

УДК 669.046.516

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДНЫХ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ С ОЛОВОМ В РАСПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА¹

©2024 г. С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: AnuchkinSN@yandex.ru

Поступила в редакцию 24 апреля 2023 г.

После доработки 15 ноября 2023 г. принята к публикации 12 декабря 2023 г.

Исследовали процессы гетерофазного взаимодействия экзогенных наночастиц тугоплавких фаз ZrO_2 и HfO_2 с расплавами железа и кобальта, содержащими примесь цветного металла — олово. Отмечено, что введение наночастиц ZrO_2 и HfO_2 в модельные сплавы Fe-Sn и Co-Sn привело к уменьшению содержания олова до 27 отн.% в зависимости от длительности выдержки расплава после ввода наночастиц. Кроме того, на степень удаления олова значительное влияние оказывают состав расплава, а также природа и размер наночастиц.

Ключевые слова: экзогенные тугоплавкие наночастицы; оксид циркония; оксид гафния; примеси цветных металлов; олово; сплавы Fe-Sn, Co-Sn; рафинирование.

Для развития техники требуется повышение качества продукции металлургического комплекса. Все большее количество деталей и конструкций должны отвечать более высоким эксплуатационным свойствам изделий, а также особым требованиям по чистоте металлов. Поэтому с каждым годом все больше возрастает интерес технологов к новым нетрадиционным способам улучшения их свойств и достижениям более высоких показателей качества изделий. В частности, среди способов улучшения металла можно отметить нетрадиционные, основанные на использовании нанопорошков, например экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) как реагентов для рафинирования расплавов от вредных примесей, так и присадок для инокулирования в процессах кристаллизации металла.

В настоящее время в металлургии ультрадисперсные или наноразмерные порошки используются в основном либо как модификаторы, влияющие на кристаллизацию расплава, либо в виде оксидных частиц как эффективные добавки при изготовлении дис-

персно-упрочненных оксидами (ДУО) сталей (для совершенствования сталей для реакторов на быстрых нейтронах). Известно большое количество публикаций, посвященных взаимодействию ультрадисперсных порошков со сплавами на основе железа. Ранее мы указывали на них в своих работах [1—4], поэтому далее отметим результаты последних лет по улучшению свойств сталей и чугунов с использованием наноразмерных порошков. В работах [5—8] исследовали модифицирование высокопрочных чугунов [5—7] и инструментальной стали H13 [8] наноразмерными частицами $TiC+TiB_2$. Во всех случаях НЧТФ вводили в виде лигатуры $Al-(TiC+TiB_2)$, приготовленной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Лигатуру Al -НЧТФ с соотношением 7:3 вводили в чугун в разливочном ковше при 1530—1550 °С или в сталь при 1600 °С в количестве 0,01—0,02 мас.% НЧТФ. После модифицирования отмечено увеличение твердости чугуна на 1,7 и 7,5% и ударной вязкости на 50 и 42% соответственно до и после нормализации [5]. Предел текучести, предел прочности при растяжении и относительное удлинение улучшились соответственно на 10, 6 и 26% при температуре 20 °С и на

¹Работа выполнена по государственному заданию №075-01176-23-00.

12, 7 и 22% при температуре 150 °С [6]. Кроме того, для модифицированного чугуна потеря объема при износе была снижена на 18% [6]. Ударная вязкость чугуна улучшилась на 50, 36 и 28% соответственно при температурах 20, 0 и –20 °С [7]. При анализе модифицированной стали Н13 [8] выявлена по сравнению с исходным состоянием более однородная и мелкая микроструктура с более высокими механическими свойствами и износостойкостью. Значения предела текучести, максимального предела прочности, разрушающей деформации, равномерного относительного удлинения, ударной вязкости без надреза и с надрезом увеличились по сравнению с немодифицированной сталью соответственно на 12, 8, 14, 64, 35 и 34% [8]. В работе [9] исследовали влияние добавок НЧТФ Y_2O_3 на структуру сталей, полученных с помощью лазерной порошковой наплавки. В качестве исходной добавки использовали порошок Y_2O_3 с размером частиц 30–100 нм и микроразмерные порошки стали 17Cr2NiSi. Полученные смеси порошков с содержанием наночастиц от 0,25 до 1 мас.% были обработаны в планетарной мельнице с последующим получением изделий методами аддитивной технологии. В образцах с добавлением НЧТФ наблюдали уменьшение остаточной пористости. Модифицированные материалы продемонстрировали одинаковые значения микротвердости и свойств при растяжении, а формуемость улучшилась на 16% без дополнительной термической обработки [9]. В работе [10] исследовали модифицирование стали 20MnCr разными НЧТФ: SiC размером 50 ± 5 нм и TiCN размером 40 ± 5 нм. При плавке стали в индукционной печи НЧТФ вводили в количестве 0,5% массы расплава в алюминиевой фольге. Для модифицированных образцов отмечено измельчение зерна, а также увеличение механической прочности и пластичности.

Таким образом, обзор научно-технической литературы подтверждает актуальность использования НЧТФ для модифицирования расплавов на основе железа. В то же время важно указать на достаточно незначительную информацию по модифицированию расплавов на основе кобальта с использованием НЧТФ, хотя кобальтовые сплавы находят широкое применение в авиации, машино- и ракетостроении, атомной и электротехнической промышленности [11–13]. Кобальтовые

сплавы в деформируемом и литом состояниях широко используются при изготовлении различных деталей, магнитов, а также в аддитивной технологии [13, 14]. Поэтому рассмотрение новых, более эффективных и универсальных способов улучшения свойств сплавов на основе железа и кобальта, в том числе и с применением НЧТФ, является актуальным.

