

УДК 621.762.32:669.12:536.46:546.05

АЗОТИРОВАНИЕ ПОРОШКА ЖЕЛЕЗА В РЕЖИМЕ СВС

©2024 г. Е.И. Волченко, Т.В. Барина, Г.Р. Нигматуллина, М.И. Алымов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), Черноголовка, МО
E-mail: volchenko_ei@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 7 февраля 2024 г.

После доработки 12 апреля 2024 г. принята к публикации 26 апреля 2024 г.

Проведены экспериментальные исследования по азотированию порошков железа со сферической формой микроразмерных частиц в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Продукты азотирования получены в виде композиций $\text{Fe-Fe}_3\text{C-Fe}_x\text{N}$ ($x = 2-4$). Доля Fe_xN по данным рентгенофазового анализа составила не более 50 мас.%. Результаты исследования микроструктуры показали, что частицы азотированного железа представляют собой сферические композиции «ядро—оболочка», в которых ядро — железо, а оболочка — нитриды железа Fe_xN ($x = 2-4$). Оболочка сфер состоит из кристаллов в виде субмикроразмерных игл.

Ключевые слова: нитриды железа; микроразмерные порошки; горение; «химическая печь».

Важнейшие задачи современных исследований в области материаловедения связаны с созданием новых материалов, обладающих необходимым комплексом свойств, и разработкой эффективных технологий их получения. Так, научный и практический интерес представляют нитриды железа, которые обладают высокой намагниченностью насыщения и коррозионной стойкостью [1—6]. Например, намагниченность насыщения фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ составляет 234 эме/г [7], тогда как намагниченность насыщения $\alpha\text{-Fe}$ — 210 эме/г [8]. Однако нитриды железа являются метастабильными и разлагаются при температурах выше 500 К [6, 9]. Авторы работы [10] установили, что температура фазового превращения из γ - или ε -фаз Fe_xN в γ' -фазу составляет 523 К, а при температурах выше 723 К фаз нитрида железа не остается.

Нитриды железа могут использоваться в качестве упрочняющих покрытий конструкционных сталей, ферромагнитных материалов, лигатур для производства азотсодержащих сталей специального назначения [11—13]. Порошки нитридов железа преимущественно получают печным методом [14—16], заключающимся в восстановлении оксидов железа в потоке водорода с последующим азотированием, как правило, в аммиаке при температуре 400—600 °С [1, 3]. Однако дан-

ный метод обладает недостатками: длительность процесса, сложное и энергоемкое производство. В связи с этим актуальна задача по разработке альтернативных методов получения нитридов железа. Одним из таких методов может быть самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

В настоящее время методом СВС получают азотированные ферросплавы на основе ванадия, хрома и других легкоазотируемых элементов, которые востребованы для легирования сталей специального назначения [17—19]. Показана возможность получения литой легированной азотированной стали (до 1,3 мас.% азота) методом СВС-металлургии [20]. Прямое азотирование порошков железа, без введения легкоазотируемых добавок, в режиме классического СВС невозможно. Реакция взаимодействия железа с азотом отличается низким тепловыделением, недостаточным для обеспечения полноты протекания химических реакций в режиме СВС. Так, теплота образования нитридов железа Fe_4N и Fe_2N (–11 и –4 кДж/моль соответственно) значительно выше, чем теплота образования нитрида хрома CrN (–118 кДж/моль) [21]. Для осуществления слабоэкзотермичных реакций предложен режим термически сопряженного процесса СВС (синтез с использованием «химической печи») [22]. В

работе [23] рассмотрена реакция азотирования железа с образованием композиции непрореагировавшего железа и Fe_4N , протекающая за счет энергии, которая выделяется при горении азидата натрия и галоидной соли. Методом «горения растворов» (solution combustion synthesis — SCS) получен наноразмерный нитрид Fe_3N [6].

