

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМАХ Fe₂O₃-Fe-Me(Al, Zr) В ПРОЦЕССЕ ИНТЕНСИВНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

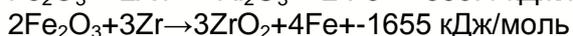
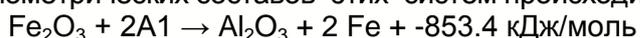
¹Витязь П.А., ¹Жорник В.И., ¹Ковалева С.А., ²Григорьева Т.Ф., ²Девяткина Е.Т.

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

²Институт химии твердого тела и механохимии СОРАН, г. Новосибирск, Россия

Механохимический подход к получению материалов используется для создания композиционных наноструктурированных материалов, которые представляют собой гетерогенную систему, состоящую из двух или большего числа фаз, имеющих различную физико-химическую природу. Интенсивные ударно-сдвиговые воздействия на вещество, реализуемые в механореакторах, носят импульсный характер и вызывают значительные пластические деформации, сопровождающиеся при этом локальными процессами нагрева, что в общем случае приводит к диспергированию веществ с формированием большой контактной поверхности, их перемешиванию и интенсификации различных химических реакций с изменением структурного состояния продукта [1]. Химические взаимодействия могут быть реализованы: в локальных объемах в процессе каждого соударения с постепенным характером превращений; в объеме смеси с высокой скоростью протекания механически стимулированные реакции (МСР) в системах с достаточно высокими значениями энтальпии.

Одним из возможных типов химического взаимодействия под действием механических напряжений являются окислительно-восстановительные реакции в экзотермических системах, включающих оксиды и активные металлы, например, оксид железа (III) и алюминий или цирконий. Взаимодействие в стандартных условиях для стехиометрических составов этих систем происходит по схеме:



Механическая активация (МА) смесей Fe₂O₃ с металлами-восстановителями может происходить в режиме теплового взрыва как с полным или частичным восстановлением оксида железа с формированием композитных структур, содержащих оксиды активных металлов, железо и интерметаллические сплавы в зависимости от взаимной концентрации и энергетичности активации [2]. Активность металла-восстановителя и энергонапряженность процесса механоактивации обуславливают скорость и степень прохождения механохимической реакции. Разбавление смесей другими металлами (в частности, железом) позволяет управлять скоростями протекания химических реакций и механизмами взаимодействия.

В данной работе представлены результаты исследований кинетики и полноты протекания МСР в системах, содержащих оксид железа и активные металлы Fe₂O₃-Zr и Fe₂O₃-Al, которые разбавлены железом, и изучено влияние морфологии исходных частиц железа на формирование механокомпозитов в следующих схемах механохимического синтеза (МХС): 1 – предварительный синтез композита в стехиометрическом составе с последующим добавлением железа и дополнительной МА; 2 – синтез композита в системах Fe₂O₃-Me-Fe с избытком железа; 3 – синтез с использованием вместо смеси порошков железа и циркония механокомпозита Fe/Zr.

Механохимический синтез проводили в шаровой планетарной мельнице с водяным охлаждением типа АГО-2 в атмосфере аргона. Объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~ 1 000 об/мин. Энергонапряженность мельницы I=7 Вт/г [3]. Количество дозы переданной механической энергии D определялось длительностью обработки $D=It$ (кДж/г) в диапазоне от 10 с до 20 мин.

В качестве исходных компонентов использовали порошки оксида железа (III) «чда», железа карбонильного Р-10, алюминия ПА-4, циркония М-41, а также наноструктурированные порошки механокомпозита Fe/50%Zr с размером композиционных частиц ~ 300 нм с распределением циркония в зернограничной фазе. Состав смесей готовили с содержанием железа 28 и 33 мас.% из расчета его количества в конечном продукте 50 об.%. Для оценки полноты прохождения реакции использовали отношение регистрируемого количества гематита Fe₂O₃ к исходному, выраженное как степень превращения:

$$\alpha = 1 - N_{Fe_2O_3} / N_{Fe_2O_3_{iss}}$$

На рисунке 1 представлены диаграммы фазовых составов, формируемых в исследуемых схемах получения 1-3 порошковых смесей Fe₂O₃-Al-Fe и Fe₂O₃-Zr-Fe.

