

Волченко Евгений Игоревич

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ НИТРИДОВ ЖЕЛЕЗА В УСЛОВИЯХ
ТЕРМИЧЕСКОГО СОПРЯЖЕНИЯ С СВС-РЕАКЦИЕЙ

Специальность 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН)

Научный руководитель

Алымов Михаил Иванович

доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент РАН, директор ИСМАН

Официальные оппоненты

Самсонов Владимир Михайлович

доктор физико-математических наук, профессор, профессор
кафедры общей физики, Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Тверской государственный университет, г. Тверь

Оглезнева Светлана Аркадьевна

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры
механики композиционных материалов и конструкций,
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования Пермский национальный
исследовательский политехнический университет, г. Пермь

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «**Национальный
исследовательский технологический университет
«МИСИС»**», г. Москва

Защита диссертации состоится «30» сентября 2026 года в 12.30 на заседании диссертационного
совета 24.1.124.01, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН) по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка,
ул. Академика Осипяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:
https://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/volchenko/volchenko.pdf

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации)
просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна,
д. 8, ИСМАН, Диссертационный совет 24.1.124.01. и по электронной почте petrov@ism.ac.ru

Автореферат разослан «_____» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н.



Петров Е. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Разработка способов получения материалов на основе нитридов железа представляет актуальное направление исследований в области материаловедения. Интерес к нитридам железа обусловлен уникальным сочетанием магнитных, коррозионных и механических свойств, открывающим широкие возможности для их практического применения: в металлургии, катализе, микроэлектронике, биомедицине и энергетике. В условиях растущих экологических требований и ограниченности ресурсов редкоземельных элементов, традиционно используемых в производстве магнитных материалов, нитриды железа рассматриваются как эффективная альтернатива, не требующая использования редкоземельных элементов, и потенциально позволяют снизить экологическую нагрузку, связанную с их добычей и переработкой. Согласно диаграмме состояния железо-азот, существует несколько соединений нитридов железа. Наиболее востребованными в настоящее время являются γ' -Fe₄N и ϵ -Fe₃N_x, их удельная намагниченность насыщения (до 209 эме/г) значительно выше, чем у ферритов, хотя и ниже, чем у металлического железа, однако они обладают повышенной коррозионной стойкостью и твердостью до 550 HV. Фазы γ' -Fe₄N и ϵ -Fe₃N_x представляют собой соединения с гранецентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной решеткой соответственно. Фаза γ' -Fe₄N имеет узкую область гомогенности в интервале концентраций азота 19–21 ат. %. Фаза ϵ -Fe₃N_x имеет широкую область гомогенности, сильно зависящую от условий синтеза, и варьируется в интервале концентраций азота от 21 до 33 ат. %. Особенностью нитридов железа является их ограниченная стабильность. В процессе азотирования одновременно с образованием нитридов железа протекает необратимый процесс их диссоциации на металлическое железо и атомарный азот. Выделяющийся при этом атомарный азот рекомбинирует с образованием молекулярного азота (N₂), который химически инертен по отношению к железу. Поэтому получение однофазных нитридов железа при азотировании весьма затруднительно.

Наиболее широко распространенный метод высокотемпературного газового азотирования, проводящийся в электрических печах при температурах от 300 до 650 °С в потоке аммиака, характеризуется значительной энергоемкостью (длительность процесса достигает до 100 часов), необходимостью использования сложного оборудования и проблемами экологической безопасности, связанными с организацией детоксикации остатков аммиака, доля которых составляет от 40 до 65 об. %. Менее распространенные способы азотирования железа, такие как метод осаждения из паровой фазы, золь-гель метод, механохимический метод, требуют дорогостоящего оборудования, при этом обладают низкой производительностью.

Альтернативой существующим методам азотирования железа является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Однако прямое азотирование железа в режиме классического СВС невозможно в силу следующих ограничений. Во-первых, железо не взаимодействует с молекулярным азотом. Во-вторых, реакция взаимодействия железа с атомарным азотом отличается низким тепловыделением (до минус 47 кДж/моль), недостаточным для обеспечения протекания химических реакций в самоподдерживающемся режиме. Для решения проблемы низкого тепловыделения при синтезе нитридов железа была применена предложенная А.Г. Мержановым идея организации термически сопряженных процессов СВС. В этом случае осуществляется совместное горение двух смесей без химического взаимодействия между ними. Теплота горения сильно экзотермической (тепловыделяющей) смеси способствует повышению температуры и реализации горения другой, слабо экзотермической смеси.

Предложенный метод прямого синтеза нитридов железа представляет собой новый подход, обладающий преимуществами по сравнению с существующими методами получения: исключает необходимость использования сложного и дорогостоящего оборудования, сокращает

продолжительность процесса с часов до минут, а также минимизирует риск экологических загрязнений.

Целью диссертационной работы является разработка способа одностадийного синтеза порошков нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией, а также определение физико-химических закономерностей формирования состава и структуры конечных продуктов в системе Fe–N–C–O.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Экспериментальное определение оптимальных условий получения порошков нитридов железа, включающее выбор азотсодержащей добавки, состава тепловыделяющих смесей, массовых соотношений компонентов, конфигурации оснастки, состава и давления газовой среды.
2. Исследование закономерностей протекания процесса азотирования железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией: измерение температуры азотирования, анализ и изучение температурных профилей процесса азотирования железа.
3. Определение фазового и химического состава продуктов азотирования железа, а также установление зависимостей между составом исходной шихты, условиями синтеза и выходом нитридов железа ϵ -Fe₃N_x и γ' -Fe₄N, включая изменение параметров кристаллической решетки ϵ -Fe₃N_x.
4. Исследование морфологии и структуры продуктов азотирования железа, а также разработка модели механизма формирования частиц со структурой «ядро-оболочка».
5. Исследование термической стабильности продуктов азотирования железа в атмосфере воздуха.
6. Исследование магнитных свойств продуктов азотирования железа: удельная намагниченность насыщения, коэрцитивная сила и остаточная намагниченность.

Научная новизна работы

1. Впервые разработан и реализован метод одностадийного синтеза нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией, позволяющий обеспечить протекание процесса азотирования порошка железа в присутствии азотсодержащих добавок.
2. Доказано влияние природы азотсодержащей добавки и состава тепловыделяющей смеси на процесс формирования нитридов и карбонитридов железа. Определены условия процесса азотирования порошка карбонильного железа в присутствии (NH₂)₂CO в сопряжении с тепловыделяющей смесью состава Ti+C, что позволило достичь выхода нитридов железа выше 80 мас. %.
3. Предложена модель механизма формирования частиц со структурой «ядро-оболочка». На основании полученных экспериментальных данных показано, что образование фаз композиции Fe_xN–Fe₃C преимущественно происходит на границе раздела между металлическим ядром и аморфной оболочкой состава CN_x.
4. Экспериментально обоснована возможность частичного замещения азота углеродом в решетке ϵ -Fe₃N_x при азотировании железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией, что приводит к формированию карбонитридной фазы ϵ -Fe₃N_{1-x}C_x.
5. Установлено, что продукты азотирования железа обладают термической стабильностью на воздухе до 350 °С. Повышение температуры до 400 °С приводит к диссоциации нитридов железа и последующим образованием оксидов железа.
6. Установлено, что продукты азотирования железа характеризуются ферромагнитными свойствами, с удельной намагниченностью насыщения 142–165 эме/г и коэрцитивной силой до 125 Э.

Практическая значимость работы

1. Разработан новый эффективный способ одностадийного синтеза порошков нитридов железа в виде сферических частиц со структурой «ядро-оболочка», включающей поликристаллическое ядро и нанокристаллическую или аморфную оболочку (ноу-хау № 2-2025 от 10.11.2025 г. «Азотирование порошка железа с использованием тепловыделяющих составов»).

2. Получены экспериментальные данные о влиянии параметров процесса азотирования железа (содержание $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ от 15 до 30 мас. %, состав тепловыделяющей смеси $\text{Ti}+\text{C}$, массовое соотношение ХП/железо – 1,5:1, размер частиц железа ≤ 10 мкм) на фазовый и элементный состав продуктов азотирования железа, что позволило определить оптимальные условия синтеза, обеспечивающие наибольший выход нитридов железа.