Механизм взаимодействия НЧТФ с ПАВ (поверхностно-активные вещества) в расплавах и вопросы перераспределения НЧТФ в металле в зависимости от длительности выдержки изучены недостаточно полно. Однако весьма обширна литература, посвященная взаимодействию НЧТФ с ПАВ в водных и органических растворах [15–18]. Например, в работе [15] исследовали адсорбцию анионного ПАВ додецилбензосульфоната натрия из водного раствора на гидрофильной поверхности наночастиц оксидов алюминия и железа. При этом показано, что наиболее вероятен многостадийный механизм сорбции: адсорбция молекул ПАВ по всей длине на начальной стадии процесса и самоассоциация ПАВ с образованием полумицеллярных агрегатов на последующих стадиях. При проведении численного моделирования процесса зарождения и роста наночастиц в присутствии ПАВ в работе [16] показано, что молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности наночастиц и замедляют их рост в пересыщенном растворе. Далее, при увеличении концентрации ПАВ уменьшается средний размер частиц, увеличивается их число и сокращается ширина распределения.

На основании анализа результатов российских и зарубежных исследователей нами предложена [19] 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 (лиофильная или лиофобная) происходят перераспределение ПАВ и их адсорбция на поверхности наночастиц. В результате образуются ансамбли $Me+(НЧТФ-ПАВ)$. Благодаря градиенту ПАВ развиваются процессы: перемещения ансамблей в расплаве, их воз-

возможного объединения или деградации и дальнейшего удаления под влиянием сил адсорбционной природы на границы раздела фаз Ме-керамика/газ, т.е. реализуется рафинирование металла от вредных ПАВ. На оставшихся ансамблях будут происходить процессы адсорбции-десорбции ПАВ и они будут влиять на процесс кристаллизации.

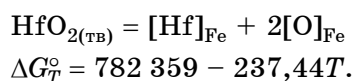
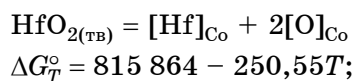
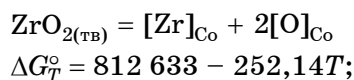
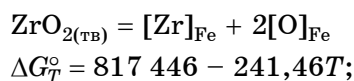
Одним из основных источников примесей цветных металлов (ПЦМ) является шихта плавильных агрегатов. Удаление содержащихся в ней значительных количеств ПЦМ в процессе рафинирования металла — сложные физико-химическая и техническая проблемы [20]. Эффективные и экономически оправданные способы рафинирования расплавов на основе железа от ПЦМ разрабатываются, однако существующие подходы требуют нестандартного решения. Для сплавов кобальта существуют аналогичные проблемы, так как ПЦМ — вредные трудноудаляемые примеси, снижающие служебные свойства изделий. Если учесть, что ПЦМ, как правило, обладают поверхностно-активными свойствами в расплавах железа и кобальта [21, 22], то это определяет использование данных свойств для рафинирования расплавов от ПЦМ. Одно из перспективных направлений рафинирования основано на использовании экзогенных НЧТФ как реагентов для очищения расплавов от ПЦМ по адсорбционному механизму.

Ранее исследовали возможность удаления ПЦМ (Sn) при его содержании ~0,05 мас.% из расплавов железа, кобальта и никеля [1—4] и получили, что введение в расплав НЧТФ Al_2O_3 ($d_{\text{ср}} = 41$ нм) и ZrO_2 (55 и 83 нм) привело к снижению содержания олова в системах $\text{Fe-Sn-Al}_2\text{O}_3$ [3], $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$ [1], Fe-Cr-Sn-ZrO_2 [4] и Ni-Sn-ZrO_2 [2] соответственно до 23, 31, 14 и 19 отн.% в зависимости от условий эксперимента. При этом отмечается, что с учетом термодинамического анализа процессов удаления ПЦМ и опытов без ввода НЧТФ удаление олова происходит в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ-ПЦМ с образованием ансамблей $\text{Fe/Co/Ni}+(\text{НЧТФ-Sn})$ и удалением их из системы.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований по изучению взаимодействия НЧТФ с модельными расплавами триады железа и целью ее является исследование гетерофазного взаимодействия оксидных НЧТФ ZrO_2 и HfO_2 с ПАВ-ПЦМ

(Sn) в модельных системах на основе железа и кобальта и изучение кинетики этого взаимодействия при длительных изотермических выдержках.

Термодинамический анализ. Выбор НЧТФ провели на основании существующих термодинамических, кинетических, межфазных и других свойств взаимодействия оксидных наночастиц с расплавами железа и кобальта. В работе использованы частицы ZrO_2 и HfO_2 , выбор которых объясняется необходимостью, во-первых, в новых знаниях о поведении оксидов металлов IV группы Периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева при взаимодействии с жидким металлом и его примесями, а во-вторых, в расширении области использования указанных оксидов в практических целях, например, при получении ДУО сталей, материала ячеек для измерения ЭДС и т.д. Для выбранных частиц рассчитали стандартную энергию Гиббса реакции диссоциации в расплавах железа и кобальта. Суммарную реакцию диссоциации оксидов [23, 24] представили в следующем виде:



Результаты расчета для 1873 К представлены в таблице наряду с проанализированными литературными данными работ по смачиваемости оксидов расплавами железа и кобальта. Из приведенных данных следует, что в расплавах железа и кобальта оксиды термодинамически стабильны и они лиофобны по отношению к расплавам. Однако отметим ограниченность этого анализа, так как, во-первых, он не учитывает влияние размерного фактора НЧТФ из-за отсутствия соответствующих данных, а смачиваемость наноразмерных оксидных частиц жидкими металлами неизвестна. Во-вторых, не учитывается процесс самопроизвольного протекания агрегации (самосборки) НЧТФ, наиболее вероятным механизмом которого являются механизм ортокINETической агрегации, со-

**Значения энергии Гиббса реакций диссоциации ZrO_2 и HfO_2
и их смачиваемость θ расплавами железа и кобальта**

Система	Реакция	$T_{пл}$ (фазы), К	ΔG_{1873}° , Дж/моль	$\ln K_p$	θ , град. (t , °С)
Fe	$ZrO_2 = [Zr]_{Fe} + 2[O]_{Fe}$	2988	365 191	-23,46	111 (1550) [25]
	$HfO_2 = [Hf]_{Fe} + 2[O]_{Fe}$	3053	337 634	-21,69	92 (1580) [26]
Co	$ZrO_2 = [Zr]_{Co} + 2[O]_{Co}$	2988	340 375	-21,87	105 (1500) [27]
	$HfO_2 = [Hf]_{Co} + 2[O]_{Co}$	3053	346 584	-22,27	116 (1500) [26]

вмещенной с диффузиофорезом [28, 29]. В-третьих, не было рассмотрено влияние кристаллографических параметров на процесс адсорбции/десорбции ПАВ на НЧТФ, что в настоящее время неизвестно.

Для изучения вероятности испарения олова из расплавов железа и кобальта ранее [1, 3] были рассчитаны значения парциальных давлений газовых компонентов над расплавами. По уравнениям зависимостей констант равновесия реакций от температуры определили, что для системы Fe-Sn парциальное давление p_{Sn} при 1873 К равно $8,76 \cdot 10^{-2}$ Па [3]. Для системы Co-Sn значения p_{Sn} и p_{SnO} при 1873 К равны $1,23 \cdot 10^{-2}$ и $1,26 \cdot 10^{-2}$ Па соответственно [1]. Таким образом, термодинамический анализ парциальных давлений над расплавами Fe-Sn и Co-Sn показал малую вероятность удаления олова в газовую фазу в условиях эксперимента, поэтому испарение олова из расплава не может оказать существенного влияния на снижение его концентрации.

Материалы и методика исследования. Наночастицы ZrO_2 и HfO_2 получали плазменно-химическим методом [19] и исследовали их свойства. Удельную поверхность анализировали методом БЭТ на анализаторе Micrometrics TriStar 3000 и она была равна $12,7 \text{ м}^2/\text{г}$ для ZrO_2 и $10,2 \text{ м}^2/\text{г}$ для HfO_2 . Средний размер частиц d_{cp} (БЭТ) составил 83 нм для ZrO_2 и 61 нм для HfO_2 . Рентгенофазовый анализ (Rigaku Ultima 4) НЧТФ ZrO_2 показал наличие 80% ZrO_2 (бадделеит) и 20% $ZrO_{1,88}$, а фазовый состав HfO_2 характеризовался наличием одной фазы с моноклинной решеткой. Для введения НЧТФ в модельные расплавы Fe-Sn и Co-Sn использовали методику приготовления композиционного материала [19], содержащего микро-размерные частицы Fe/Co с внедренными в них НЧТФ. В качестве исходного материала использовали порошок железа (марка ОСЧ 6-2) или кобальта (марка ПК-1У). При-

готовление композиционного материала $Me(97,5 \text{ мас.}\%) + \text{НЧТФ}(2,5 \text{ мас.}\%)$ осуществляли в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 в среде аргона в течение 1 ч. Смесь порошков подвергли одноосному прессованию и брикет дегазировали в вакуумной печи сопротивления при 0,1 Па и 300 °С в течение 4 ч и хранили в вакууме при 25 °С.

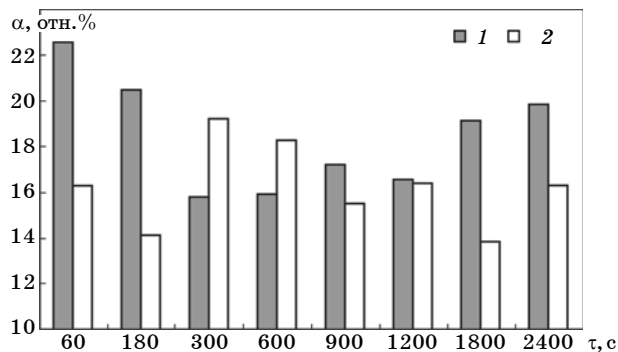
Модельные сплавы Fe-Sn и Co-Sn плавляли в вакуумной печи сопротивления при $p_{He+H_2} = 0,1 \text{ МПа}$ с вводом в расплав железа или кобальта добавок олова (марка ОВЧ-000), 20-мин изотермической выдержкой и кристаллизацией металла в тигле. Содержание олова определяли на атомно-эмиссионном спектро스코пе с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) Agilent 725-OES в АО «ВНИИПромтехнологии». В сплаве Fe-Sn оно составило 0,056 мас.%, а в сплаве Co-Sn — 0,055 мас.%. Анализ кислорода проводили методом восстановительного плавления на анализаторе фирмы LECO модели ТС 436. В слитках Fe-Sn и Co-Sn его содержание составило соответственно 0,0049 и 0,0014 мас.%.

