

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ  
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА**

Е.В. Николаев, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов

Научный руководитель: д.ф.-м.н. А.П. Суржиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: nikolaev0712@sibmail.com

**INVESTIGATION OF OXIDATION PROCESS OF MECHANICALLY ACTIVATED ULTRAFINE  
IRON POWDERS**

E.V. Nikolaev, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. P. Surzhikov

National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina ave., 634050, Tomsk, Russia

E-mail: nikolaev0712@sibmail.com

*The oxidation of mechanically activated ultrafine iron powders was studied using X-ray powder diffraction and thermogravimetric analyzes. The powders with average particles size of 100 nm were made by the electric explosion of wire, and were subjected to mechanical activation in planetary ball mill for 15 and 40 minutes. It was shown that a certain amount of FeO phase formed during mechanical activation of ultrafine iron powders. According to thermogravimetric analysis, a preliminary mechanical activation of the initial powders considerably changes the nature of the iron powders oxidation, leads to increasing of the temperature of oxidation onset and shifts the reaction to higher temperatures.*

**Введение.** Порошки железа широко используются в порошковой металлургии для получения катализаторов, магнитных жидкостей и др. С развитием нанотехнологий были разработаны различные методы производства металлических ультрадисперсных порошков, которые включают в себя метод, основанный на электрическом взрыве проводника [1]. Полученные таким образом нанопорошки железа отличаются от микропорошков своими характеристиками, прежде всего, имеют высокую реакционную способность. В ряде работ было показано [2-4] сильное влияние структуры и размера частиц на скорость окисления ультрадисперсных порошков железа, заключающееся в значительном понижении температуры начала окисления и увеличении скорости процесса окисления. Также было показано, что процесс окисления порошков железа имеет сложный механизм, окисление происходит через образование переходных продуктов и зависит от размера частиц, температуры, парциального давления кислорода в газовой фазе, а также от скорости нагрева порошка.

Известно, что механическая активация в высокоэнергетических шаровых мельницах является одним из способов приготовления порошковых материалов в высокодисперсном состоянии и с разупорядоченной структурой. Следует предположить изменение в характере окисления нанопорошков, подвергнутых предварительной механической активации в планетарной мельнице. Таким образом, в

данной работе представлены результаты по исследованию влияния механической активации на процессы окисления ультрадисперсных порошков железа, полученных электровзрывным методом.

**Методика эксперимента.** Ультрадисперсный порошок железа со средним размером частиц около 100 нм был получен методом электрического взрыва проводника по методике, представленной в [1]. Полученный порошок был разделен на три партии: исходный (немеханоактивированный) порошок (образцы А) и механически активированные порошки в мельнице планетарного типа АГО-2С в течение 15 (образцы Б) и 40 минут (образцы С), соответственно. Процесс окисления порошков железа изучался с помощью термогравиметрических измерений ТГ/ДТГ на термическом анализаторе STA 449С Jupiter. При этом исследуемые образцы с массой ~ 10 мг помещали в тигли из оксида алюминия и нагревали с линейной скоростью 10 °С/мин до температуры 800°С.

Определение фазового состава исследуемых образцов проводилось с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA с полупроводниковым Si (Li) Пельтье детектором на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Измерения дифрактограмм осуществлялись в диапазоне  $2\theta = (10 - 140)^\circ$  при скорости сканирования 0,02 °/с. Идентификация фаз проводилась с использованием порошковой базы данных ICDD PDF-4. Полученные рентгенограммы обрабатывались методом полнопрофильного анализа с использованием программного комплекса Powder Cell 2.5.

**Результаты эксперимента.** На рисунке 1 представлены фрагменты рентгеновских дифрактограмм для порошка железа до (рис. 1а) и после (рис. 1б, в) проведения процедуры механической активации. Для исходного порошка все наблюдаемые рефлексы принадлежат чистому  $\alpha$ -Fe. Для механоактивированных порошков с увеличением времени механической активации наблюдается снижение интенсивностей и увеличение полуширины сверхструктурных отражений для  $\alpha$ -Fe. По данным РФА, представленными в таблице 1, в результате механической активации образуется монооксид железа FeO, концентрация которого растет с увеличением времени механической активации. Структурные характеристики, определенные с помощью РФА анализа, также представлены в таблице 1.