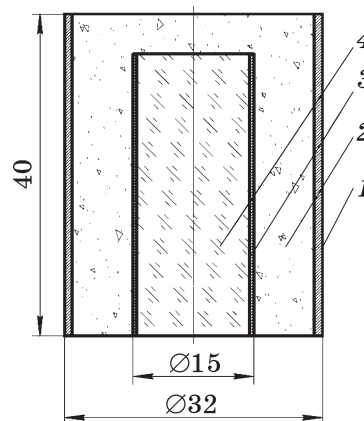
Целью нашей работы являлось экспериментальное изучение возможности азотирования микроразмерных порошков железа без добавок хрома и других легкоазотируемых металлов для получения порошков нитридов железа в режиме термически сопряженного процесса СВС. Азотирование порошка железа в условиях СВС с целью получения нитридов железа представляет научный и практический интерес в связи с высокими эксплуатационными характеристиками последних.

Материалы и методика экспериментов.

В работе использовали порошок карбонильного железа марки ВС-1. Порошок железа обладал сферической формой частиц со средним размером 3—8 мкм. По данным химического анализа порошок железа содержал $0,93 \pm 0,02$ мас. % С. В качестве дополнительных источников азота в порошок железа вносили карбамид — мочевину $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. В условиях синтеза она разлагается с образованием аммиака, который обладает более высокой активностью как азотирующая среда по сравнению с молекулярным азотом [24]. Для организации термически сопряженного процесса СВС служила «химическая печь», которая при горении выделяет большое количество теплоты. В качестве «химической печи» выбрали смесь $5\text{Ti}+3\text{Si}$ (адиабатическая температура $T_{\text{ад}} = 2402 \text{ K}$) [25]. Поскольку температура горения смеси $5\text{Ti}+3\text{Si}$ значительно выше температуры плавления железа, использовали для регулирования температуры горения инертный разбавитель — нитрид бора BN. Количество разбавителя подбирали экспериментально. Расчетные температуры горения «химических печей» с разной степенью разбавления получали с помощью программного комплекса ISMAN-THERMO [26]. Экспериментальное определение температуры и скорости горения «химической печи» проводилось на прессованных образцах в форме параллелепипедов размерами $20 \times 5 \times 5$ мм. Для установки термопар (BP 5/20) на боковой поверхности образцов

перпендикулярно направлению фронта горения просверливали два отверстия диаметром 0,5 и глубиной 2,5 мм на расстоянии 14 мм. Инициирование образца осуществлялось с торцевой стороны в реакторе в среде азота. Скорость горения определялась по разнице временных интервалов экзотермических пиков для двух термопар на полученных термограммах. Погрешность измерения температуры горения составляла $\pm 50^\circ\text{C}$.

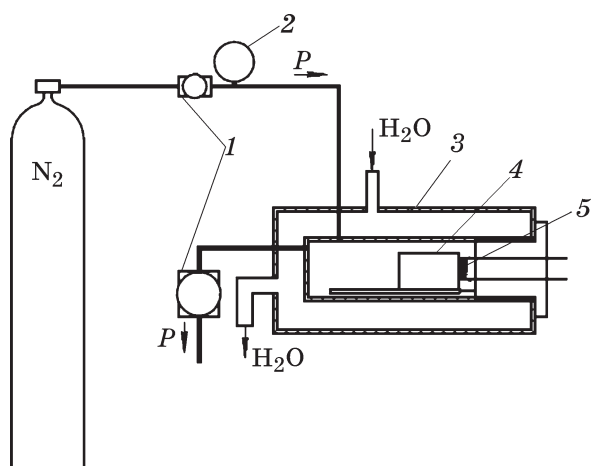
Схема кварцевой трубки с подготовленной смесью представлена на фиг. 1. Синтез проводили следующим образом: в центр кварцевой трубки 1 с перфорированным бумажным дном устанавливали извлекаемую бумажную трубку 3, в которую засыпали смесь 4 порошка железа с мочевиной. Пространство между стенками кварцевой и бумажной трубок заполняли смесью 2, являющейся «химической печью».