3. Предложены методы управления фазовым составом и структурой продуктов азотирования железа, основанные на установленных закономерностях процесса азотирования, включая влияние содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, состава тепловыделяющей смеси и условий проведения синтеза.

4. Получены азотированные порошки железа с выходом нитридов железа выше 80 мас. %. Основной фазой является $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ с диапазоном параметра «х» = 0,88–1,23.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Способ одностадийного синтеза нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией.

2. Закономерности влияния состава реакционной смеси (содержание азотсодержащей добавки, состав и соотношение тепловыделяющих смесей) на температурный режим процесса азотирования, фазовый состав и микроструктуру продуктов азотирования.

3. Закономерности формирования фазового и элементного состава продуктов азотирования железа, включая изменение параметров кристаллической решетки $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ в зависимости от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

4. Модель механизма фазо- и структурообразования в системе Fe-N-C-O при азотировании железа.

5. Закономерности изменения термической стабильности и магнитных свойств продуктов азотирования железа.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа «Получение порошков нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией» соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (отрасль науки – технические), в частности направлениям исследований:

- пункт 1 «Поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях»;
- пункт 2 «Экспериментальные методы исследования химической динамики»;
- пункт 4 «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения...»;
- пункт 5 «Процессы аналоги горения... процессы горения в устройствах и аппаратах для получения веществ и продуктов; управление процессами горения».

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XX, XXII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 2023, 2025, Москва, ИМЕТ РАН; 21-я Международная школа-конференция имени Б.А. Калина для молодых ученых и специалистов «Новые материалы: Перспективные технологии получения материалов и методы их исследования», 2023, Москва, НИЯУ МИФИ; XIII Всероссийская

конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы–2024», 2024, Санкт-Петербург; XVI International Symposium on «Self-propagating High-Temperature Synthesis (SHS)», 2024, Yerevan, Armenia; XI Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела», 2025, Минск, Беларусь; XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 2025, Москва, ИОНХ РАН.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 6 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 7 тезисов в сборниках трудов перечисленных выше конференций, получен 1 ноу-хау.

Личный вклад автора

Автором выполнен анализ литературных данных по теме исследования; совместно с научным руководителем сформулированы цель и задачи работы. При непосредственном участии автора были проведены эксперименты по азотированию железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией, исследовано влияние азотсодержащих добавок на состав продуктов азотирования железа, определены свойства полученных порошков и предложена модель механизма азотирования порошка железа в присутствии азотсодержащих добавок на основе совокупности экспериментальных данных. Автор принимал непосредственное участие в формулировке основных положений диссертации, написании статей и результатов работы, представленных на научно-практических конференциях.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечивается использованием современных, взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик при проведении процесса азотирования железа, исследовании фазового состава, микроструктуры, термической стабильности и магнитных свойств продуктов азотирования железа, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Достоверность полученных результатов подтверждена публикацией основных данных в научных журналах, докладами, обсуждениями результатов на конференциях, семинарах и ноу-хау.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных источников и приложения. Общий объем работы составляет 145 страниц, включая 49 рисунков, 18 таблиц и библиографию из 184 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность темы диссертационной работы, отражены научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор по теме диссертационной работы. В рамках главы проведен анализ физико-химических свойств нитридов железа. Рассмотрены существующие методы синтеза нитридов железа и выявлены их ограничения. На основании проведенного сравнительного анализа обоснована научная и практическая целесообразность применения метода СВС для получения нитридов железа. На основе аналитического обзора по теме диссертационной работы сформулированы цель и основные задачи исследования.

Во второй главе представлены свойства исходных порошковых материалов, изложена методика проведения экспериментов, включающая подготовку исходной порошковой шихты, схему экспериментальной установки и условия проведения процесса азотирования. Описаны методики измерения температуры азотирования и исследования термической стабильности продуктов азотирования железа. Представлены методы анализа нитридов железа, к которым относятся: РФА, СЭМ, ПЭМ, химический анализ и вибрационная магнитометрия.

Для азотирования использовались порошки карбонильного и металлического железа с размером частиц от 1 до 150 мкм (таблица 1).

Таблица 1. Исходные порошки железа

Марка	ВС-1	Р-100-Ф2	ОСЧ-6-2	ПЖВ-1
Размер частиц, мкм	1–5	3–8	30–50	70–150

В качестве азотсодержащих добавок использовались аммонийные соединения, разлагающиеся с выделением аммиака, который обладает высокой активностью как азотирующая среда по сравнению с молекулярным азотом (таблица 2).

Таблица 2. Состав азотсодержащих добавок

Марка	Химическая формула
Мочевина «ЧДА»	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
Хлорид аммония «ХЧ»	NH_4Cl
Бикарбонат аммония «ХЧ»	NH_4HCO_3

Для организации горения в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией использовались тепловыделяющие смеси, так называемые химические печи (далее по тексту ХП). Их выбор обусловлен различной температурой горения и широкой распространенностью в технологии СВС (таблица 3).

Таблица 3. Состав тепловыделяющих смесей и их адиабатические температуры горения

Состав	Ni+Al	Si+N ₂	5Ti+3Si	Ti+C
Адиабатическая температура горения, К	1911	2358	2673	3289

Смешивание исходных порошков производилось в смесителе типа «пьяная бочка» со стальными шарами (отношение массы исходных порошков к массе шаров составляло 1:5) в течение двух часов при частоте вращения 30 об/мин. Смешивание производилось отдельно для составов ХП и смеси порошка железа с азотсодержащими добавками.

Эксперименты по определению оптимальных условий азотирования проводились в кварцевой лодочке (рисунок 1а). В кварцевую лодочку засыпали состав ХП. Затем засыпали смесь порошка железа с азотсодержащей добавкой.

Основной синтез проводился в кварцевой трубке (рисунок 1б). В центр кварцевой трубки устанавливали бумажный цилиндр диаметром 18–19 мм, в который засыпали смесь порошка с азотсодержащей добавкой. В пространство между стенками кварцевой трубки и бумажным цилиндром засыпали состав ХП.

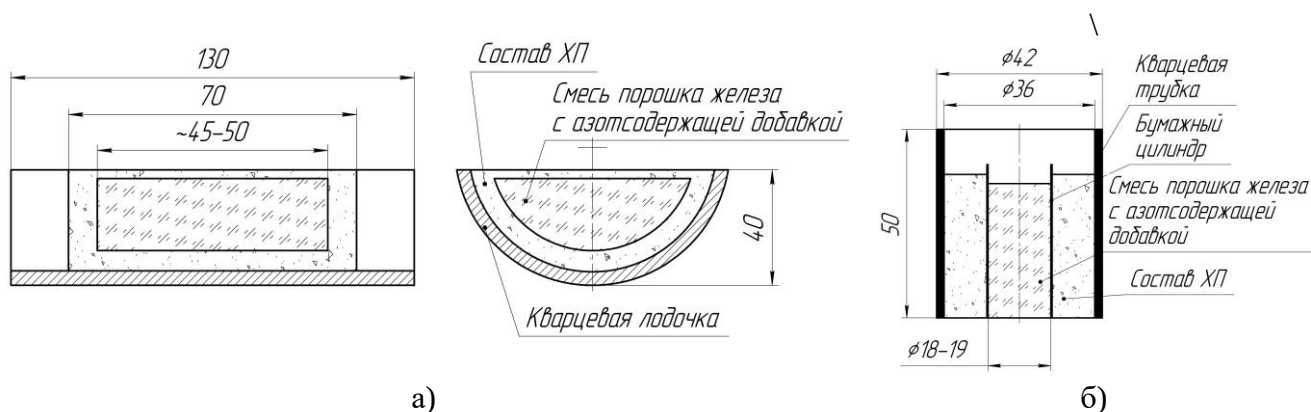


Рисунок 1 – Схема оснастки: (а) – кварцевая лодочка; (б) – кварцевая трубка

Температуру азотирования регистрировали в центре или на периферии образца (на расстоянии 3 мм от границы тепловыделяющей смеси) термопарой ВР5/ВР20 (рисунок 2а), сигнал с термопары регистрировали термоэлектрическим методом посредством аналогово-цифрового преобразователя (АЦП). Дополнительно проводилось исследование режима взаимодействия смеси порошка железа с азотсодержащей добавкой после механической активации (МА). МА проводили в планетарной мельнице АГО-2 при 2200 об/мин барабанов активатора в течение 5 минут. В данном случае синтез производился без использования состава ХП (рисунок 2б). Смесь порошка железа с азотсодержащей добавкой засыпали в кювету для шихты, оснащенную нижним подогревом из нихромовых спиралей. Для инициирования реакции горения использовалась вольфрамовая спираль. Регистрация температуры и скорости горения производилась посредством двух термопар. Кювета со смесью порошка железа помещалась в реактор, в котором после 3 циклов вакуумирования и заполнения азотом устанавливали давление азота до 0,1 или 2,5 МПа.