Эксперименты по изучению гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПЦМ (Sn) проводили в вакуумной индукционной печи (ВИП) [30]. Опыты проводили в среде гелия с содержанием 10% H_2 при давлении 0,2 МПа. Нагрев и плавление металла контролировали оптическим пирометром ЭОП-66 с обработкой данных ПО «Экохром». Ввод брикета, содержащего НЧТФ ZrO_2 или HfO_2 , осуществляли без нарушения герметичности печи с последующей изотермической выдержкой от 60 до 2400 с в зависимости от опыта. Средняя температура эксперимента составила 1580 °С. Содержание олова после опытов, как и ранее, определяли на спектроскопе АЭС-ИСП.

Результаты опытов и их обсуждение. Всего было проведено пять серий плавок с пятью системами, мас.% : Fe-Sn(0,056%), Co-Sn(0,055%), Fe-Sn(0,056%)- ZrO_2 ($d_{cp} = 83 \text{ нм}$),

Co-Sn(0,055%)-ZrO₂ (83 нм) и Co-Sn(0,055%)-HfO₂ (61 нм). Обсуждение экспериментальных данных провели как по результатам химического анализа (АЭС-ИСП) с учетом разброса данных и степени удаления олова $\alpha = ([\text{Sn}]_{\text{исх}} - [\text{Sn}]_{\text{кон}}) / [\text{Sn}]_{\text{исх}}$, отн.%, так и после математической обработки методом наименьших квадратов в виде зависимостей $[\text{Sn}, \text{мас.}\%] = f(\tau, c)$.

Гетерофазное взаимодействие ZrO₂ с оловом в расплавах Fe-Sn и Co-Sn. Изучали влияние состава расплава на адсорбционное взаимодействие НЧТФ ZrO₂ с примесными содержаниями олова (~0,05 мас.%). Анализ результатов показал, что, во-первых, введение НЧТФ ZrO₂ при изотермической выдержке 60—2400 с привело к снижению содержания олова и значения α составили в системе Fe-Sn-ZrO₂ (83 нм) от 16 до 25 отн.%, а в системе Co-Sn-ZrO₂ (83 нм) от 14 до 24 отн.%. Во-вторых, уменьшение содержания олова в опытах без ввода НЧТФ после 1200 и 2400 с выдержки в условиях опыта составило для системы Fe-Sn 2,3 и 5,9 отн.%, а для системы Co-Sn 3,8 и 7,4 отн.% соответственно. Таким образом, с учетом данных термодинамического анализа процессов удаления олова и опытов без введения НЧТФ можно заключить, что удаление олова происходило в результате его гетерофазного взаимодействия с НЧТФ ZrO₂ с образованием ансамблей Fe/Co+(ZrO₂-Sn) и удалением их на границу раздела фаз Ме-керамика/газ. Принимая во внимание, что зависимость испарения олова от длительности изотермической выдержки имеет линейный характер, определили степень удаления примеси в результате гетерофазного взаимодействия с НЧТФ ZrO₂, а результаты представили на фиг. 1. Из приведенных результатов следует, что происходит разнонаправленное влияние длительности выдержки на степень удаления олова в системах Fe-Sn и Co-Sn: при низких и высоких значениях τ наиболее интенсивно происходит удаление олова в системе Fe-Sn, а при длительности выдержки 300—1200 с значения α в системе Fe-Sn либо ниже, либо сравнимы со значениями в системе Co-Sn. При этом в обеих системах при выдержках 300—2400 с не наблюдается существенного изменения степени удаления олова (см. фиг. 1): с увеличением длительности выдержки в системе Fe-Sn наблюдается незначительное возрастание значений сте-

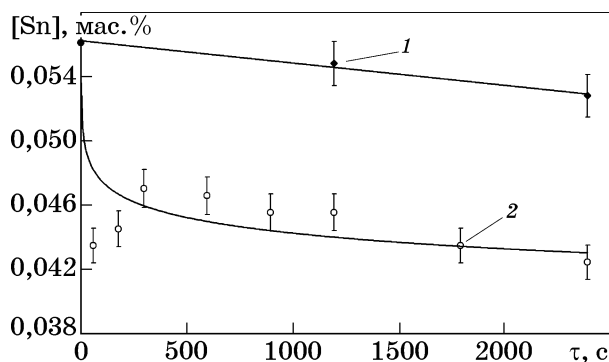


Фиг. 1. Изменение степени удаления α олова в зависимости от длительности выдержки в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ ZrO₂ с ПЦМ (Sn) в системах Fe-Sn-ZrO₂ (1) и Co-Sn-ZrO₂ (2)

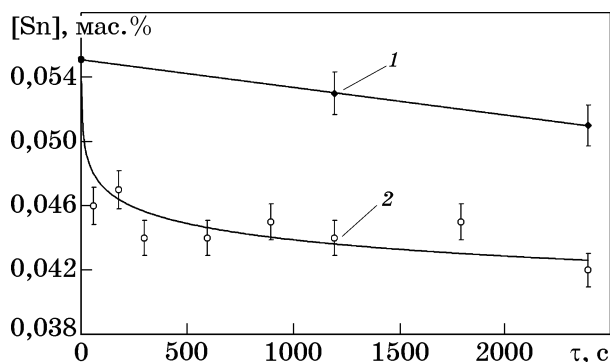
пени удаления ($\Delta\alpha = 4\%$), а в системе Co-Sn, наоборот, — незначительное уменьшение степени удаления олова ($\Delta\alpha = 2,9\%$). Все это указывает на изменение процессов удаления компонентов из расплава при длительных выдержках, что может быть связано с достижением локального равновесия, а также с изменением строения металлических расплавов Fe-Sn [31] и Co-Sn [32] и влиянием изменения кластерного строения [33] на структуру ансамблей.