Фиг. 1. Схема сборки кварцевой трубки с подготовленной смесью

Схема СВС-установки представлена на фиг. 2. Кварцевую трубку 4 с подготовленной смесью устанавливали в реактор 3 высокого давления объемом 1,4 л с контуром водяного охлаждения. Давление азота варьировалось от 1,5 до 6,5 МПа и контролировалось манометром 2. Иницирование «химической печи» выполняли с помощью никромовой спирали 5 диаметром 500 мкм. Подачу газа регулировали запорной арматурой 1. По окончании синтеза продукты азотирования выдерживались 15 мин до полного остывания в реакторе под давлением азота.

От продукта азотирования, извлеченного из кварцевой трубки, отбирали среднюю часть, которую измельчали в агатовой ступке.



Фиг. 2. Схема СВС-установки

Микроструктуру азотированного порошка исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Zeiss Ultra plus сверхвысокого разрешения.

Фазовый состав азотированного порошка железа определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М (анод — Fe; $2\theta = 30\text{—}120^\circ$). Количественный состав синтезированных продуктов определялся методом корундовых чисел. Для более уточненного анализа параметров решетки и содержания фаз использовали метод Ритвельда.

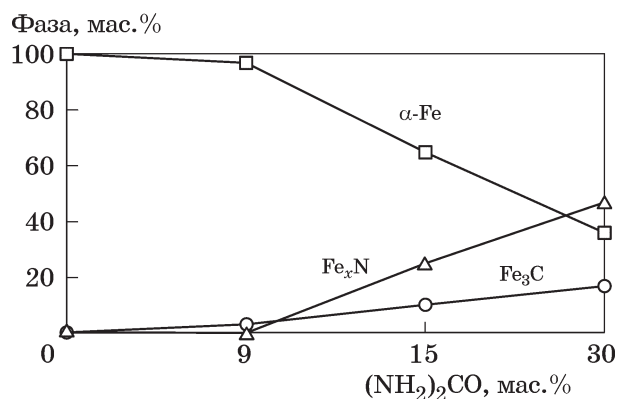
Результаты и их обсуждение. Экспериментально установлено, что оптимальное давление азота для синтеза составило 6,5 МПа. Более низкое давление приводило к снижению выхода целевого продукта.

Во всех экспериментах продукт синтеза — азотированный порошок железа представляет собой слабо спеченную массу черного-серого цвета (фиг. 3), которая легко измельчается в ступке. Чаще всего азотированный порошок железа оказывался заключенным в тонкую оболочку из оплавленного железа. На образце отчетливо видны поры, образованные отходящими газообразными продуктами разложения мочевины.

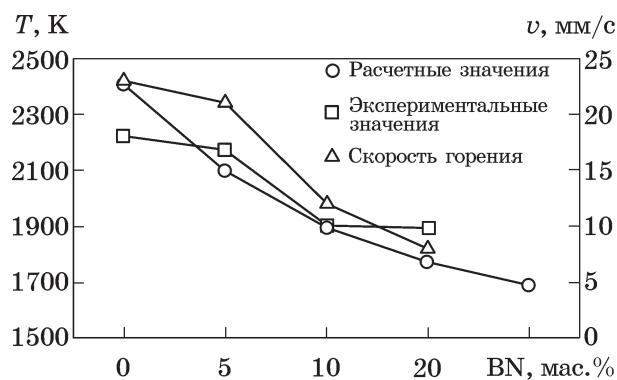
На фиг. 4 представлена зависимость выхода продуктов азотирования от количества введенной мочевины. В ее отсутствие в порошке железа образования нитридов железа не наблюдалось. Экспериментально установлен наибольший выход продуктов азотирования при содержании мочевины 30 мас.%. Также с увеличением ее содержания отмечено возрастание в продуктах содержания цементита Fe_3C .



