

# АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Артёмов А.В. \*<sup>1</sup>, Маклаков С.С.<sup>1</sup>, Гаранов В.А.<sup>1</sup>, Беляйков И.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук, Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 19.01.2023

Одобрена после рецензирования 15.02.2023

Принята к публикации 14.03.2023

## Аннотация

Проведено исследование окисления кислородом воздуха мелкодисперсных порошков железа с размером частиц до 2 мкм. Показано, что температура начала окисления карбонильного железа составляет 167 °С и уменьшается до 135 °С при механической активации с изменением формы частиц. Окисление железа представляет собой самораспространяющийся экзотермический процесс, проходящий в несколько стадий. Показано, что механизм окисления железа сложнее, чем последовательное двухстадийное превращение  $Fe \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ . Измеренные значения температуры начала окислительных реакций могут быть использованы для отладки технологических процессов механохимической обработки железа, исключая экспериментальный подбор точки возгорания промежуточных продуктов и полуфабрикатов. Показано, что при низком содержании оксида в порошке железа температура Кюри составляет 770 °С, что соответствует табличным данным. При содержании оксида в порошке железа 70 масс. % температура Кюри образца составляет 560 °С, что соответствует табличному значению для магнетита. При окислении по данным термогравиметрии можно оценить химическую чистоту железных порошков. Для образцов порошкового железа с низкой примесью оксида температура перехода в высший оксид составила ~600 °С, а величина набора массы составила 38 %. При повышении примеси оксида в порошке железа данные значения снижаются.

**Ключевые слова:** синхронный термический анализ, окисление железа, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, механохимическая обработка, порошковая металлургия

EDN BRNOOF

---

## Введение

Мелкодисперсные порошки обладают высокой удельной площадью поверхности. Для веществ, способных к экзотермическим реакциям окисления на воздухе при отсутствии нагрева, развитая поверхность может приводить к взрыву или самопроизвольному возгоранию даже при хранении на воздухе. Определение температуры начала окисления, ниже которой можно безопасно обрабатывать порошковые материалы без угрозы их самовозгорания в зависимости от состава, структуры и размеров порошкового железа, представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Хорошо известно, что при температуре Кюри происходит фазовый переход II рода, то есть ферромагнитные материалы переходят в парамагнитное состояние. Установление предельной температуры, до которой сохраняются ферромагнитные свойства, имеет важное значение при конструировании композиционных материалов. Для определения температуры Кюри возможно использование синхронного термического анализа (СТА), который представляет собой комбинацию методов термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Прибор для синхронного термического анализа одновременно регистрирует изменение массы и теплового потока через тигель с образцом относительно тигля сравнения. В настоящей работе с помощью СТА экспериментально определена температура Кюри мелкодисперсных порошков железа различного размера, рассмотрены процессы, протекающие при окислении порошкового железа с различной степенью химической активности и чистоты.

---

\* Автор, ответственный за переписку: Анастасия Владимировна Артёмовна, avometras@gmail.com

## Методика эксперимента

С помощью прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter в окислительной и инертной атмосферах исследованы два вида порошков. Первый – порошок карбонильного железа со средним размером около 3 мкм, исследованный в исходном состоянии и после механохимической обработки. Второй – железный наноструктурированный порошок с частицами в виде полых сфер, полученный при помощи метода ультразвукового спрей-пиролиза с последующим восстановлением в водороде [1]. Образцы исследовали при нагреве от комнатной температуры до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин. Навеска образца в корундовых тиглях составляла не более 20 мг. Использование внешних магнитов, помещаемых на внешний корпус печи, позволяет определять температуру Кюри по изменению магнитной восприимчивости при фазовом переходе II рода. Фазовый состав исследовали на дифрактометре Дифрей 401 с использованием  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,229 \text{ нм}$ ) в геометрии Брэгга-Брентано в диапазоне углов от 14 до 140 град.

## Результаты и их обсуждение

Процесс окисления железа протекает с образованием промежуточных фаз по стадиям:  $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  [2], [3]. Итоговое превращение протекает по формуле [3], [4]:



Из расчета по данному уравнению следует, что прирост массы составляет 38 %, что и наблюдается экспериментально (см., к примеру, [5]). Одновременно с описанной реакцией протекают и другие превращения [4]:



Результаты измерений СТА-анализа механохимически активированных порошков железа приведены на Рисунке 1. Показано, что температура начала реакции окисления, рассчитываемая по производной температурной зависимости теплового потока через образец при нагреве, совпадает с данными, подобранными экспериментально в ходе оптимизации механохимической обработки железа.