Для достоверного описания полученных значений экспериментальные результаты обработали методом наименьших квадратов в виде логарифмических зависимостей, которые представлены на фиг. 2 и 3. Функции имеют вид: $[\text{Sn}, \text{мас.}\%] = f(\tau, c)$. Для системы Fe-Sn-ZrO₂ получено: $[\text{Sn}] = 0,0540 - 0,0014 \ln \tau$, $R^2 = 0,71$, а для системы Co-Sn-ZrO₂: $[\text{Sn}] = 0,0540 - 0,0015 \ln \tau$, $R^2 = 0,87$. Выбор логарифмической зависимости обусловлен максимальным значением коэффициента R^2 . Анализ хода кривых на фиг. 2 и 3 указывает на двустадийный процесс удаления ансамблей из расплава. На первой стадии интенсивно идут процессы перераспределения ансамблей в расплаве, их удаления на границы раздела фаз, взаимодействия с огнеупорным материалом и возможен обратный переход ансамблей в расплав. На второй стадии в обеих системах не происходит существенного изменения содержания ПЦМ в результате гетерофазного взаимодействия, что может быть связано с достижением локального равновесия распределения ансамблей в объеме металла и на границе раздела фаз, с изменением кластерного строения и структуры металла под влиянием НЧТФ.

Для оцифровки результатов предложен смешанный механизм удаления олова по



Фиг. 2. Зависимость содержания олова от длительности изотермической выдержки в системах: 1 — Fe-Sn; 2 — Fe-Sn-ZrO₂ (83 нм)



Фиг. 3. Зависимость содержания олова от длительности изотермической выдержки в системах: 1 — Co-Sn; 2 — Co-Sn-ZrO₂ (83 нм)

аналогии с процессом десорбции газа из металлического расплава, перемещением олова через непромешиваемый пограничный слой расплава на границе металл/керамика и далее сорбция—десорбция на границе фаз. В связи с этим рассмотрели массоперенос ансамблей в расплаве с учетом теории пограничного слоя с использованием закона Фика [34]. Уравнение можно представить в виде:

$$\lg\{(c_{\max} - c_{\tau})/(c_{\max} - c_p)\} = -(DF/2,3V\delta)\tau,$$

где F — поверхность взаимодействия металл-газ/огнеупор, м²; D — коэффициент диффузии элемента, м²/с; δ — толщина пограничного слоя, м; V — объем расплава, м³; $c_{\max}$, c_{τ} , c_p — максимальное, текущее и равновесные значения концентрации элемента в расплаве. Выражение $(DF/2,3V\delta)$ можно представить как условный коэффициент массопереноса θ_y . Исходя из логарифмических зависимостей, предположили, что равновесие распределения ансамблей достигается при длительности выдержки 600 с (см. фиг. 2 и 3). Таким образом, условный коэффициент массопереноса θ_y равен $1,26 \cdot 10^{-3}$ для Fe-Sn-ZrO₂ и $1,15 \cdot 10^{-3}$ для Co-Sn-ZrO₂. Если рассматривать большие длительности выдержки (600—2400 с), то значения θ_y равны $2,56 \cdot 10^{-6}$ для Fe-Sn-ZrO₂ и $2,07 \cdot 10^{-6}$ для Co-Sn-ZrO₂. С учетом сделанных допущений можно заключить, что, во-первых, наиболее интенсивно идут процессы удаления ансамблей в первые несколько минут опыта. Во-вторых, в расплавах Fe-Sn и Co-Sn не наблюдается существенного различия значений θ_y , что указывает на идентичность процессов рафинирования изученных систем.

Сравнили полученные результаты гетерофазного взаимодействия с эксперименталь-

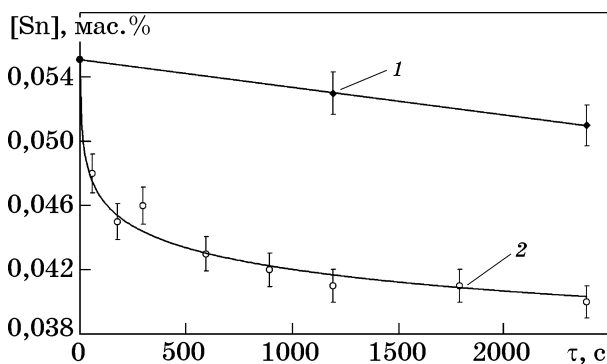
ными данными по удалению олова из расплавов Ni-Sn(0,046 мас.%) [2] и Fe-Cr(12 мас.%) -Sn(0,032 мас.%) [4], где результаты получены по описанной выше методике и с использованием аналогичных НЧТФ (ZrO₂). Значения степени удаления α по результатам химического анализа при длительности выдержки 600 и 1200 с в системе Ni-Sn-ZrO₂ составили соответственно 15,9 и 16,8 отн.%, а в системе Fe-Cr-Sn-ZrO₂ — 9,3 и 10,4 отн.%. При сравнении с системами Fe-Sn-ZrO₂ и Co-Sn-ZrO₂ (см. фиг. 1) видно, что в двойных системах триады железа не наблюдается существенного изменения степени удаления олова в результате гетерофазного взаимодействия с ним НЧТФ ZrO₂, но добавление хрома в расплав Fe-Sn приводит к существенному уменьшению значений α . Если рассмотреть строение жидких металлов с учетом квазихимической теории, то металлический расплав состоит из пространственных областей — кластеров [33]. Можно предположить, что, во-первых, присутствие хрома в расплаве приводит к изменению строения кластеров и уменьшению перераспределения олова на границе раздела фаз НЧТФ/расплав. Во-вторых, возможно образование оксидной пленки и ее влияние на гетерофазное взаимодействие и образование ансамблей. При этом анализ поверхностного натяжения систем Fe-Sn(0,0561 мас.%) и Fe-Cr(12 мас.%) -Sn(0,032 мас.%) в работах [3, 4] показал, что в обеих системах олово проявляет поверхностно-активные свойства и понижает поверхностное натяжение.