Фиг. 3. Внешний вид образца азотированного железа

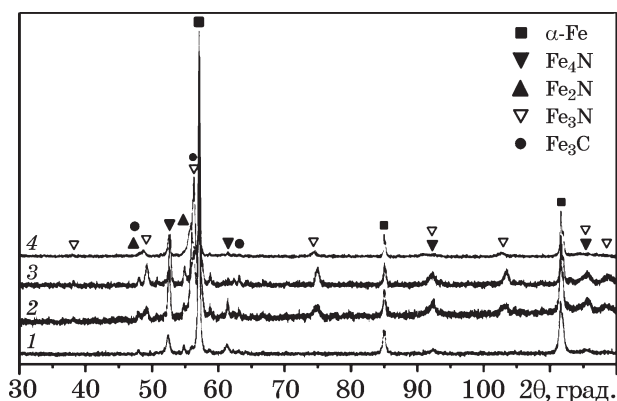


Фиг. 4. Влияние количества карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ на выход продуктов азотирования порошка железа («химическая печь» $5\text{Ti}+3\text{Si}$, разбавление нитридом бора (10 мас.% BN))



Фиг. 5. Температура T и скорость v горения «химических печей» $5\text{Ti}+3\text{Si}$ с разной степенью разбавления нитридом бора

На фиг. 5 представлена зависимость температуры и скорости горения от степени разбавления «химической печи» $5\text{Ti}+3\text{Si}$ нитридом бора (BN). Видно, что экспериментально измеренная температура горения «химической печи» без разбавления ниже расчетной на 250 К, это связано с теплоотводом из зоны реакции. В то же время у «химичес-



Фиг. 6. Дифрактограммы азотированного порошка железа (30 мас.% $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) при использовании «химической печи» $5\text{Ti}+3\text{Si}$ с разной степенью разбавления нитридом бора: 1 — без разбавления; 2 — 5 мас.% BN; 3 — 10 мас.% BN; 4 — 20 мас.% BN

Таблица 1

Фазовый состав азотированных продуктов в «химической печи» $5\text{Ti}+3\text{Si}$ с разной степенью разбавления BN

BN, мас. %	Продукты азотирования, мас. %				
	$\alpha\text{-Fe}$	Fe_4N	Fe_3N	Fe_2N	Fe_3C
0	82	8	10	—	—
5	41	13	30	10	15
10	36	9	35	3	17
20	62	9	19	—	10

кой печи» с разной степенью разбавления BN превышение экспериментальной температуры горения относительно расчетной составляет до 100 K в результате взаимодействия титана с азотом [27] (присутствие TiN в продуктах горения «химической печи» подтверждено данными РФА). Разбавление нитридом бора препятствовало спеканию «химической печи» в процессе синтеза, что позво-

лило подводить газообразный азот в зону реакции за счет фильтрации [28]. Введение в состав «химической печи» более 20 мас.% BN приводило к прекращению горения.

На фиг. 6 представлены дифрактограммы азотированных порошков железа, полученных в «химических печах» с разной степенью разбавления BN. Видно, что продукт многофазный: кроме непрореагировавшего железа присутствуют нитриды железа Fe_2N , Fe_3N , Fe_4N и цементит Fe_3C (табл. 1). Основной фазой азотирования железа является Fe_3N . Максимальная доля азотированных продуктов достигается при введении 10 мас.% BN.

