

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ
ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

К. Г. КАЗАРЯН, В. Р. АРУТЮНЯН, А. Р. ТОРОСЯН,
Т. А. КОСТАНИЯН и В. Г. МАРТИРОСЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 13 X 1995

Поверхностные оксидные пленки на металлах возникают в результате протекания как чисто химических, так и трибохимических процессов, усиленных механическим воздействием (трение, удар, пластические деформации), возбуждающим и интенсифицирующим окисление (например, трибокоррозия). Механический фактор, однако, играет не только разрушающую роль. Механическая обработка (МО) порошкообразных реагентов в вибрационных, планетарных и струйных мельницах, дезинтеграторах и т.п. позволяет проводить синтез новых соединений, твердофазные химические реакции, в том числе и окислительно-восстановительные [1]. В подобных аппаратах возможно также и механическое удаление оксидных пленок [2]. Однако отделившиеся в начальный момент крупнозернистые твердые частицы оказывают вредное абразивное воздействие на поверхность металла, увеличивая ее шероховатость. Логично было предположить, что по мере увеличения продолжительности механической обработки крупные частицы отделившихся оксидных пленок диспергируются настолько, что могут залечивать дефекты поверхности металла, полируя ее. Опыт показал, что дефекты и выколки поверхности металла настолько значи-

тельны, что для их залечивания дисперсными оксидами металла требуется длительное время (более 4 ч). Кроме того, возможно также плазмирование, т.е. насыщение относительно мягкой поверхности металла абразивными дисперсными частицами оксида металла.

В настоящей работе исследуется механохимическое восстановление оксида железа при его МО. Твердофазное восстановление оксидов металлов из их оксидов при МО обычно осуществляется более активным веществом. В работе [3] восстановление Fe_2O_3 проводится элементарным кремнием. Недостатком способа [3] является загрязнение получаемого продукта абразивными частицами образовавшегося SiO_2 .

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Механохимическое восстановление оксида железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), являющегося основным продуктом коррозии стали, проводилось в вибрационной мельнице при частотах вибрации, равных 25 и 47 Гц. и амплитудах, соответственно равных 4 и 12 мм.

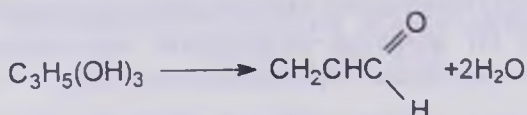
МО оксида железа в среде глицерина проводили в стальных цилиндрических барабанах емкостью 0,7 л, заполненных на 3/4 объема стальными шарами диаметром 8 мм. В барабан добавлялись глицерин (из расчета 5 мл на 1 кг шаровой загрузки) и порошкообразный $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (в количестве 3 г). Количество оксида железа устанавливалось экспериментально с учетом потерь части массы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ за счет его прилипания к поверхности шаров и барабана и количества, необходимого для проведения рентгенофазового анализа. Заданная продолжительность МО составляла 2 ч.

Рентгенофазовый анализ исходного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и продуктов, полученных после его МО в глицерине при двух режимах, проводился на дифрактометре "ДРОН-2" при $\text{Cu } (K_\alpha)$ излучении.

Сравнение рентгенограмм показало, что через 2 ч механической виброобработки исходного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в относительно мягком режиме интенсивность линии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уменьшилась и появились линии FeO и Fe. На рентгенограмме продуктов, полученных при обработке $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в более жестком режиме, интенсивность линий, характерных для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и FeO, уменьшается, а интенсивность линий Fe увеличивается.

Необходимо отметить, что МО $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в течение 2 ч в воздушной среде (без глицерина) не приводит к изменению фазового состава (рентгенограмма не приводится). Отмечено лишь уширение линий, что связано с уменьшением размеров кристаллитов Fe_2O_3 .

Таким образом, процесс восстановления оксида протекает по схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Во время МО Fe_2O_3 в глицерине происходит механохимическая дегидратация глицерина с образованием альдегида акролеина [4]:



Образовавшийся альдегид вступает в реакции восстановления согласно уравнениям:



На основе данного исследования разработана новая технология виброобработки [5] пораженных коррозией стальных листов, внутренних и внешних поверхностей труб, внутренних поверхностей различных металлических емкостей. В течение 2-30 мин механической обработки в среде глицерина (масса оксидных пленок значительно меньше, чем в опытах) происходит полное удаление следов коррозии, снижение шероховатости поверхности металла до состояния, характеризуемого параметром шероховатости $R_a = 0,08-0,04$ мкм, и упрочнение металла на 38%.

Механизм явлений, происходящих при виброобработке металла в среде глицерина, можно представить следующим образом. Интенсивное ударное действие стальных шаров на поверхность металла приводит к механическому отслаиванию, а затем измельчению поверхностной оксидной пленки (продукта коррозии) [2]. Одновременно очищенная от оксидной пленки

поверхность металла вследствие деформационного наклепа упрочняется и полируется до зеркального блеска за счет пластического деформирования микронеровностей. Глицерин как поверхностно-активное вещество образует на металле защитный слой, препятствующий адгезионному схватыванию продуктов коррозии с обрабатываемой поверхности металла. Практика показала, уже мономолекулярная пленка глицерина на металле действует как хорошая смазка. Одновременно глицерин способствует восстановлению частиц отделившихся продуктов коррозии (т.е. абразивного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) до металла, не обладающего абразивными свойствами.

Таким образом, в представленной работе показана возможность механохимического восстановления оксида железа в глицерине и практического применения полученных результатов в технологии [5] химико-механического полирования металлических поверхностей.

Авторы благодарят Э.Р. Аракелову (ГИУА) за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хайинке Г. — Трибохимия/пер. с англ. М.Мир, 1987, с.584.
2. Бабичев А.П. — Вибрационная обработка деталей. 2-е издание, М., Машиностроение. 1974, с.136.
3. Danielian N.G.G, Janazian S.K., Melnichenko V.V. X-ray Investigation of Metal Reduction by Mechanical Alloying and Solid State Reaction. Modern Physics Letters B, (1991) v.5, №20, p.1355.
4. Гаркулов Д.Н. — Триботехника. М., Машиностроение, 1985, с.424.
5. Авт.свид. 1825714 (1995), РФ/ Казарян К.Г., Даниелян Н.Г., Джаниян З.Г., Епиколопян Н.С. — Бюлл. изобр., 1995, №25.