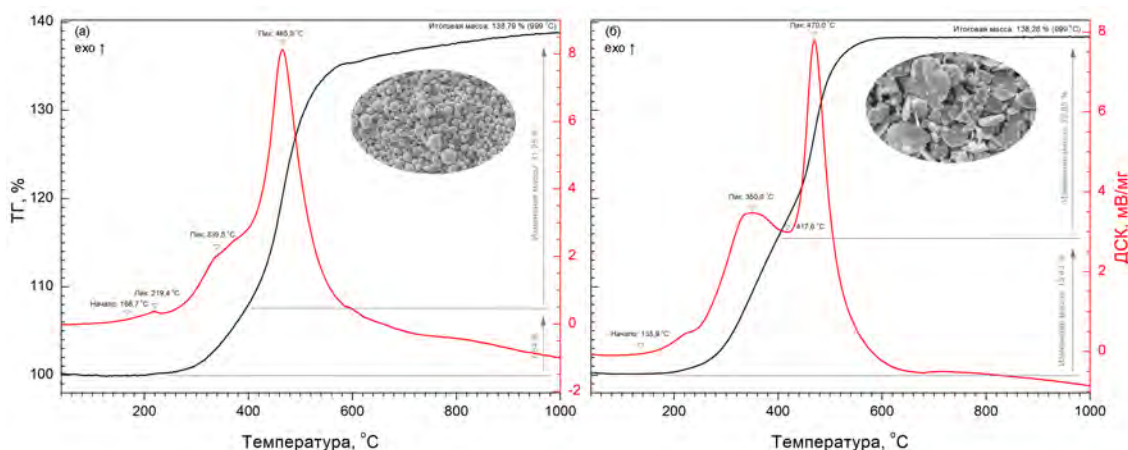


Рисунок 1 – ТГ-ДСК-кривые окисления (а) исходного и (б) механически-активированного порошков железа

Показано, что исходный порошок железа демонстрирует один экзотермический максимум, в то время как механически активированный порошок имеет два максимума (суммарный тепловой эффект составляет 6111 Дж/г против 6671 Дж/г). Начало процесса окисления в результате обработки уменьшается с 166,7 °С до 135,9 °С. Увеличение массы в результате полного окисления на 38 % соответствует теоретическому набору массы для железа по формуле 1. Из Рисунка 1 следует, что механохимическая и термическая обработка исходного порошка существенно влияет на термические свойства финального материала. Таким образом, для железных порошков структурно-чувствительными свойствами являются количество выделившейся при окислении энергии и значение температуры начала реакции окисления.

Исследовано окисление кислородом воздуха двух железных наноструктурированных порошков с полыми сферическими частицами и средним размером 0,6 мкм и 1 мкм. Из данных на Рисунке 2 следует, что процесс окисления в обоих случаях начинается при 160 °С. Также наблюдается двухстадийное окисление, сопровождаемое двумя экзотермическими максимумами на кривых ДСК. Набор массы относительно исходного значения в первом и втором случаях составил 38 % и 16 % соответственно. Из результатов рентгенофазового анализа (Рис. 3) следует, что исходные порошки состоят из фаз  $\alpha$ -Fe и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При этом количество оксидной примеси составляет 5 % для мелкого и 70 % для крупного порошков. Отсюда, основываясь на результатах термического и рентгенофазового анализов, можно сделать вывод, что большее содержание железа дает больший прирост по массе, соответствующий расчету изменения массы по формуле 1.

