жидких металлов с учетом квазихимического варианта модели микронеоднородного строения металлических расплавов [43], то можно предположить, во-первых, что в результате адсорбции атомов примеси на поверхности наночастиц происходит изменение строения кластеров как в объеме металла, так и на границе наночастица-расплав. Во-вторых, в системе Fe-Sb, в отличие от Fe-Sn, введение НЧТФ  $Al_2O_3$  привело к увеличению значений плотности на 5,5-8,9 отн. %, что может указывать на различное влияние перераспределения Sn/Sb и их поверхностно-активных сил при адсорбции на поверхности наночастиц на изменение кластерного строения расплава. В-третьих, анализ зависимости степени разрыхленности  $\beta$  от времени (см. табл.4) показал, что все зависимости имеют экстремальный характер, что может быть связано с образованием сложных формирований из ансамблей  $Fe_x + (НЧТФ_y - ПЦМ_z)$  в зависимости от времени выдержки в ВИП и их различном влиянии на кластерное строение жидкого металла.

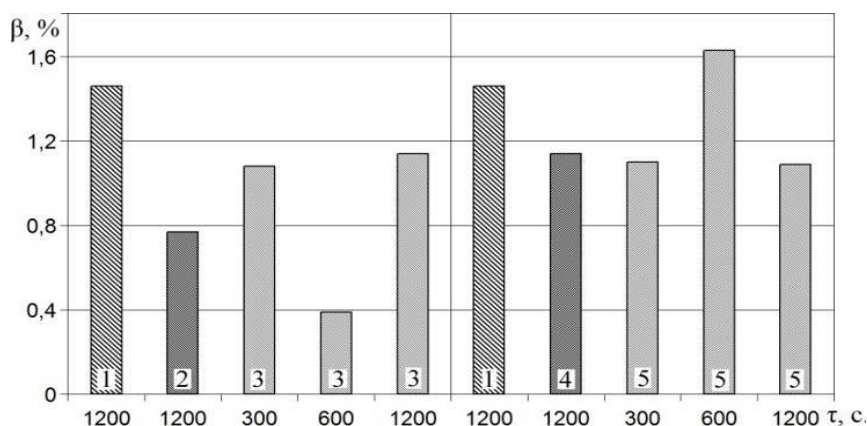


Рис.15. Зависимость степени разрыхленности расплавов Fe, Fe-Sb и Fe-Sn от времени выдержки в ВИП: 1 – Fe (№1 – см. табл. 4); 2 – 2 – Fe-Sb (0,0950 %) (№23); 3 – Fe-Sb- $Al_2O_3$  (41) (№24-26); 4 – Fe-Sn (0,0561%) (№2); 5 - Fe-Sn- $Al_2O_3$ (57) (№5-7)

На рис. 15 представили зависимости  $\beta = f(\tau)$  для систем Fe, Fe-Sb и Fe-Sn. Рассмотрение графических результатов позволяет заключить, что, во-первых, в системе Fe-Sb (0,095 %) наблюдается увеличение компрессии расплава на 47 отн. %, при этом в аналогичных опытах в системе Fe-Sn (0,0561%) введение олова увеличивает компрессию на 21 отн. %. Во-вторых, введение в расплав Fe-Sb наночастиц  $Al_2O_3$  в количестве 0,12 % приводит к образованию ансамблей Fe+( $Al_2O_3$ -Sb), и зависимость  $\beta=f(\tau)$  характеризуется минимальным экстремумом при 600 с, а в аналогичных опытах с расплавами Fe-Sn- $Al_2O_3$  (0,12 %) зависимость  $\beta = f(\tau)$  имеет максимальный экстремум. Эти разнонаправленные зависимости указывают на различные структуры расплавов, что требует дальнейших исследований. Отметим, что результаты по влиянию НЧТФ на ПР расплавов Fe-Sn и Fe-Sb получены впервые.

## Выводы

1. На основании термодинамических, кинетических, межфазных и других свойств взаимодействия веществ в стандартных условиях с расплавами железа обосновали выбор тугоплавких соединений  $Al_2O_3$ , MgO, TiN и  $MgAl_2O_4$  для изучения взаимодействия наночастиц этих соединений с расплавами Fe-Sn и Fe-Sb при  $t > t_m$ .