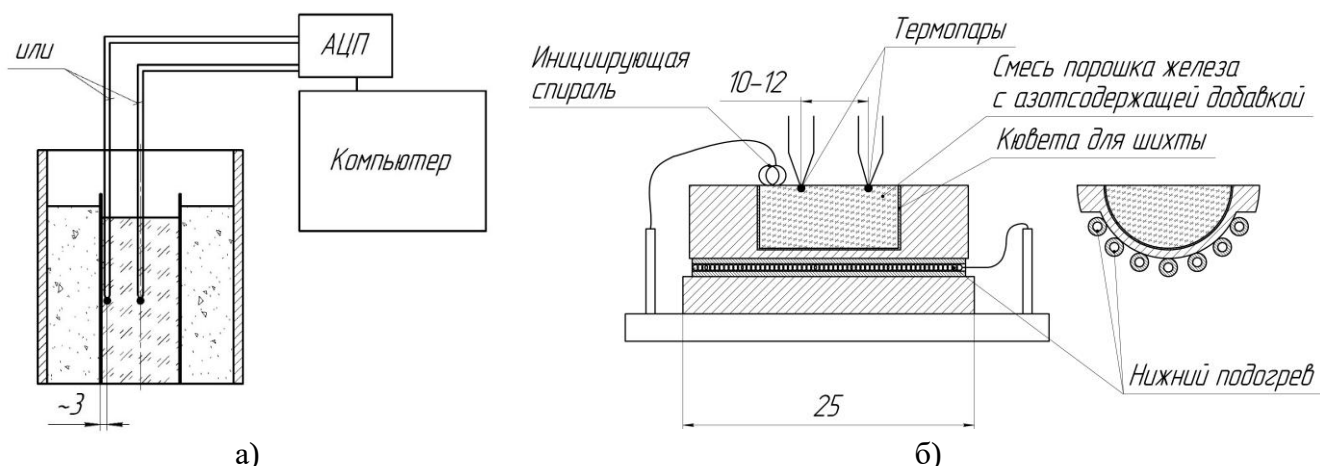


Рисунок 2 – Схема измерения температуры азотирования (а); схема исследования режима взаимодействия смеси порошка железа с азотсодержащей добавкой после МА (б)

Процесс азотирования железа проводился в СВС-реакторе (рисунок 3) в атмосфере азота или аргона.

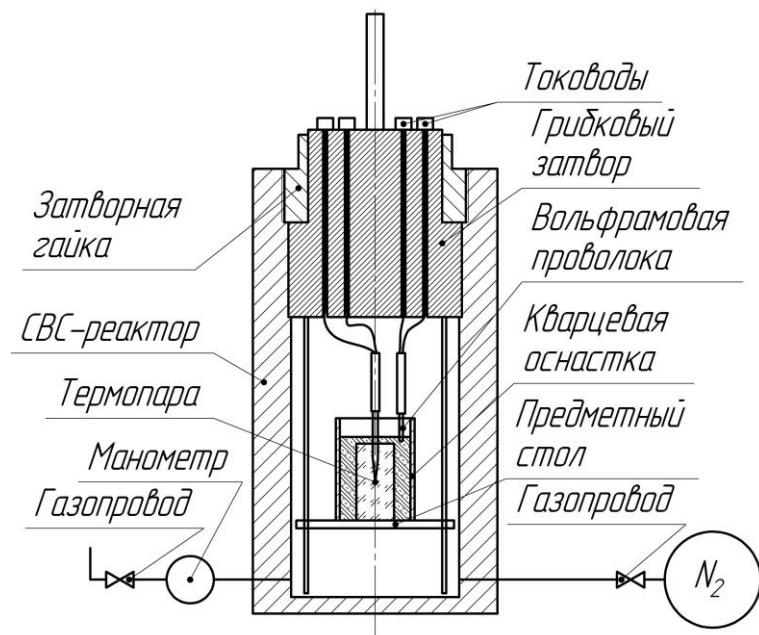


Рисунок 3 – Схема СВС-реактора

Оснастку со смесями помещали на предметный стол, прикрепленный к грибковому затвору. В состав ХП устанавливали вольфрамовую проволоку для инициирования СВС-реакции. Для измерения температуры азотирования в смесь порошка железа с азотсодержащей добавкой устанавливали термопару. Грибковый затвор устанавливали в корпус СВС-реактора, после чего его запирали затворной гайкой.

Перед процессом азотирования СВС-реактор продувался газом для удаления воздуха через газопровод. После продувки закачивали газ до давления от 0,1 до 6 МПа, контроль давления производился посредством манометра. Производили инициирование СВС-

реакции за счет пропускания электрического тока через тоководы. По окончании процесса азотирования выдерживалось давление газа до полного остывания шихты (15 минут). Продукты

азотирования железа извлекали и отделяли от прореагировавшего состава ХП, после чего продукты азотирования железа измельчали в ступке и просеивали на лабораторном сите с размером ячеек 20 мкм для отделения от оплавленных фрагментов железа.

Для исследования термической стабильности продукты азотирования железа отжигали в муфельной печи в атмосфере воздуха. Нагрев производился со скоростью 5 °С в минуту с выдержкой в течение 30 и 120 минут при температурах 300, 350 и 400 °С.

РФА выполнялся на дифрактометре ДРОН-3М с FeK α или CuK α излучением. На этапе определения оптимальных условий количественный фазовый состав определяли методом корундовых чисел, погрешность определения составляла 20 %. Анализ фазового состава проводился с использованием базы ICDD PDF2. Параметры элементарной ячейки уточнялись с помощью эталона Si (NIST SRM 640D), полнопрофильный анализ выполнялся в JANA2006 методом Ритвельда. Взвешенный (R_{wp}) фактор расхождения находился в интервале: $R_{wp} = 8 \%$.

Исследование морфологии и микроструктуры продуктов азотирования железа, а также рентгеноспектральный микроанализ проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss UltraPlus с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА) INCA Energy 350 XT.

Для подготовки ламелей для ПЭМ и анализа мишеней использовался СЭМ Helios G4 CX. Исследования тонкой структуры выполнены на ПЭМ JEM-2100 Plus при ускоряющем напряжении 200 кВ с использованием энергодисперсионного анализатора JEOL EX24261M1G5T. Длина камеры в режиме дифракции составила 50 см.

Проводился химический анализ продуктов азотирования железа на содержание железа (Fe), азота (N), углерода (C) и кислорода (O). Содержание Fe определяли фотокolorиметрическим методом (фотометр ФЭК-3). Содержание N и O определяли методом восстановительного плавления в индукционной печи ($T > 3273$ K). Содержание C определяли с помощью метода инфракрасного поглощения (анализатор углерода IR-112 LECO). Содержание $C_{своб}$ и $C_{связ}$ разделяли предварительным растворением в смеси HF и HNO $_3$.

Магнитные характеристики продуктов азотирования железа измеряли с помощью вибрационного магнитометра M4500.