Гетерофазное взаимодействие оксидных наночастиц с оловом в системах Co-Sn. Исследовали влияние природы и размера НЧТФ на их адсорбционное взаимодействие

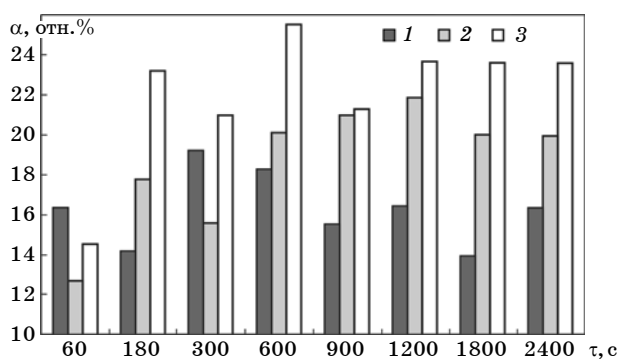
с оловом в расплавах Co-Sn. На фиг. 4 представлены экспериментальные результаты для системы Co-Sn(0,055%)-HfO₂ (61 нм), которые после обработки методом наименьших квадратов имеют вид $[Sn] = 0,0555 - 0,0019 \ln \tau$, с $R^2 = 0,97$. На фиг. 5, как и ранее, представлены значения α гетерофазного взаимодействия НЧТФ HfO₂ и ZrO₂ с оловом по результатам химического анализа. Также на фиг. 5 представлены данные для системы Co-Sn-Al₂O₃ [1], полученные по описанной выше методике и с использованием НЧТФ Al₂O₃ (41 нм).

Анализ результатов показал, что, во-первых, в системе Co-Sn-HfO₂ (61 нм) при изотермической выдержке в течение 60—2400 с наблюдается снижение содержания олова на 14—27 отн.%, а с учетом испарения олова значения α в результате гетерофазного взаимодействия с НЧТФ HfO₂ составили до 22 отн.% (см. фиг. 5). Во-вторых, как и ранее, ход кривых указывает на двустадийный процесс удаления ансамблей из расплава. В-третьих, сравнение результатов, полученных на основе как химического анализа (см. фиг. 5), так и логарифмических зависимостей (см. фиг. 3 и 4, зависимость для Co-Sn-Al₂O₃ по данным [1]: $[Sn] = 0,0550 - 0,0022 \ln \tau$), показывает, что более высокие значения степени удаления олова наблюдаются после ввода НЧТФ Al₂O₃, а наименьшие — после ввода НЧТФ ZrO₂. Это может быть связано как с разным влиянием кластерного строения и природой НЧТФ, так и с влиянием размера наночастиц. Влияние размера НЧТФ на степень удаления ПАВ ранее было показано в работе [35].

Резюмируем, что в лабораторных условиях доказано удаление олова из модельных сплавов Fe-Sn и Co-Sn. Отмечено, что на степень удаления олова значительное влияние оказывают длительность взаимодействия НЧТФ с ПАВ-ПЦМ и содержание легирующих компонентов в сплаве, а также природа НЧТФ. Удаление ПЦМ (Sn) происходит при двустадийном процессе удаления ансамблей Fe/Co+(НЧТФ-Sn) из расплава на границу фаз Ме/(керамика, шлак, газ) при взаимодействии с огнеупорным материалом тигля и возможным обратным переходом ансамблей в расплав. Представленные данные получены впервые и могут быть использованы в дальнейшем для исследования взаимодействия НЧТФ с вредными примесями ПАВ в кобальтовых сплавах.



Фиг. 4. Зависимость содержания олова от длительности изотермической выдержки в системах: 1 — Co-Sn; 2 — Co-Sn-HfO₂ (61 нм)



Фиг. 5. Изменение степени удаления α олова в зависимости от длительности выдержки в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с оловом в системах Co-Sn-ZrO₂ (1), Co-Sn-HfO₂ (2) и Co-Sn-Al₂O₃ (3) [1]

Выводы. 1. Впервые изучили гетерофазное взаимодействие наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) ZrO₂ ($d_{cp} = 83$ нм) и HfO₂ (61 нм) с оловом как примесью цветного металла (ПЦМ) в расплавах Fe-Sn и Co-Sn при $P_{He+10\%H_2} = 0,2$ МПа. Экспериментально подтвердили высказанную ранее гипотезу об адсорбционном механизме взаимодействия НЧТФ с ПЦМ, проявляющих поверхностно-активные свойства в расплавах железа и кобальта.