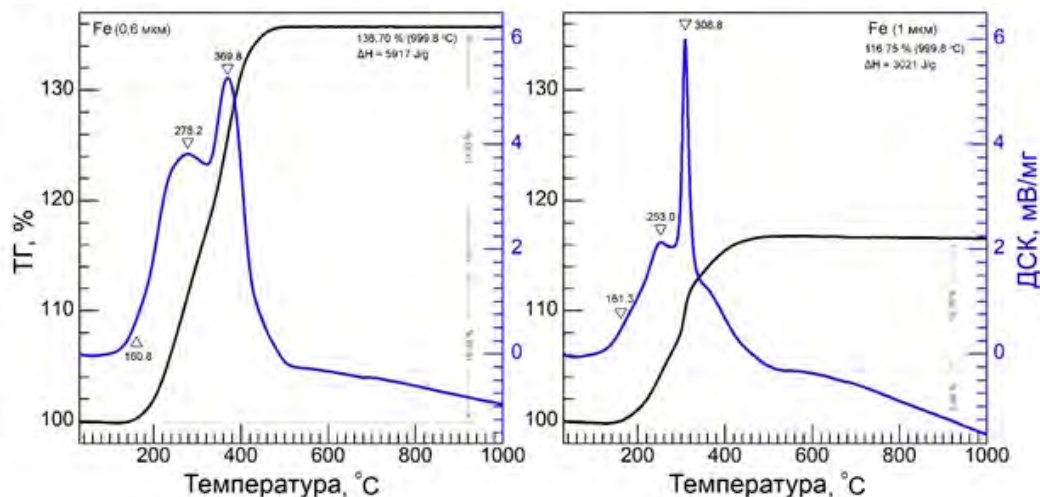


Рисунок 2 – ТГ-ДСК-кривые окисления порошков железа с полыми сферическими частицами и средним размером 0.6 мкм (слева) и 1 мкм (справа)

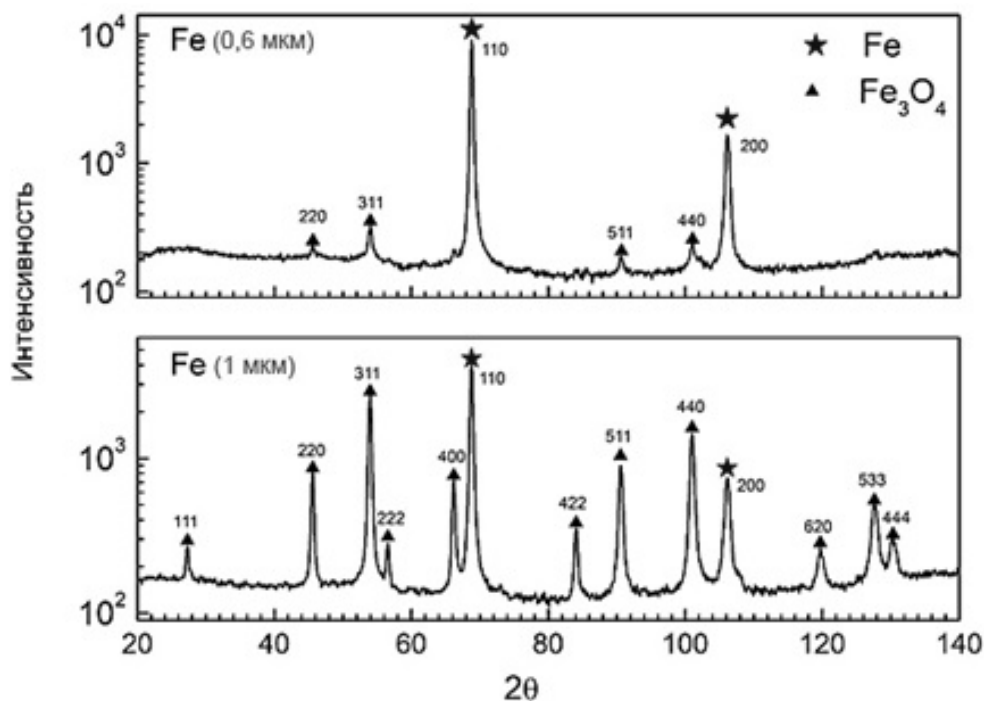


Рисунок 3 – Рентгенофазовый анализ порошков железа с полый сферической формой

Из расчета по формуле 3 изменение массы при окислении магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) до гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) увеличивает массу исходной навески на 3 %. В работе [6] продемонстрировано, что проведение прецизионного эксперимента по исследованию указанного превращения непосредственно в приборе термоанализа действительно позволяет зарегистрировать величину набора массы в 3 %. В настоящей работе наблюда-

ется только две ступени увеличения массы и два максимума выделения энергии. При этом измеренное увеличение массы при окислении до промежуточного продукта до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  отличается от 3 % и составляет 10 – 20 %. Вероятно, стадии окисления протекают одновременно, без возможности их разделения. Также можно предположить, что процесс окисления железа является многостадийным.

В работах [2]-[4], рассматривающих окисление железа с помощью методов термического анализа, на ТГ- и ДСК-кривых наблюдается ступенчатая картина окисления, аналогичная полученным данным (Рис. 1 и 2). В литературе не содержится прямых упоминаний разделения процессов образования промежуточных оксидов железа. Это означает, что механизм окисления полученных образцов сложнее, чем последовательное превращение  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe (II)} \rightarrow \text{Fe (III)}$ . Проведение измерений методом СТА с различной скоростью нагрева в рамках кинетического анализа, вероятно, позволит определить количество протекающих стадий и участвующие в реакции окисления вещества.