Третья глава посвящена определению оптимальных условий процесса азотирования. Предварительно оптимальные условия азотирования порошка железа в присутствии ХП были определены в кварцевой лодочке, включающие: влияние природы газовой среды (азот или аргон) и давления газа в реакторе, влияние дисперсности исходного порошка железа, подбор азотсодержащей добавки и ее массовое содержание в исходном порошке железа, состав ХП и его массовое соотношение к смеси железа с азотсодержащей добавкой. Также проведено измерение температуры азотирования и установлены зависимости ее значений от исследуемых составов.

Была установлена независимость состава продуктов азотирования от природы газовой среды в реакторе (азот или аргон). Поэтому все дальнейшие эксперименты были проведены в среде азота как дешевого и доступного газа. Показано, что в условиях эксперимента молекулярный азот не взаимодействует с порошком железа в диапазоне давлений от 0,1 до 6 МПа. Образования нитридов железа при отсутствии азотсодержащих добавок не наблюдалось ни при одном из составов ХП. Основная роль давления азота в реакторе состоит в удержании газообразных продуктов разложения азотсодержащих добавок в зоне реакции. При давлении до 1 МПа процесс сопровождался разбрызгиванием реакционной смеси. Повышение давления от 1 до 3 МПа приводило к увеличению выхода нитридов железа в продуктах азотирования железа. Дальнейшее увеличение давления (свыше 3 МПа) не оказывало существенного влияния на фазовый состав продуктов азотирования железа.

При исследовании влияния размера частиц исходного порошка железа на выход нитридов железа было установлено, что лучшие результаты были достигнуты при использовании порошка карбонильного железа с размером частиц не более 10 мкм.

При выборе оптимального состава ХП установлена сложность использования состава Si+N₂ из-за срыва волны горения в условиях эксперимента. Применение ХП состава Ni+Al приводит к низкому выходу нитридов железа, основными продуктами являются твердые растворы азота в железе (α' -FeN_{0,0560} и γ -FeN_{0,0324}). Для азотирования порошка железа наиболее пригодными ХП оказались составы Ti+C и 5Ti+3Si.

При выборе азотсодержащих добавок было установлено, что применение NH₄HCO₃ и NH₄Cl является нецелесообразным для получения нитридов железа, выход которых не превышал 10 мас. %, а основными продуктами являлись оксиды железа. Азотирование порошка железа в присутствии (NH₂)₂CO позволило получить наибольший выход нитридов железа. На рисунке 4 представлена типичная дифрактограмма продуктов азотирования железа, полученных в присутствии (NH₂)₂CO. Состав продуктов азотирования является многофазным, включающим ϵ -Fe₃N_x, θ -Fe₃C, α -Fe и небольшое количество γ' -Fe₄N.

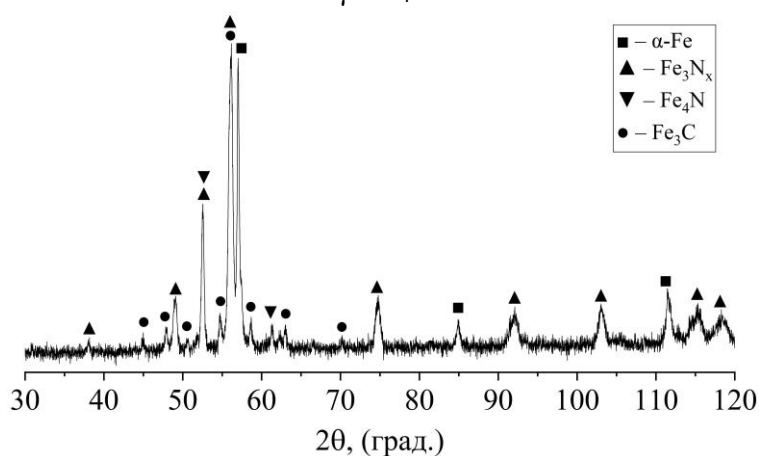


Рисунок 4 – Типичная дифрактограмма продуктов азотирования железа, полученных в присутствии (NH₂)₂CO

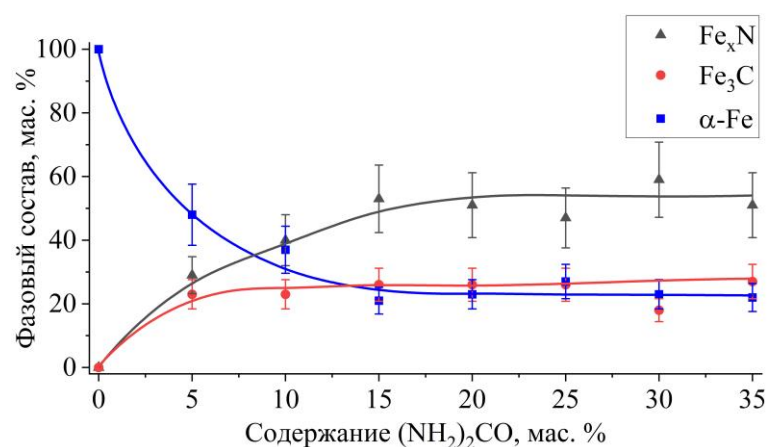


Рисунок 5 – Зависимость фазового состава продуктов азотирования железа от содержания (NH₂)₂CO (расчет методом корундовых чисел)

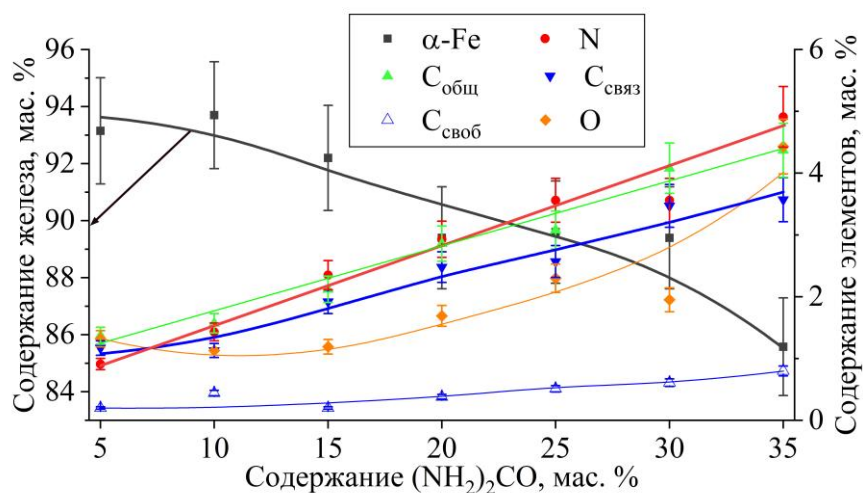
На рисунке 5 представлена зависимость фазового состава продуктов азотирования железа от содержания (NH₂)₂CO. При увеличении содержания до 15 мас. % (NH₂)₂CO наблюдается снижение содержания α -Fe при одновременном увеличении выхода ϵ -Fe₃N_x. При содержании от 15 до 30 мас. % (NH₂)₂CO фазовый состав продуктов азотирования остается постоянным в пределах ошибки эксперимента. Выход θ -Fe₃C остается постоянным уже при содержании от 5 мас. % (NH₂)₂CO.

Из данных таблицы 4 следует, что значение параметра «х» в фазе ϵ -Fe₃N_x зависит от содержания (NH₂)₂CO. При увеличении содержания (NH₂)₂CO от 15 до 30 мас. % параметр «х» увеличивается практически на 35 %.

Таблица 4. Состав $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ при различном содержании $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

Содержание $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, мас. %	Значение параметра «х» в $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$
15	От 0,88 до 0,98
30	От 1,09 до 1,23

На рисунке 6 представлена зависимость элементного состава продуктов азотирования железа от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ по данным химического анализа. С увеличением содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в продуктах азотирования железа наблюдается рост доли всех элементов, входящих в состав $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$: N, C (общий и связанный) и O, при этом наблюдается снижение доли железа. Независимость фазового состава продуктов азотирования железа от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ выше 15 мас. % при одновременном увеличении доли N и C в фазе $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ можно объяснить насыщением азотом фазы $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ и частичным замещением атомов азота на атомы углерода с образованием карбонитрида железа $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x\text{C}_{1-x}$. Образующийся при этом карбонитрид железа $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x\text{C}_{1-x}$ изоструктурен гексагональной фазе $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$. Гексагональные фазы $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ и $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x\text{C}_{1-x}$ могут существовать в широких диапазонах состава. Отсутствие оксидов железа при одновременном увеличении содержания кислорода объясняется адсорбированием влаги на поверхности частиц.