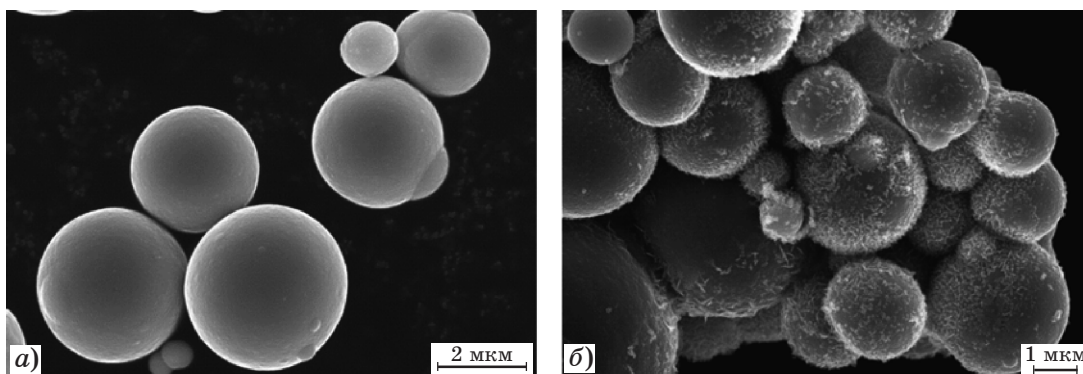
Для более детального анализа отобран образец азотированного порошка железа, полученного в случае «химической печи» с разбавлением 10 мас.% BN. При выполнении РФА азотированного порошка железа методом Ритвельда в ПО JANA2006 [29] уточнялись: фон, параметры элементарной ячейки, профильные параметры рефлексов и содержание фаз. Регистрацию спектра вели в режиме пошагового сканирования в CuK_α -излучении с шагом съемки $0,02^\circ$ и экспозицией 4 с в точке. Взвешенный (R_{wp}) фактор расхождения для всех образцов находился в интервале 12—13%. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки применяли метод внутреннего эталона, в качестве которого использовался Si (NIST SRM 640b). Уточненные параметры элементарной ячейки и фазовый состав приведены в табл. 2.

В результате уточненного РФА азотированного порошка железа в «химической печи» с разбавлением 10 мас.% BN установлено, что он состоит из четырех фаз: Fe_3N_x (39,7 мас. %), $\alpha\text{-Fe}$ (30,2 мас.%), Fe_3C (20,3 мас.%) и небольшое количество Fe_4N (9,8 мас.%).

Таблица 2

Результаты РФА методом Ритвельда азотированного порошка железа

Фаза	Содержание, мас. %	Параметр решетки			
		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\alpha\text{-Fe}$	30,2	2,86724	—	—	23,5719
Fe_4N	9,8	3,957	—	—	54,687
Fe_3N_x ($x=0,96\pm0,04$)	39,7	4,6777	—	4,3762	82,929
Fe_3C	20,3	5,085	6,760	4,5306	155,771



Фиг. 7. Микрофотографии частиц порошка железа до (а) и после (б) азотирования

Исходные частицы железа имели правильную сферическую форму с гладкой поверхностью (фиг. 7, а). На поверхности синтезированных частиц железа наблюдается оболочка из кристаллов в виде субмикроразмерных игл (фиг. 7, б), что, вероятно, может указывать на присутствие Fe_4N [30]. Следует отметить, что синтез порошка нитрида железа привел к образованию агломератов.

Выводы. 1. Впервые экспериментально изучена возможность прямого азотирования порошка железа без легкоазотируемых добавок в режиме термически сопряженного процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Продукты азотирования получены в виде композиций $\text{Fe-Fe}_3\text{C-Fe}_x\text{N}$ ($x = 2-4$). Содержание Fe_3C в композиции может достигать 20 мас.%. Доля азотированного железа составила до 50 мас.%. 2. Установлено, что увеличение степени разбавления «химической печи» порошком BN приводит к снижению температуры и скорости горения. Оптимальная степень разбавления «химической печи» порошком BN составляет 10 мас.%. При этой степени разбавления получена максимальная доля азотированного железа.

3. Отмечается, что увеличение количества мочевины в порошке железа приводит к повышению доли азотированных продуктов, но при этом возрастает концентрация углерода, который при высокотемпературном взаимодействии с порошком железа образует Fe_3C .