Присутствие внешнего магнитного поля, создаваемого внешними магнитами, размещенными на корпусе печи, создает постоянное магнитное поле около 100 Э в зоне держателя образца и позволяет измерять температуру точки Кюри. В результате перехода ферромагнетика в парамагнитное состояние магнитная восприимчивость падает до нуля, что выражается скачкообразным изменением веса на ТГ-кривой. При этом в действительности масса образца не изменяется, и после охлаждения до температуры ниже температуры Кюри на ТГ-кривой наблюдается скачкообразный рост веса (Рис. 4).

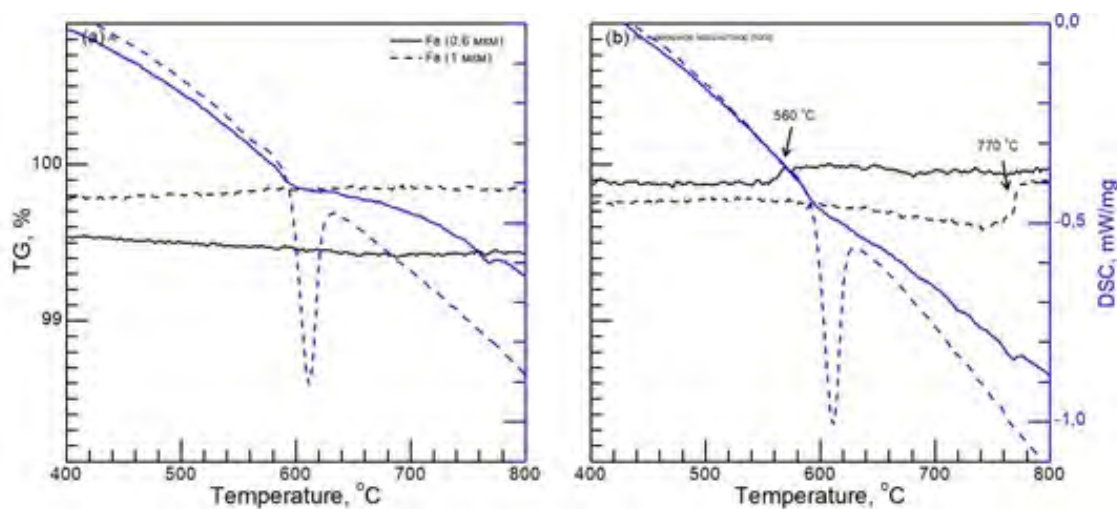


Рисунок 4 – ТГ-ДСК-кривые порошка железа, иллюстрирующие фазовый переход II рода, при нагреве до 1000 °С в инертной атмосфере (а) в отсутствие магнитного поля и (б) с применением внешних магнитов

Для карбонильного железа марки Р-20 температура Кюри равна 770 °С, что соответствует табличному значению для железа [7]. Также известно, что температура перехода в парамагнитное состояние изменяется в результате термической обработки железа [8] и чувствительна к химическому составу в случае наличия в составе железа примесей [9].

Для железного наноструктурированного порошка размером 0.6 мкм экспериментально измеренное значение температуры Кюри также равно 770 °С. При этом переход между магнитными состояниями в образце регистрируется не только по изменению веса в результате взаимодействия со внешним магнитным полем, но и на ДСК-кривой (сплошная синяя линия на Рисунке 4). Слабоинтенсивный эндотермический тепловой эффект на ДСК кривой при 770 °С наблюдается в независимости от наличия внешнего магнитного поля и объясняется магнетокалорическим эффектом [10]. Магнетокалорический эффект состоит в нагреве магнитных материалов при помещении в магнитное поле и охлаждении при удалении из поля. Величина эффекта в элементарных ферромагнетиках, таких как Fe, составляет 0,5–2 Кл на Тл.

У второго образца, в составе которого 70 % магнетита, температура Кюри равна 560 °С. На ДСК кривой (пунктирная линия на Рис. 4) при 600 °С наблюдается необратимый эндотермический тепловой эффект низкой интенсивности, который, по-видимому, связан с рекристаллизацией.

## Заключение

Синхронный термический анализ использован для определения температуры начала экзотермических процессов для предотвращения взрыва при термообработке порошкового железа. Также

получаемые данные могут быть использованы для оценки химической чистоты закупаемого сырья по величине набора массы при окислении.