2. Исследовали кинетику рафинирования модельных сплавов Fe-Sn (0,056 мас.%) и Co-Sn (0,055 мас.%) и показали, что значения степени удаления олова составили в системах Fe-Sn-ZrO₂ до 25 отн.%, Co-Sn-ZrO₂ до 24 отн.% и Co-Sn-HfO₂ до 27 отн.% в зависимости от длительности изотермической выдержки от 60 до 2400 с. Показали, что удаление олова происходило при двустадийном процессе удаления ансамблей Fe/Co+(НЧТФ-Sn) из расплава на границу фаз Ме/(керамика, шлак, газ) при взаимодействии с огне-

упорным материалом тигля и возможным обратном переходе ансамблей в расплав.

3. Показали, что на степень удаления олова значительное влияние оказывают состав расплава, а также природа и размер НЧТФ. С учетом квазихимической теории металлических расплавов связали это с влиянием легирующих элементов на изменение кластерного строения расплава и перераспределения ансамблей в нем.

4. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейшем для исследования взаимодействия НЧТФ с вредными примесями ПАВ-ПЦМ в кобальтовых жаропрочных и специальных сплавах, для изучения процессов рафинирования данных сплавов от вредных примесей.

Авторы благодарят А.А. Ракитина за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анучкин, С.Н. Исследование взаимодействия экзогенных нанопаз оксида алюминия с оловом и сурьмой в расплавах кобальта. I. Гетерофазное взаимодействие / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // *Металлы*. 2022. №5. С.68—75. — (Anuchkin, S.N. Interaction of exogenous aluminum oxide nanophases with tin and antimony in cobalt melts. I. Heterophase interaction / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, A.V. Samokhin // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022. №9. P.1043—1049.)
2. Анучкин, С.Н. Исследование взаимодействия экзогенных нанопаз оксида циркония с серой и оловом в расплавах никеля / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // *Металлы*. 2016. №6. С.44—51. — (Anuchkin, S.N. Interaction of exogenous zirconium oxide nanophases with sulfur and tin in nickel melts / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, A.V. Samokhin // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016. №11. P.1042—1048.)
3. Анучкин, С.Н. Взаимодействие экзогенных тугоплавких нанопаз с оловом, растворенным в жидком железе / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // *Металлы*. 2014. №5. С.20—27. — (Anuchkin, S.N. Interaction of exogenous refractory nanophases with tin dissolved in liquid iron / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, A.V. Samokhin // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014. №9. P.697—703.)
4. Анучкин, С.Н. Взаимодействие экзогенных тугоплавких оксидных наночастиц с оловом в расплавах Fe-Cr и их влияние на капиллярные свойства металла / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // *Металлы*. 2021. №1. С.62—71. — (Anuchkin, S.N. Interaction of exogenous refractory oxide nanoparticles with tin in Fe-Cr melts and their influence on the capillary properties of the metal / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, A.V. Samokhin // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. №1. P.53—61.)
5. Wang, B.X. Simultaneously enhanced hardness and toughness of normalized graphite ductile irons by TiC-TiB₂ nanoparticles / B.X. Wang, Y. Zhang, F. Qiu, M. Hu, W.W. Cui, Z.R. Hu, G.C. Barber // *Mater. Lett.* 2021. V.291. P.1—4. Art.129954.
6. Wang, B.X. Influences of dual-phased nanoparticles on microstructure, mechanical properties and wear resistance of vermicular graphite cast iron / B.X. Wang, F. Qiu, Y. Zhang, J. Yang, W.W. Cui, Y. Jin, G. Cai, Y. Yuan, S. Guo, H. Li, G.C. Barber // *Mater. Lett.* 2022. V.308(B). P.1—5. Art.131296.
7. Cui, W.W. Microstructural configuration and impact toughness of graphite ductile iron reinforced by trace amount of TiC-TiB₂ nanoparticles / W.W. Cui, B.X. Wang, F. Qiu, Y. Zhang, J. Yang, Z. Zhang, G.C. Barber, M. Hu // *J. Mater. Eng. Performance*. 2022. V.31(6). P.4575—4582.
8. Kou, S.Q. Enhancement of wear resistance on H13 tool and die steels by trace nanoparticles / S.Q. Kou, J.N. Dai, W.X. Wang, C.K. Zhang, S.Y. Wang, T.Y. Li, F. Chang // *Metals*. 2022. V.12(2). P.1—17. Art.348.
9. Liu, X. Laser metal deposited steel alloys with uniform microstructures and improved properties prepared by addition of small amounts of dispersed Y₂O₃ nanoparticles / X. Liu, Y. Sui, J. Li, Y. Li, X. Sun, C. Liu // *Mater. Sci. Eng. A*. 2021. V.806. P.1—13. Art.140827.
10. Callejo-Piedra, Lorena M. Mechanical improvement of hardening and tempering steel with the addition of SiC and TiCN nanoparticles in the steel melt / Lorena M. Callejo-Piedra, Inaki Perez-Bilbao // *Nanoparticles in the Steel Melt*. Dyna. 2022. V.97. №4. P.1—7. Art.10485.
11. Алексеев, А.В. Анализ катодов на кобальтовой и никелевой основах методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии / А.В. Алексеев, Г.В. Орлов, П.С. Петров // *Тр. ВИАМ*. 2021. №7(101). С.103—111.
12. Горбовец, М.А. Исследование характеристик прочности синтезированного сплава системы Co-Cr-Ni-W-Ta / М.А. Горбовец, С.А. Голынец, Д.И. Сухов, С.А. Монин // *Тр. ВИАМ*. 2022. №2(108). С.111—121.
13. Мазалов, П.Б. Жаропрочные сплавы на основе кобальта / П.Б. Мазалов, Д.И. Сухов, Е.А. Сулянова, И.С. Мазалов // *Авиац. матер. и технол.* 2021. №3(64). С.3—10.
14. Богачев, И.А. Исследование режимов синтеза поддерживающих структур деталей, получаемых методом селективного лазерного сплавления из металлопорошковой композиции сплава системы Co-Cr-Ni-W-Ta / И.А. Богачев, Д.И. Сухов, Н.А. Ходырев, С.Э. Куркин // *Тр. ВИАМ*. 2022. №1(107). С.3—13.
15. Мансуров, Р.Р. Энтропийная природа адсорбции додецилбензосульфата натрия на наночастицах оксидов алюминия и железа в водной среде / Р.Р. Мансуров, А.П. Сафронов, Н.В. Лакиза // *ЖФХ*. 2016. Т.90. №6. С.890—895.
16. Большагин, Е.Ю. Кинетика зарождения и роста наночастиц металлов в присутствии ПАВ / Е.Ю. Большагин, В.И. Ролдугин // *Коллоидный журнал*. 2012. Т.74. №6. С.680—686.
17. Шумакова, А.А. Изучение возможности адсорбции ионов тяжелых металлов на наночастицах / А.А. Шумакова // *Здоровье населения и среда обитания*. 2018. №11 (308). С.46—49.
18. Селютин, А.А. Синтез и характеристика нанорегулярных сорбентов на основе оксида циркония / А.А. Селютин, П.Д. Колоницкий, Н.Г. Суходолов, Е.В. Шрейнер, Н.В. Краснов, Е.П. Подольская // *Научное приборостроение*. 2013. Т.23. №1. С.115—122.