4. Из приведенных данных следует, что необходимы дальнейшие исследования по оптимизации составов смесей порошка железа и «химических печей» с целью понижения влияния углерода на азотирование железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coey, J.M.D. Magnetic nitrides / J.M.D. Coey, P.A.I. Smith // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V.200. №1—3. P.405—424.
2. Widenmeyer, M. Formation and decomposition of metastable $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ from in situ powder neutron diffraction and thermal analysis / M. Widenmeyer, T.C. Hansen, R. Niewa // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* 2013. Bd.639. №15. S.2851—2859.
3. Ковалев, Е.П. Низкотемпературный синтез микронных порошков нитридов системы Fe-N / Е.П. Ковалев, М.И. Алымов, А.Б. Анкудинов, А.Г. Гнедовец, В.А. Зеленский // *Персп. матер.* 2013. №7. С.61—66.
4. Кардолина, Н.И. Превращения в системе Fe-N / Н.И. Кардолина, А.С. Юровских, А.С. Колпаков // *МирТОН.* 2010. Т.10. №5. С.5—10.
5. Borsa, D.M. Epitaxial growth of iron nitrides by MBE in the presence of an atomic nitrogen source / D.M. Borsa, S. Grachev, D.O. Boerma ; ed. G.C. Hadjipanayis // *Magnetic Storage Systems Beyond 2000. NATO Science Ser.* 2001. V.41. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0624-8_41.
6. Mukasyan, A.S. Nanoscale metastable $\sigma\text{-Fe}_3\text{N}$ ferromagnetic materials by self-sustained reactions / A.S. Mukasyan, S. Roslyakov, J.M. Pauls, L.C. Gallington, T. Orlova, X. Liu, M. Dobrowolska, J.K. Furdyna, K.V. Manukyan // *Inorg. Chem.* 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03553>.
7. Ogawa, T. Challenge to the synthesis of $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ compound nanoparticle with high saturation magnetization for rare earth free new permanent magnetic material / T. Ogawa, Y. Ogata, R. Gallaga, N. Kobayashi, N. Hayashi, Y. Kusano, S. Yamamoto, K. Kohara, M. Doi, M. Takano, M. Takahashi // *Appl. Phys. Express.* 2013. №6. Art.073007.
8. Zhang, X. Thermal stability of Fe_{16}N_2 thin film on GaAs (001) substrate / X. Zhang, V. Laute, H. Ambaye, J.P. Wang // *Mater. Res. Express.* 2017. №4(6). Art.066401. DOI : 10.1088/2053-1591/aa72b3.
9. Wang, J.-P. Environment-friendly bulk Fe_{16}N_2 permanent magnet : Review and prospective / Wang J.-P. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V.497. Art.165962.
10. Han, M. Thermal stability of laser-produced iron nitrides / M. Han, E. Carpena, F. Landry, K.-P. Lieb, P. Schaaf // *J. Appl. Phys.* 2001. V.89(8). 15 April. P.4619—4624. <https://doi.org/10.1063/1.1354634>.