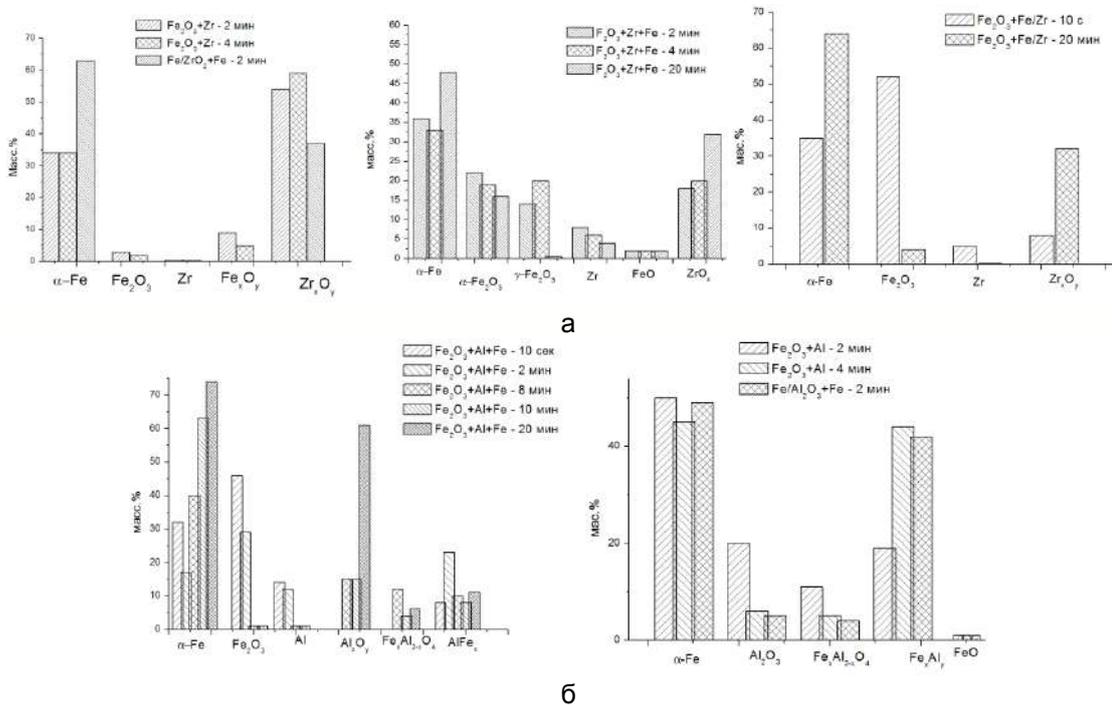


Рисунок 1 – Фазовый состав продуктов МСР в системах: а - Fe₂O₃-Zr-Fe; б - Fe₂O₃-Al-Fe

На основании проведенных рентгенофазовых исследований установлено, что механохимическое восстановление оксида железа алюминием в стехиометрическом составе проходит до конца и сопровождается образованием α-Fe и корунда, а также промежуточных продуктов - сложного оксида шпинели (герцинита), и интерметаллидов, при этом увеличение длительности МА приводит к снижению содержания шпинели и росту количества интерметаллидов. Добавление к полученному продукту излишнего железа способствует увеличению общего количества интерметаллидных фаз AlFe₃ и AlFe до ~40 мас.%. При этом количество рентгенографически регистрируемого корунда снижается до 5 %. Появление сложных оксидов при МХС происходит в результате реакций, сопровождающихся понижением степени окисления железа. При отклонении исходного состава от стехиометрического при МХС происходит образование двух различных форм оксида алюминия: α-Al₂O₃ (R-3с) и кубической σ-Al_{2.667}O₄ со структурой типа шпинели (Fd3m).