Рисунок 6 – Зависимость элементного состава продуктов азотирования железа от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

Было проведено определение оптимального массового соотношения составов ХП к смеси порошка железа с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Установлено, что при использовании ХП составов $5\text{Ti}+3\text{Si}$ и $\text{Ti}+\text{C}$ оптимальные массовые соотношения составили 2,75:1 и 1,5:1 соответственно. Выход нитридов железа в обоих случаях достигал 70 мас. % (таблица 5). При этом в продуктах азотирования железа наряду с целевыми фазами были обнаружены продукты горения ХП (TiC или Ti_5Si_3). При использовании кварцевой трубки продукты азотирования легко отделялись от ХП и не смешивались с ней.

Таблица 5. Фазовый состав продуктов азотирования железа, полученных в кварцевой лодочке при оптимальных соотношениях составов ХП

Состав ХП	Соотношение ХП/ $\text{Fe}+30$ мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Фазовый состав, мас. %					
		$\alpha\text{-Fe}$	$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	TiC	Ti_5Si_3
$5\text{Ti}+3\text{Si}$	2,75:1	17,4	64,7	2,1	7,5	–	8,3
$\text{Ti}+\text{C}$	1,5:1	14,4	69,5	–	6,6	9,5	–

Результаты элементного анализа продуктов азотирования железа, полученных в оптимальных условиях, представлены в таблице 6. Повышенное содержание связанного углерода в продуктах, полученных с ХП состава Ti+C, объясняется присутствием TiC, что подтверждается данными РФА.

Проведенные исследования по определению оптимального соотношения состава ХП к смеси порошка железа с $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ выявили преимущество ХП состава Ti+C. Установлено, что для достижения сопоставимых результатов расход ХП состава Ti+C в 1,8 раза ниже по сравнению с ХП состава 5Ti+3Si.

Таблица 6. Элементный состав продуктов азотирования железа, полученных в кварцевой лодочке при оптимальных соотношениях составов ХП

Состав ХП	Соотношение ХП/Fe+30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Элементный состав, мас. %						
		$C_{\text{общ}}$	$C_{\text{связ}}$	$C_{\text{своб}}$	O	N	Fe	Σ
5Ti+3Si	2,75:1	2,32	2,27	0,05	1,46	3,33	86,20	93,31
Ti+C	1,5:1	3,78	2,83	0,95	2,56	3,84	80,34	90,52

В результате проведенных экспериментов в кварцевой лодочке найдены оптимальные условия процесса азотирования железа: начальное давление азота в реакторе – 3 МПа; карбонильное железо с размером частиц не более 10 мкм; азотсодержащая добавка $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 15–30 мас. %; ХП состава Ti+C; массовое соотношение ХП к смеси порошка железа с $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 1,5:1.

Дальнейшие эксперименты были проведены в кварцевой трубке.

На рисунке 7 представлены температурные профили процесса азотирования железа в

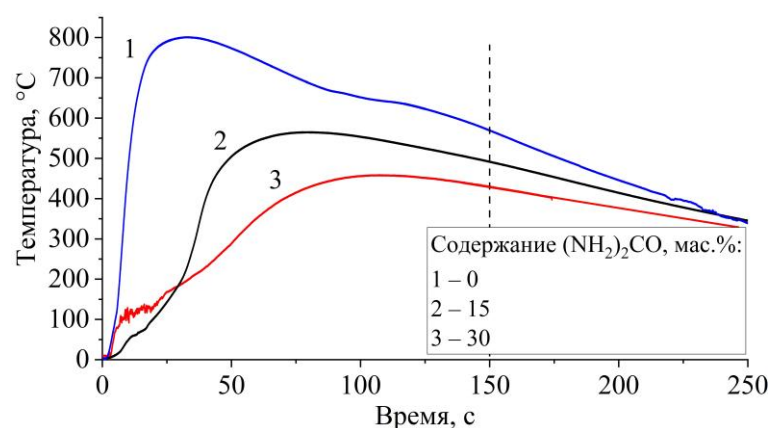


Рисунок 7 – Температурные профили процесса азотирования железа с различным содержанием $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

зависимости от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Измерение температуры в данном случае производилось в центральной части образца. Самая высокая температура была зарегистрирована при нагреве порошка железа без введения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. В этом эксперименте наблюдался прогрев порошка железа до 800 °С. При охлаждении при температуре 700 °С на кривой 1 имеется температурное плато, соответствующее фазовому переходу из γ -Fe в α -Fe. При введении в порошок железа 15 мас. % (кривая 2) и 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (кривая 3) наблюдались температурные плато в диапазоне 100–

250 °С, свидетельствующие о разложении $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Максимальная температура азотирования в этих экспериментах составила 560 и 460 °С соответственно. Пунктирной линией обозначен момент времени (150 с), используемый как начало отсчета при определении скорости охлаждения реакционной шихты на кривых 1-3. Для порошка железа без введения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ скорость охлаждения составляла 2,3 град/с. С увеличением содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ скорость охлаждения понижалась с 1,5 до 1 град/с за счет выделения тепла при реакции взаимодействия железа с продуктами разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Также на рисунке 7 наблюдается сдвиг по времени максимальных значений температур азотирования для кривых 1–3, зависящий от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в порошке железа.

В таблице 7 представлены зависимости температуры азотирования и фазового состава от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. При содержании 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ выход нитридов железа составил выше 80 мас. %.

Таблица 7. Зависимость максимальной температуры азотирования и фазового состава продуктов азотирования железа от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

№	Содержание $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, мас. %	Максимальная температура, °C	Содержание, мас. %			
			$\alpha\text{-Fe}$	$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$	$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$
1	0	800	100	—	—	—
2	15	560	21,1	61,3	11,7	5,9
3	30	460	7,8	81,6	9,1	1,6

На рисунках 8 (а, б) представлены температурные профили процесса азотирования железа, содержащего 15 и 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Максимальная температура на периферии образцов составила 730 и 800 °C, а в центральной части 650 и 460 °C соответственно. Для обоих составов при температурах 100–250 °C наблюдалось присутствие температурного плато, что связано с разложением $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. При температуре выше 250 °C скорость нагрева образца, содержащего 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, увеличилась и практически соответствовала скорости нагрева, измеренной на периферии, что может быть связано с началом процесса азотирования железа, сопровождающимся выделением тепла. При этом после достижения максимальной температуры на температурном профиле 1, наблюдается более быстрый переход к стадии охлаждения по сравнению с температурным профилем 2, что также указывает на тепловыделение при реакции взаимодействия железа с продуктами разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. В обоих случаях можно наблюдать понижение температуры азотирования с увеличением содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в железе и медленное охлаждение в центральной части образцов после достижения максимальной температуры. Вероятно, это связано с экзотермическим характером взаимодействия железа с продуктами разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

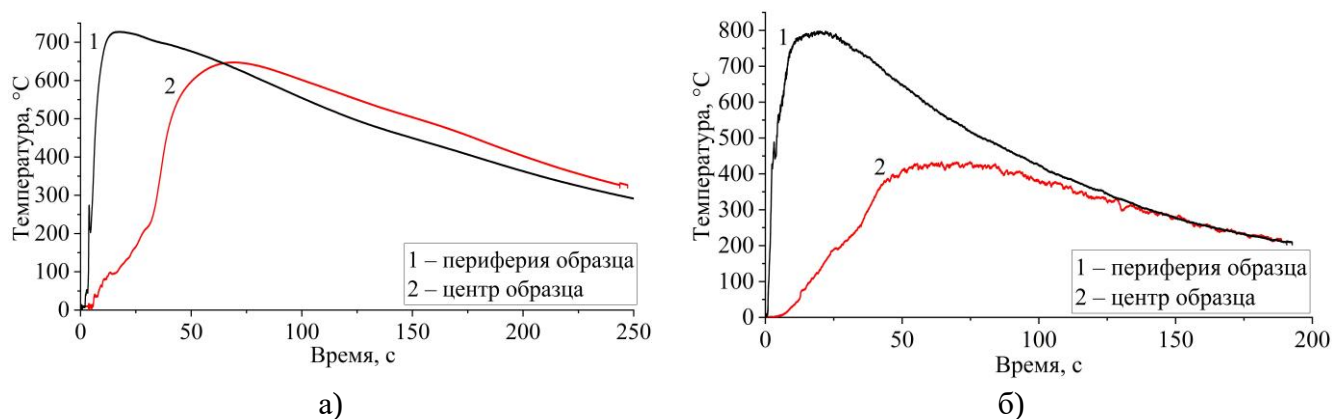


Рисунок 8 – Температурные профили процесса азотирования железа:
(а) с 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; (б) с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