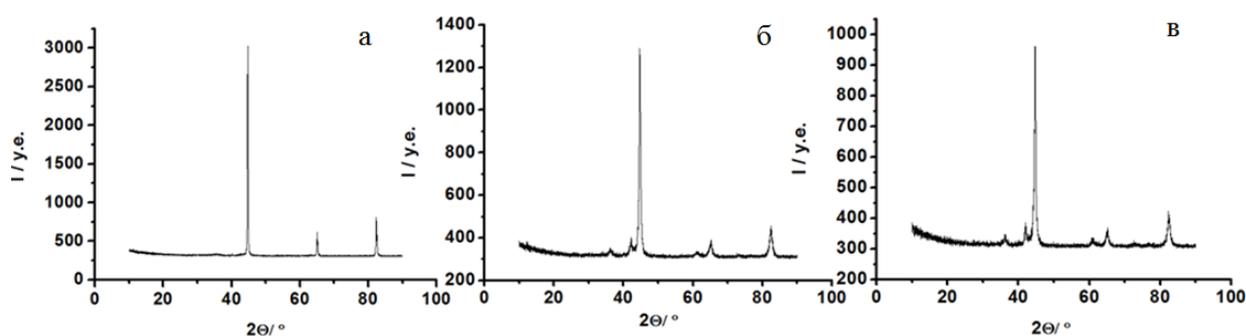


Рис. 1. Дифрактограммы для ультрадисперсных порошков железа:

(а) – образец А; (б) – образец Б; (в) – образец С.

На рисунке 2 представлены ТГ/ДСК кривые для исследуемых порошков железа. При нагреве на воздухе для всех образцов наблюдается увеличение веса, причем для исходного порошка в конце реакции увеличение веса близко к теоретическому значению, соответствующее протеканию реакции  $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При этом ДТГ кривые для исходного порошка показывают трехступенчатый процесс

окисления, что согласуется с результатами, представленными в [2]. Иной характер окисления наблюдается для механоактивированных образцов, заключающийся в смещении начала температуры окисления в область более высоких температур и одностадийности процесса окисления. При этом прибавка веса падает с увеличением времени механоактивации, что согласуется с результатами РФА анализа, которые показывают наличие частично окисленного порошка железа.

Таблица 1

Результаты РФА анализа

Образец	Фазовый состав, вес. %		Размер кристаллитов, нм
	$\alpha$ -Fe	FeO	
А	100	-	100
Б	81,5	18,5	100
С	77,3	22,7	49

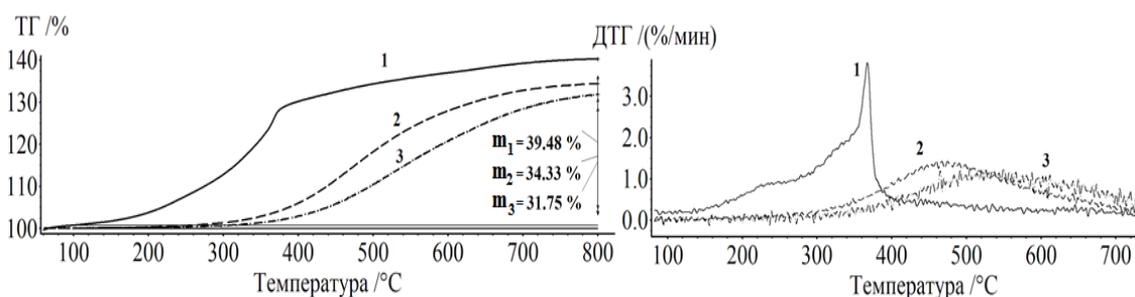


Рис. 2. Термогравиметрический анализ образцов А (кривые 1), образцов Б (кривые 2) и В (кривые 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Известия вузов. Физика. – 1994. – № 4. – С. 114-136.
2. Lysenko E.N., Surzhikov A.P., Zhuravkov S.P., Vlasov V.A., Pustovalov A.V., Yavorovsky N.A. The oxidation kinetics study of ultrafine iron powders by thermogravimetric analysis // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – V.115. – P.1447-1452.
3. Коршунов А.В. Влияние дисперсности порошков железа на закономерности их окисления при нагревании в воздухе // Известия ТПУ. – 2011. – Т.318. – №3. – С. 5-11.
4. Wen D., Song P., Zhang K., Qian J. Thermal oxidation of iron nanoparticles and its implication for chemical-looping combustion // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2011. – V.86. – P.375-380.