11. *Molla, S.* Application of iron nitride compound as alternative permanent magnet for designing linear generators to harvest oceanic wave energy / S. Molla, O. Farrok, M.R. Islam, K.M. Muttaqi // IET Electr. Power Appl. 2020. V.14. P.762—770.
12. *Arushanov, K.A.* Nanosized heterogeneous coatings of reed switch contacts on the base of iron and nickel nitrides / K.A. Arushanov, G.P. Gololobov, I.A. Zeltser, S.M. Karabanov, D.V. Suvorov // IEEE 9th Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC). 2014. DOI : 10.1109/nmdc.2014.6997436.
13. *Kim, J.* Iron nitride based magnetic powder synthesized by mechanical alloying of Fe-based glassy powders and solid nitrogen compounds / J. Kim, J. Hwang, S. Yi // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V.539. Art.168329. DOI :10.1016/j.jmmm.2021.168329.
14. *Гнедовец, А.Г.* Синтез микронных частиц со структурой ядро—оболочка Fe-Fe₄N при низкотемпературном газовом азотировании порошков железа в потоке аммиака / А.Г. Гнедовец, А.Б. Анкудинов, В.А. Зеленский, Е.П. Ковалев, Х. Вишневская-Вайнерт, М.И. Алымов // Персп. матер. 2015. №12. С.62—71.
15. *Yamaguchi, T.* Synthesis and characteristics of FeN powders and thin films / T. Yamaguchi, M. Sakita, M. Nakamura, T. Kobira // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V.215. P.529—531.
16. *Luo, X.* Preparation and chemical stability of iron nitride-coated iron microparticles / Luo X., Liu S. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V.308. P.L1—L4.
17. *Манашев, И.Р.* Технология производства азотированных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / И.Р. Манашев, Т.О. Гаврилова, И.М. Шатохин, М.Х. Зиятдинов // Теория и технология металлургического производства. 2019. №4 (31). С.4—12.
18. *Зиятдинов, М.Х.* Технология СВС композиционных ферросплавов. Ч.1. Металлургический СВС процесс. Синтез нитридов феррованадия и феррохрома / М.Х. Зиятдинов, И.М. Шатохин, Л.И. Леонтьев // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2018. Т.61. №5. С.339—347.
19. *Yeh, C.L.* Effects of dilution and preheating on SHS of vanadium nitride / Yeh C.L., Chuang H.C., Liu E.W., Chang Y.C. // Ceramics Intern. 2005. V.31. P.95—104. DOI : 10.1016/j.ceramint.2004.03.043.
20. *Alymov, M.I.* SHS introduction of nitrogen in the composition of alloy steel under gas pressure / M.I. Alymov, D.E. Andreev, Yu.S. Vdovin, P.A. Miloserdov, V.A. Gorshkov, V.I. Yuxhvid, M.Yu. Shiryaeva // Russian Metallurgy (Metally). 2020. №5. P.107—111. DOI : 10.1134/S0036029520090025.
21. *Шестопалова, Л.П.* Низкотемпературное азотирование легированных сталей через наноксидный барьер : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Шестопалова Лариса Павловна. М., МАДИ. 2009.
22. *Мержанов, А.Г.* Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А.Г. Мержанов // ДАН. 2010. Т.434. №4. С.489—492.
23. *Майдан, Д.А.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов металлов группы железа с применением азидов натрия и галогенидных солей аммония : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Майдан Дмитрий Александрович. Самара, 2005.
24. *Лахтин, Ю.М.* Химико-термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин, Б.К. Арзамасов. — М. : Металлургия, 1985. 256 с.
25. *Нерсисян, Г.А.* Использование силицидов титана в качестве исходных реагентов при СВ-синтезе керамических композиционных порошков TiN/Si₃N₄ / Г.А. Нерсисян, Х.В. Манукян, С.Л. Харатян // Химический журнал Армении. 2003. №56. С.15—28.
26. *Shiryaev, A.A.* Thermodynamic of SHS : modern approach / Shiryaev A.A. // Int. J. SHS. 1995. V.4. №4. P.351—362.
27. *Munir Z.A.* Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods / Z.A. Munir // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1988, V.67. №2. P.342—349.
28. *Eslamloo-Grami, M.* Effect of porosity on the combustion synthesis of titanium nitride / M. Eslamloo-Grami, Z.A. Munir // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V.73. Art.1235.
29. *Petříček, V.* Crystallographic computing system JANA2006 : General features / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus // Zeitschrift für Kristallographie — Crystalline Mater. 2014. Bd.229. №5. S.345—352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>.
30. *Дементьев, В.Б.* Исследование процесса азотирования легированных сталей / В.Б. Дементьев, Т.Н. Иванова, Т.В. Ломаева // Химическая физика и мезоскопия. 2020. Т.22. №3. С.299—306.