Была проведена серия экспериментов по исследованию влияния диаметра образца на температуру азотирования и фазовый состав продуктов азотирования железа, содержащего 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Согласно данным таблицы 8, изменение диаметра образца в диапазоне от 14 до 20 мм не оказывает существенного влияния на фазовый состав продуктов азотирования железа. Несмотря на то, что разница температур в центральной части образцов различного диаметра достигает 140 °C, этого диапазона температуры оказывается недостаточно для значимого изменения фазового состава продуктов азотирования железа.

Таблица 8. Зависимость максимальной температуры азотирования и фазового состава продуктов азотирования железа от диаметра образца, содержащего 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Диаметр, мм	Максимальная температура, °C	Содержание, мас. %			
		$\alpha\text{-Fe}$	$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$	$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$
14	530	22,6	62,9	10,6	3,9
17	615	22,0	60,2	11,7	6,1
20	670	21,1	61,3	11,7	5,9

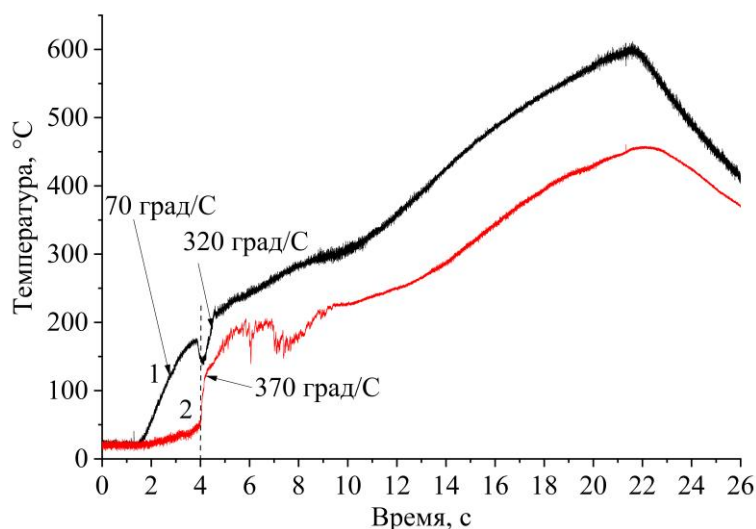


Рисунок 9 – Температурные профили процесса азотирования железа с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ после МА

повышения реакционной способности порошок железа с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ подвергали предварительной механической активации (МА) в планетарной мельнице в течение 5 мин. На рисунке 9 представлены температурные профили процесса азотирования железа, полученные при исследовании условий взаимодействия смеси порошка железа с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ после МА. Кривая профиля 1 в первые 3,5 секунды указывает на рост температуры со скоростью 70 град/с до температуры 170 °C, за счет нагрева от иницирующей спирали и нижнего подогрева. Далее наблюдается эндотермический пик и понижение температуры до 140 °C, что связано с разложением $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Почти одновременно, по истечении 4 секунд, происходит нагрев образца со скоростью до 370 град/с до температуры 220 °C за счет протекания реакции во всем объеме, что возможно при накоплении (образовании) активных продуктов в результате разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и их взаимодействии с железом, в результате которого выделилось тепло. Затем наблюдалось снижение скорости нагрева до 25 град/с, а нагрев на кривой профиля 1 производился до 600 °C. Дальнейшее увеличение температуры может быть связано с взаимодействием железа с продуктами разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и с поступлением тепла от нижнего подогрева.

Четвертая глава посвящена исследованию структуры и морфологии продуктов азотирования железа, механизму и стадийности формирования нитридов железа в условиях синтеза.

Исходные частицы порошка железа имеют правильную сферическую форму (рисунок 10а). Частицы с размерами 1–2 мкм склонны к агломерации, тогда как крупные частицы практически не агломерируются. Продукты азотирования железа образуют агломераты (рисунок 10б). Учитывая, что процесс азотирования железа в нашем случае производится в диапазоне температур от 400 до 800 °C, т.е. ниже температуры плавления железа и его соединений, можно сделать вывод, что в ходе реакции образуются промежуточные продукты, объединяющие частицы в агломераты.

В ходе экспериментов по измерению температуры азотирования в присутствии ХП были установлены закономерности процесса азотирования при различном содержании $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Однако полученных данных было недостаточно, чтобы охарактеризовать режим протекания реакции при взаимодействии железа с продуктами разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Для этого были дополнительно проведены эксперименты по азотированию порошков железа с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ без использования ХП согласно рисунку 2б. При использовании смеси порошка железа с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ инициирования реакции взаимодействия не происходило. Для

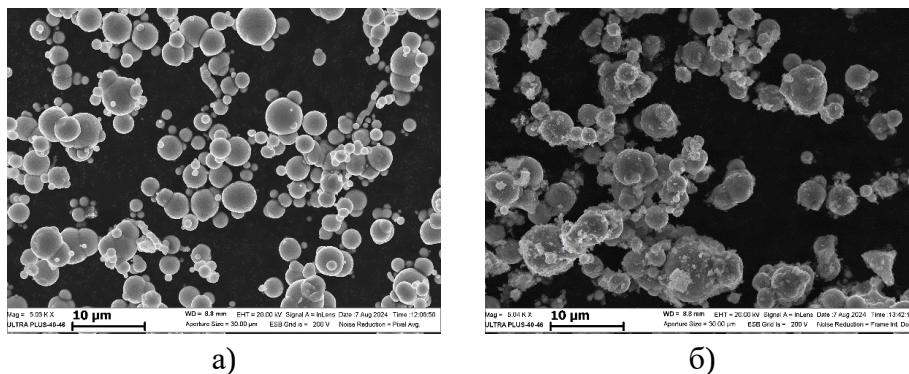


Рисунок 10 – СЭМ-изображения исходных частиц железа (а) и азотированных частиц железа (б)

На рисунке 11а представлено СЭМ-изображение агломерированных частиц. На рисунке 11б представлен фрагмент такого агломерата с участком связующего материала, на поверхности которого видны следы (вмятины) от отделившихся сферических частиц. По данным энергодисперсионного анализа (ЭДС) было установлено, что связующий материал на поверхности скола (точка 1) состоит из: С–52,6; N–39,6; Fe–7,8; O–0 (ат. %), а на поверхности вмятин (точка 2): С–50,6; N–26,4; Fe–7,3; O–16 (ат. %). Было сделано предположение, что связующий материал может представлять собой нитрид углерода (CN_x). Очевидно, в условиях синтеза CN_x формируется в аморфном состоянии. Известно, что при разложении $(NH_2)_2CO$ образуются промежуточные продукты, например, меламин $C_3H_6N_6$, который при нагревании может подвергаться поликонденсации с одновременным выделением аминогрупп и образованием CN_x . Поэтому для подтверждения этого предположения были проведены эксперименты с использованием $C_3H_6N_6$. На рисунке 11в видны частицы железа, объединенные матрицей из полимерной оболочки.