При механохимическом взаимодействии оксида железа и циркония, несмотря на более высокий экзотермический эффект, сохраняется не прореагировавшая часть гематита (до 15%), в том числе и в реакции в стехиометрическом соотношении (остаточный Fe₂O₃~3%), что обусловлено растворением циркония в восстановленном железе с образованием твердого раствора (a_{Fe}=2.876Å). Формируется также ряд модификаций оксидов циркония (моноклинная, тетрагональная, кубическая) и оксидов железа F₃O₄, FeO.

Изучение кинетики фазообразования продуктов при активации систем Fe₂O₃ – Me (Al, Zr), показало, что МСР характеризуются продолжительностью задержки иницирования реакции (рис.2).

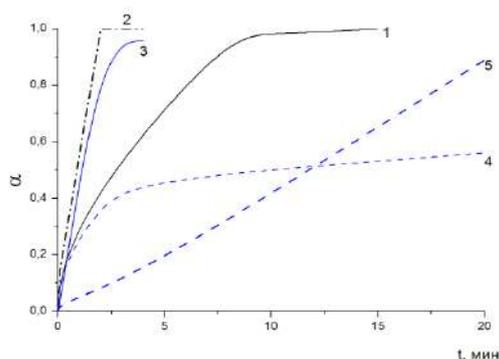


Рисунок 2 – Изменение степени протекания реакции в зависимости от продолжительности механической обработки в системах: 1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}+\text{Al}$, 2 – $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}$, 3 – $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Zr}$, 4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Zr}+\text{Fe}$, 5 – $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}/\text{Zr}$

Продолжительность индукционного периода и механизм реакции зависят от состава смеси и размера исходных частиц. В стехиометрических соотношениях Fe_2O_3 и активных металлов – это 1-2 мин, что соответствует значениям $D=0,42-0,84$ кДж/г. Реакции носят взрывной характер (кривая 2 и 3) с формированием расплава железа и последующей кристаллизацией крупных частиц железа в широком размерном диапазоне 10-100 мкм. Последующая МА в течение 2 мин с добавлением железа сужает диапазон размеров формируемых композиционных частиц до $d_{к.ч.}=10-40$ мкм.

Разбавление системы железом приводит к увеличению индукционного периода и значительному замедлению скорости реакции, особенно в составах с цирконием (рис.2 кривая 1 и 4). При этом кристаллиты железа в системе с алюминием мельче $\langle L_{\text{Fe}} \rangle = 19$ нм, чем с цирконием - $\langle L_{\text{Fe}} \rangle = 46$ нм. Композиционные частицы с характерной слоистой микроструктурой формируются для системы с алюминием в диапазоне размеров $d_{к.ч.} = 40-74$ мкм, с цирконием – $d_{к.ч.} = 17-23$ мкм.

Альтернативное решение использования вместо смеси железа с цирконием их наноструктурированных механокомпозитов приводит к равномерной скорости взаимодействия и более полному ($\alpha=98\%$) протеканию реакции при длительности МА 20 мин (кривая 5). В этом случае появляется возможность регулирования скорости протекания реакций и размера, получаемых структурных составляющих. Формируемые композиционные наноструктурированные частицы с размером $d_{к.ч.}=1-20$ мкм и $\langle L_{\text{Fe}} \rangle = 14$ нм имеют матричное строение.

Работа выполняется в рамках интеграционного проекта БРФФИ №Т15СО-005 и СО РАН №8.

Список литературы:

1. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами: монография// Отв. ред. О.И. Ломовский/ Новосибирск: Изд-во СО РАН (Интеграционные проекты СО РАН. – 2010. -вып. 26. - 432 с.
2. Matteazzi P., Le Caer G.. Synthesis of nanocrystalline Alumina-Metal Composites by room-temperature ball-milling of metal oxides and aluminum// J.Am. Ceram. Soc. 75(10), (1992), pp. 2749 – 2755
3. Борунова А.Б., Жерновенкова Ю.В., Стрелецкий А.Н., Портной В.К. Определение энергонапряженности механоактиваторов различного типа. В сб. Обработка дисперсных материалов и сред, вып. 9. Одесса. (1999), с. 158-163