Определена температура Кюри для порошков с частицами с полый сферической структурой и различным содержанием примеси магнетита. Для образца, содержащего преимущественно железо, температура Кюри соответствует табличному значению и равна 770 °С. В образце, по данным РФА содержащем до 70 % магнетита, температура Кюри составила 560 °С.

Показано, что окисление железа представляет собой многостадийный автокаталитический процесс. Для дальнейшего исследования предложено использовать анализ химической кинетики.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 21-19-00138, <https://rscf.ru/project/21-19-00138/>.

### Список литературы

- [1] Artemova A., Maklakov S., Osipov A., Petrov D., Shiryaev A., Rozanov K. N., Lagarkov A. The Size Dependence of Microwave Permeability of Hollow Iron Particles // *Sensors*. – 2022. – V. 22. – P. 3086.
- [2] Wen D., Song P., Zhang K., Qian J. Thermal oxidation of iron nanoparticles and its implication for chemical-looping combustion // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2011. – V. 86, № 3. – P. 375-380.
- [3] Huang D. H., Tran T. N., Yang B. Investigation on the reaction of iron powder mixture as a portable heat source for thermoelectric power generators // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2014. – V. 116, No 2. – P. 1047-1053.
- [4] 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, No 2. – P. 1447-1452.
- [5] Abshinova M., Kazantseva N., Saha P., Sapurina I., Kovářová J., Stejskal J. The enhancement of the oxidation resistance of carbonyl iron by polyaniline coating and consequent changes in electromagnetic properties // *Polymer Degradation and Stability*. – 2008. – V. 93. – P. 1826-1831.
- [6] Monazam E., Breault R., Siriwardane R. Kinetics of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Oxidation to Hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in Air for Chemical Looping Combustion // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – V. 53. – P. 140807120832006.
- [7] Velasco S., Román F. L. Determining the Curie Temperature of Iron and Nickel // *The Physics Teacher*. – 2007. – V. 45, No 6. – P. 387-389.
- [8] Fleurier R., Bhattacharyya S., Saboungi M.-L., Raimboux N., Simon P., Kliava J., Magrez A., Feher T., Forro L., Salvétat J.-P. Increase in the Curie temperature and magnetic anisotropy in FePd/Pt-iron oxide core-shell nanoparticles // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 106. – P. 073903-073903.
- [9] Chen T., Yuan Y., Liu T., Li D., Tang A., Chen X., Schmid-Fetzer R., Pan F.-S. Effect of Mn Addition on Melt Purification and Fe Tolerance in Mg Alloys // *JOM*. – 2021. – V. 73.
- [10] McHenry M. E., Laughlin D. E. Magnetic properties of metals and alloys / *Physical Metallurgy* // Elsevier. – 2014. – P. 1881-2008.

---

## THERMAL STABILITY ANALYSIS OF IRON-BASED POWDER MATERIALS

**Artemova A.V.<sup>1\*</sup>, Maklakov S.S.<sup>1</sup>, Garanov V.A.<sup>1</sup>, Belyaikov I.N.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institute for Theoretical and Applied Electromagnetics of RAS, Moscow, Russia

\* avometras@gmail.com

**Abstract**

Study was made of the oxidation of finely dispersed iron powders with a particle size of up to  $2 \mu m$  by air oxygen. It is shown that the temperature of the beginning of the oxidation of carbonyl iron is  $167^\circ C$  and decreases to  $135^\circ C$  during mechanical activation with a change in the shape of the particles. The oxidation of iron is a self-propagating exothermic process that occurs in several stages. It is shown that the mechanism of iron oxidation is more complicated than the sequential two-stage transformation  $Fe \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ . The measured values of the temperature of the onset of oxidative reactions can be used to debug the technological processes of the mechanochemical processing of iron, excluding the experimental selection of the ignition point of intermediate products and semi-finished products. It is shown that at a low oxide content in iron powder, the Curie temperature is  $770^\circ C$ , which corresponds to the tabular data. When the oxide content in the iron powder is 70 wt. %, the Curie temperature of the sample is  $560^\circ C$ , which corresponds to the tabular value for magnetite. During oxidation, according to thermogravimetry data, it is possible to estimate the chemical purity of iron powders. For powdered iron samples with a low oxide impurity, the transition temperature to the higher oxide was  $\sim 600^\circ C$ , and the weight gain was 38 %. With an increase in the oxide impurity in the iron powder, these values decrease.

**Key words:** simultaneous thermal analysis, iron oxidation, thermogravimetry, differential scanning calorimetry

---