2. В модельных расплавах Fe-Sn и Fe-Sb впервые исследовали гетерофазное взаимодействие указанных экзогенных наночастиц тугоплавких фаз с Sn и Sb, обладающими поверхностно активными свойствами,. Показали, что степени удаления ПАВ-ПЦМ при температурах 1650° С и выдержках 800-900 с составляли 23-30 отн % для Fe-Sn и Fe-Sb, соответственно. Показали, что на степень удаления ПАВ-ПМЦ значительное влияние оказывают размер наночастиц, их природа и концентрация в расплаве, также кинетика взаимодействия наночастиц с ПАВ-ПЦМ.

3. Методом большой капли изучили поверхностное натяжение и плотность расплавов систем Fe-Sn/Sb-наночастицы при 1550 – 1700° С в зависимости от времени выдержки при межфазном взаимодействии в ВИП. Показали, что для систем Fe-Sn/Sb-наночастицы в отличие от расплавов без наночастиц наблюдается инверсия температурного коэффициента, а также его разнонаправленное изменение в зависимости от природы наночастицы и времени выдержки в ВИП, что однозначно свидетельствует о влиянии наночастиц на поверхностные свойства расплавов. Декомпрессия расплавов Fe-Sn-наночастицы росла на 2-3 отн.%, а в расплавах Fe-Sb-наночастицы компрессия достигала 6 отн %, что указывает на возможное изменение кластерного строения жидкого металла.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00

## Литература.

1. Самарин А.М. Физико-химические основы раскисления стали. М.: АН СССР, 1956, 164 с.
2. Гузенкова А.С., Иванов С.С., Исаев Г.А., Кудрин В.А. Производство стали, чистой от примесей цветных металлов. М.: МГВМИ, 2008, 118 с.
3. Сидоренко, М.Ф. Теория и практика продувки металла порошками. М.: Металлургия, 1973, 304 с.
4. Минаев Ю.А. Роль поверхностных сил в ускорении массопереноса в металлургических системах. Металлы, 2003, №5, с.12-16
5. Григоренко Г.М., Костин В.А., Головкин В.В., Жуков В.В., Зубер Т.А. Влияние нанопорошковых инокуляторов на структуру и свойства литого металла высокопрочных низколегированных сталей. Современная электрометаллургия, 2015, № 2 (119), с. 32-41.
6. Shash Ahmed, Mohamed K. El-Fawkhry, Sherif Ali Abd El Rahman, Iman S. Elmahallawi, Taha Mattar. Improvement of Mechanical Properties and Structure Modifications of Low Carbon Steel by Inoculations with Nano-Size Silicon Nitride. Journal of Nano Research, 2017, V. 47, p. 24-32.
7. Chunxiang Cui, Hefei Gao, Lichen Zhao. Microstructure and Properties' Evaluation of W18Cr4V Modified by Fe–Zr–Nb–N–B Nano-Powder Inoculants. Steel research international, 2017. №6, p.1-8 (1600318)
8. Полубояров В.А., Коротаева З.А., Жданок А.А., Кузнецов В.А., Самохин А.В. Внутриформенное модифицирование чугунов. Исследование влияния модификаторов, полученных плазмохимическим и СВЧ методами, на эксплуатационные характеристики серого чугуна. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2015, Т. 58, № 8, с. 561-566.
9. Крушенко Г.Г., Воеводина М.А. Влияние модифицирования магнием и нанопорошком нитрида бора на обрабатываемость резанием чугуна с шаровидным графитом. Нанотехника, 2012, № 3(31), с. 26-29
10. Розенберг, Б.А., Сурков Н.Ф., Рехвиашвили С.Ш. О влиянии кривизны поверхности неорганических наночастиц на их формирование в растворах, содержащих хорошо адсорбирующиеся органические соединения. Российские нанотехнологии, 2008, Т. 3, № 7-8, с. 84-87.
11. Мансуров Р.Р., Сафронов А.П., Лакиза Н.В.. Энтропийная природа адсорбции додецилбензосульфата натрия на наночастицах оксидов алюминия и железа в водной среде. Журнал физической химии, 2016, Т. 90, № 6, с. 890–895.
12. Kim J.-K., Jung J.Y., Kang Y.T. Absorption performance enhancement by nano-particles and chemical surfactants in binary nanofluids. International Journal of Refrigeration, 2007, V.30, p. 50-57.
13. Ланин С.Н., Банных А.А., Виноградов А.Е., Ковалева Н.В., Ланина К.С., Николаев С.А. Адсорбционные свойства оксида алюминия, модифицированного наночастицами палладия, золота и оксида церия. Журнал физической химии, 2016, Т.90, № 7, с. 1047–1053.