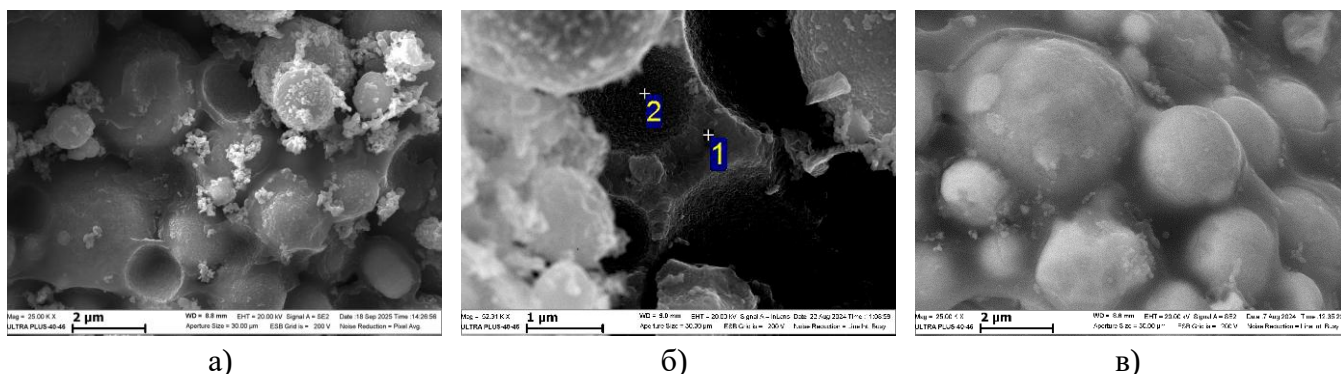


Рисунок 11 – СЭМ-изображения агломерата частиц (а), отдельного фрагмента агломерата (б) и агломерата частиц, связанных полимерной оболочкой при использовании меламина (в)

На рисунках 12 (а, б) представлены СЭМ-изображения двух основных типов оболочек. Первый тип представляет собой оболочки, образованные наноразмерными зернами с размерами до 40 нм (рисунок 12а). Второй тип оболочек образуется преимущественно при высоком содержании $(NH_2)_2CO$ (30 мас. %) в смеси с исходным порошком железа и характеризуется развитой сотовой структурой (рисунок 12б). Данная структура состоит из искривленных листовых пластинок толщиной до 20 нм, связанных между собой и формирующих поры (соты) в верхней части покрытия (высотой до 200 нм). Нижняя часть покрытия под сотами имеет более плотную структуру. Под оболочкой поверхность ядра состоит из зерен округлой или вытянутой формы размерами 10–20 нм, которые по данным ЭДС, соответствуют составу Fe–N–C. Два описанных типа оболочек могут хаотично присутствовать как на разных частицах, так и одновременно на поверхности одной частицы. Наличие сотовых структур, наряду с морфологической неоднородностью, может

свидетельствовать о незавершенности процесса азотирования и сложном, многостадийном характере формирования нитридов железа.

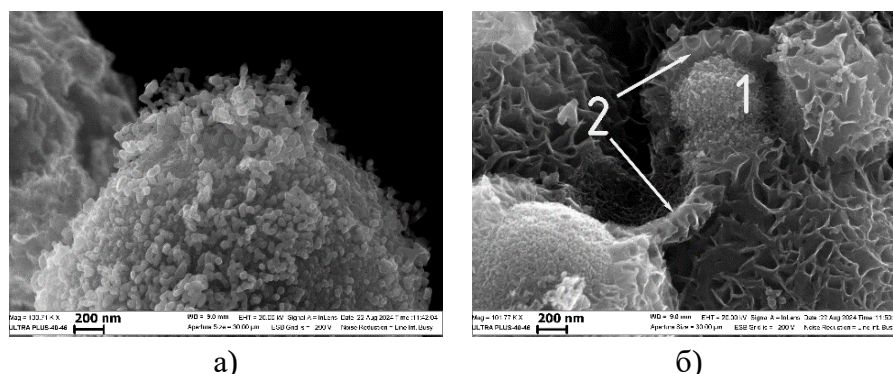


Рисунок 12 – СЭМ-изображения частицы с оболочкой в виде наноразмерных зерен (а) и частиц с оболочкой с развитой сотовой поверхностью (б)

Для более подробного исследования структур «ядро-оболочка» был применен метод ПЭМ. На рисунке 13а представлено ПЭМ-изображение частицы с оболочкой в виде сотовой структуры. Было подтверждено, что частица обладает структурой «ядро-оболочка». Толщина оболочки составляет до 300 нм. На основании расшифровки картины электронной дифракции было установлено, что ядро представляет собой поликристаллическое образование из α -Fe с дисперсными включениями нитрида железа γ '-Fe₄N с размерами 10-30 нм (рисунок 13б). На границе раздела ядра и светлой части оболочки (рисунок 13в) имеется зона с повышенной концентрацией дисперсных образований, являющихся зародышами, формирующими композиции Fe_xN-Fe₃C за счет взаимных диффузионных процессов между ядром и оболочкой. Из рисунка 13г следует, что оболочка имеет аморфную структуру и состоит из двух частей. Светлая часть, где обозначена выделенная для исследования область, и темная часть, шириной до 30 нм, расположенная по внешней границе оболочки. Светлая часть оболочки имеет неоднородную структуру, видны включения в виде зародышей зерен, которые отличаются по размеру и цвету. Темная часть состоит из аморфного углерода.

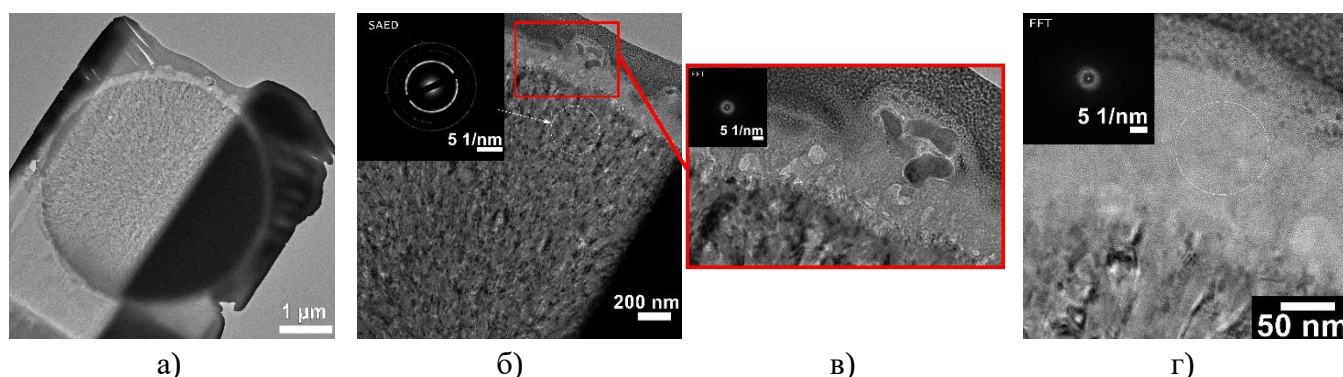


Рисунок 13 – ПЭМ-изображения частицы со структурой «ядро-оболочка» (а), структуры ядра (б), области границы раздела «ядро-оболочка» (в) и структуры оболочки (г)

На рисунке 14 представлен фрагмент ядра и оболочки, выделены области исследований, карты распределения элементов и данные ЭДС (таблица 9). В области 1 (ядро) из карт распределения и данных таблицы 9 следует, что основная примесь в железном ядре – это кислород (9,74 ат. %). Присутствие кислорода можно объяснить наличием адсорбированной влаги или присутствием аморфного феррита Fe_{1-x}O_x. Исходя из карты распределения элементов установлено, что N, C и O равномерно распределены по всему объему ядра. Доля N и C в ядре составляет 2,9 и 3,0 ат. % соответственно. При этом вблизи границы раздела «ядро-оболочка» содержание N и C

постепенно увеличивается и достигает в оболочке 23,8 и 25,1 ат. % соответственно, что подтверждает предложенный выше механизм взаимной диффузии элементов между ядром и оболочкой. По результатам ЭДС-анализа было установлено, что ядро представляет собой типичную для карбонильного железа структуру, состоящую из α -Fe с единичными включениями γ '-Fe₄N.