19. *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. — (*Anuchkin, S.N.* Interaction of refractory compound nanoparticles with a surfactant in a nickel melt. I. Heterophase interaction / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, A.V. Samokhin // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010. №11. P.1014—1020.)
20. *Гузенкова, А.С.* Производство стали, чистой от примесей цветных металлов / А.С. Гузенкова, С.С. Иванов, Г.А. Исаев, В.А. Кудрин. — М. : МГВМИ, 2008. 118 с.
21. *Ниженко, В.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов : справочник / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. — М. : Металлургия, 1981. 208 с.
22. *Еременко, В.Н.* Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов системы Co-Sn / В.Н. Еременко, Ю.В. Найдич, М.И. Василиу // В кн. : Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. — Киев : Изд-во АН УССР, 1963. С.119—124.
23. *Buzek, Z.* Fundamental thermodynamic data on metallurgical reactions and interactions of elements in system significant for metallurgical theory and practice / Z. Buzek. — Ostrava : Vyzkumny ustav hutnictvi zezeza, 1979. 110 p.
24. *Куликов, И.С.* Раскисление металлов / И.С. Куликов. — М. : Металлургия, 1975. 504 с.
25. *Найдич, Ю.В.* Контактные явления в металлических расплавах / Ю.В. Найдич. — Киев : Наук. думка, 1972. 196 с.
26. *Durov, A.V.* Wetting of hafnium dioxide by pure metals / A.V. Durov // *Powder Met. and Metal Ceramics*. 2011. V.50. №7—8. P.552—556.
27. *Durov, A.V.* Investigation of interaction of metal melts and zirconia / A.V. Durov, Y.V. Naidich, B.D. Kostyuk // *J. Mater. Sci*. 2005. V.40. P.2173—2178.
28. *Минаев, Ю.А.* Термодинамика экзогенных нанопаз в расплавах металлов / Ю.А. Минаев, М.И. Алымов // *ЖФХ*. 2012. Т.86. №7. С.1233—1237.
29. *Минаев, Ю.А.* Поверхностные явления в металлургических процессах / Ю.А. Минаев. — М. : Металлургия, 1984. 152 с.
30. *Глебовский, В.Г.* Плавка металлов и сплавов во взвешенном состоянии / В.Г. Глебовский, В.Т. Бурцев. — М. : Металлургия, 1974. 176 с.
31. *Зайцев, А.И.* Термодинамические характеристики испарения жидких сплавов железа с оловом / А.И. Зайцев, Н.Е. Зайцева, Е.Х. Шахпазов, Б.М. Могутнов // *ЖФХ*. 2002. Т.76. №12. С.2129—2136.
32. *Jiang, M.* A thermodynamic assessment of the Co-Sn system / M. Jiang, J. Sato, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochem*. 2004. V.28. №2. P.213—220.
33. *Баум, Б.А.* Жидкая сталь / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов, Е.А. Клименков, Ю.А. Базин, Л.В. Коваленко, В.Б. Михайлов, Г.А. Распопова. — М. : Металлургия, 1984. 208 с.
34. *Сидоров, В.В.* Исследование процессов обезуглероживания сложнолегированных расплавов никеля в вакууме / В.В. Сидоров, В.Т. Бурцев, В.Е. Ригин // В кн. : Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. — М. : ИКЦ «Академника», 2002. С.364—370.
35. *Анучкин, С.Н.* Влияние размерных факторов на гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц тугоплавких соединений с серой в модельном расплаве никеля / С.Н. Анучкин., В.Т. Бурцев, А.В. Самохин, И.А. Гвоздков // *Металлы*. 2012. №2. С.11—19. — (*Anuchkin, S.N.* Effect of the size factors on the heterophase interaction of exogenous refractory compound nanoparticles with sulfur in a model nickel melt / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, A.V. Samokhin, I.A. Gvozdkov // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012. №3. P.178—184.)