14. Mahdavi S., Jalali M., Afkhami A. Removal of heavy metals from aqueous solutions using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ , and  $\text{CuO}$  nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, №8, P. 1-18
15. Остроушко А.А., Адамова Л.В., Русских О.В., Кузнецов М.В., Ковеза Е.В. Влияние наноразмерных частиц серебра на сорбционные свойства  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3-y}$ . *Журнал физической химии*, 2018, Т. 92, № 3, с. 423–428.
16. Анучкин. С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В., Серов Г.В. Взаимодействие наноразмерных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiN}$  с ПАВ в расплаве на основе никеля. *Физика и химия обработки материалов*, 2009, №6, с. 78-85.
17. Nogi K., Chung W.B., McLean A., Miller W.A. Surface tension of liquid Fe-(Cu, Sn, Cr) and Ni-(Cu, Sn) binary alloys. *Materials Transactions JIM*, 1991, V.32, № 2, p. 164-168.
18. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. М.: «Металлургия», 1981. 208 с.
19. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. Физикохимия металлических модельных расплавов никеля и железа, содержащих ПАВ и экзогенные тугоплавкие наночастицы. *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 75 лет, Сб. научных трудов*, М.: Интерконтакт Наука, 2013, с. 73-94
20. Минаев Ю.А., Алымов М.И. Термодинамика экзогенных наночастиц в расплавах металлов. *Журнал физической химии*, 2012, Т.86, № 7, с. 1233–1237
21. Хорошавин Л.Б. Шпинелидные наноогнеупоры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 600 с.
22. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. М.: Металлургия, 1985, 344 с.
23. 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.
24. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова думка, 1972, 196 с.
25. Fukami N., Wakamatsu R., Shinozaki N., Wasai K. Wettability between Porous  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Substrates and Molten Iron. *Materials Transactions*, 2009, V.50, № 11, p. 2552-2556.
26. Минаев Ю.А. Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургия, 1984. 152 с.
27. Okamoto H. Nickel-Tin. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2008, V.29, № 3, p. 297-298.
28. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1997, Т.2, 1024 с.
29. Predel V. Fe-Sb (Iron - Antimony). *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry*, 2013, V.12C, p. 67–69.
30. Иориш В.С., Белов. Г.В., Юнгман В.С. Программный комплекс ИВТАНТЕРМО для Windows и его использование в прикладном термодинамическом анализе. М.: Объединенный институт высоких температур РАН, 1998. 56 с.
31. *Steelmaking Data Sourcebook: handbook*. – N.Y. – Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988. 325 p.
32. Цветков Ю.В., Самохин А.В. Плазменная нанопорошковая металлургия. Автоматическая сварка, 2008, №11, с.171-175.

33. Анучкин С.Н., Гвоздков И.А., Самохин А.В., Серов Г.В., Бурцев В.Т. Свойства композиционного наноматериала  $Al_2O_3/Ni$ , полученного методом механохимии. Физика и химия обработки материалов, 2011, №2, с.71-78.
34. Глебовский В.Г., Бурцев В.Т. Плавка металлов и сплавов во взвешенном состоянии. М.: Металлургия, 1974. 176 с.
35. Krylov A.S., Vvedensky A.V., Katsnelson A.M., Tugovikov A.F. Software package for determination of surface tension of liquid metals. Journal of Non-Crystalline Solids, 1993, T. 845, p. 156–158.
36. Найдич Ю.В., Еременко В.И. Метод «большой капли» для определения поверхностного натяжения и плотности расплавленных металлов при высоких температурах. Физика металлов и металловедение, 1961, Т. 11, № 6, с. 883–888.
37. Nakashima K., Takihira K., Mori K., Shinozaki N. Wettability of  $Al_2O_3$  substrate by liquid iron: effects of oxygen in liquid iron and purity of  $Al_2O_3$  substrate. Materials transactions – JIM, 1992, V. 33, №10, p. 918-926.
38. Keene B.J. Review of data for the surface tension of iron and its binary alloys. International Materials Reviews, 1988, V.33, №1, p. 1–37.
39. Басин А.С. Плотность и структура жидкого железа от плавления до критической точки. 1. Экспериментальные данные о плотности. Расплавы, 1995, № 6, с. 12-22.
40. Жуков А.А., Маслова И.Л. Плотность и поверхностное натяжение расплавов Fe-Sn. Металлы, 1981, №3, с. 36-37.
41. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 432 с.
42. Smallman R.E., Ngan A.H.W. Metallurgy and Advanced Materials. Burlington: Elsevier. 2007. 650 p.
43. Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В., Клименков Е.А., Базин Ю.А., Коваленко Л.В., Михайлов В.Б., Распопов Г.А. Жидкая сталь. М. Металлургия. 1984. с.208