В области 2 (оболочка) имеется значительное содержание кислорода (34,4 ат. %). Кислород

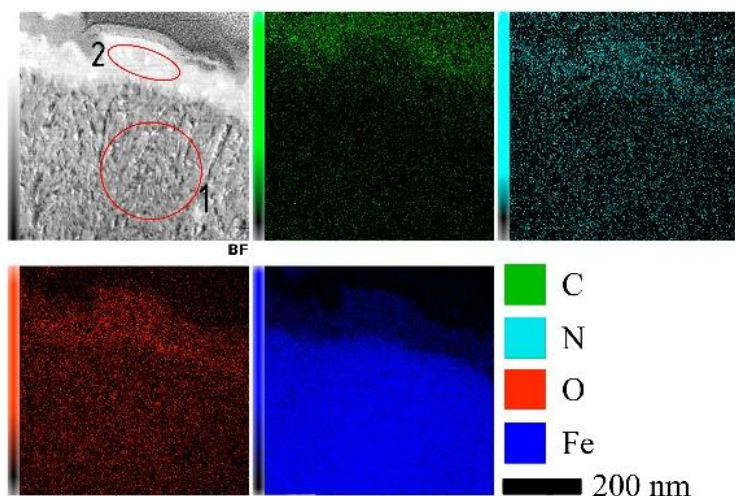


Рисунок 14 – Карта распределения элементов на азотированной частице железа

может присутствовать в адсорбированном виде. Адсорбирование кислорода происходит при обработке порошка и в процессе приготовления к анализу. При контакте с атмосферой поверхность образца адсорбирует воду и одновременно частично окисляется кислородом. Из карт распределения и данных таблицы 9 следует, что светлая область оболочки представляет собой углерод-азотную матрицу с повышенным содержанием кислорода и содержит дисперсные включения железа. Внешняя (темная) часть оболочки состоит из углерода с небольшим содержанием азота.

Появление углерода на поверхности частиц можно объяснить восстановительными реакциями H_2 и CO. Углерод либо осаждается на поверхности азотированных частиц в аморфном состоянии, образуя тонкую пленку, либо реагирует с железом, с образованием θ -Fe₃C. Таким образом, оболочка представляет собой аморфную углерод-азотную фазу, предположительно состава CN_x с дисперсными включениями железа.

Присутствие аморфной оболочки на азотированных частицах железа согласуется с результатами анализа методом СЭМ и РФА и показывает, что в рассматриваемых условиях азотирования процесс кристаллизации не завершен.

Таблица 9. Результаты ЭДС анализа

Элемент	Область 1, содержание		Область 2, содержание	
	Мас. %	Ат. %	Мас. %	Ат. %
Fe	95,3	84,4	44,0	16,7
N	0,8	2,9	15,7	23,8
C	0,7	3,0	14,3	25,1
O	3,2	9,7	26,0	34,4

Исходя из совокупности экспериментальных данных, можно заключить, что процесс азотирования железа в присутствии $(NH_2)_2CO$ протекает в несколько стадий и включает как газовое азотирование, так и твердофазные реакции на границе раздела «ядро-оболочка». Начиная с момента разложения $(NH_2)_2CO$ протекает процесс газового азотирования поверхности железных частиц аммиаком (NH_3), который является одним из основных продуктов разложения $(NH_2)_2CO$. Одновременно с этим, промежуточные продукты разложения $(NH_2)_2CO$ формируют полимерную матрицу, которая впоследствии подвергается термическому старению с образованием оболочек в виде композиции Fe_xN-Fe_3C . Последующая взаимная диффузия компонентов на границе раздела «ядро-оболочка» приводит к формированию наноразмерных зерен сложного состава. Процесс азотирования в присутствии $(NH_2)_2CO$ может быть описан следующей последовательностью стадий:

1. Термическое разложение $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с выделением газообразного NH_3 и промежуточных продуктов разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, одним из которых является $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$.

2. Взаимодействие NH_3 с поверхностью частиц железа с образованием первичного слоя нитридов железа по механизму адсорбции и диссоциации NH_3 . Параллельно происходит поликонденсация промежуточных продуктов разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с образованием полимерной матрицы на основе $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, связывающей частицы железа в агломераты.

3. Термическое старение полимерной матрицы с образованием аморфного нитрида углерода (CN_x). Одновременно продолжается газовое азотирование и начинается взаимная диффузия азота и углерода в приповерхностную область ядра частиц, что приводит к зарождению фаз системы Fe-N-C , включая $\text{Fe}_x\text{N-Fe}_3\text{C}$ и $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x\text{C}_{1-x}$.

4. Формирование отдельных частиц со структурой «ядро-оболочка». Активный процесс взаимной диффузии и рост зерен композиции $\text{Fe}_x\text{N-Fe}_3\text{C}$ и $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x\text{C}_{1-x}$ на границе раздела «ядро-оболочка».

5. Завершение формирования структуры частиц, при котором аморфная оболочка состава CN_x служит источником углерода и азота для образования карбидных, нитридных и карбонитридных фаз на поверхности частицы.

Пятая глава посвящена исследованию термической стабильности и магнитных свойств продуктов азотирования железа.

Из таблицы 10 следует, что исходное карбонильное железо содержит в своем составе элементы О, С и N. По данным РФА, в составе азотированных порошков в присутствии 15 и 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ отсутствуют оксидные фазы, хотя по данным химического анализа в них присутствует значительное количество кислорода, вероятно он может находиться в адсорбированном виде или в виде аморфного феррита ($\text{Fe}_{1-x}\text{O}_x$). В порошках азотированного железа, взятых для испытаний, доминирующей фазой является $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$, содержание которой одинаковое для образцов, полученных в присутствии 15 и 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (таблица 10).

Таблица 10. Состав исходного и азотированного порошка железа

№	Содержание $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, %	Фазовый состав, мас. %				Химический состав, мас. %		
		$\alpha\text{-Fe}$	$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	О	N	С
1-1	0 (исх. Fe)	100	—	—	—	0,39	0,36	0,90
2-1	15	29,1	56,4	2,6	11,9	0,74	2,92	2,38
3-1	30	37,1	53,4	—	9,5	2,55	3,77	3,85

В таблицах 11 и 12 представлены результаты исследований влияния отжига в течение 30 и 120 мин на состав продуктов азотирования железа. После отжига при 350 °С в течение 30 минут доминирование фазы $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ в азотированных образцах сохранилось (таблица 11), при этом образцы начали окисляться. Появились оксиды Fe_3O_4 и Fe_2O_3 , общее содержание которых достигало 6,5 мас. %. При увеличении температуры отжига до 400 °С в обоих образцах произошло окисление значительной доли азотированного порошка. Основная фаза отожженных образцов при 400 °С – это оксиды Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , содержание которых выросло до 70 мас. % за счет окисления кислородом воздуха. При этом наблюдается значительное уменьшение доли $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ (практически в два раза). По данным химического анализа, содержание N и С в порошках при повышении температуры отжига уменьшается. Это возможно за счет перехода N и С в газовую фазу в виде N_2 за счет диссоциации нитридов и в виде CO за счет диссоциации карбида железа по реакции:



и последующего окисления выделившегося углерода. Метастабильность нитридных фаз системы Fe-N аналогична метастабильности цементита ($\theta\text{-Fe}_3\text{C}$) по отношению к железу и углероду в диаграмме состояния железо–углерод (Fe-C). Увеличение содержания $\alpha\text{-Fe}$ после отжига при 350 °С по сравнению с исходным порошком связано с разложением карбида железа по реакции (1).

При отжиге нитридов со структурой $\varepsilon + \gamma'$ в первую очередь происходит диссоциация $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ по реакции:



причем процесс разложения нитридов имеет необратимый характер из-за выделения молекулярного азота, который не взаимодействует с железом. Затем после превращения $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ диссоциирует $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ по реакции:



Судя по тому, что содержание $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ выросло в обоих образцах, реакция (2) в условиях отжига реализуется. Уменьшение содержания $\alpha\text{-Fe}$ до 3 мас. % вызвано окислением железа, как входящего в состав азотированных порошков (ядро), так и образующегося при диссоциации карбида железа, с последующим окислением.

Увеличение времени отжига с 30 до 120 минут смещает начало активного окисления с 400 до 350 °С (таблица 12). Установлено, что наиболее неустойчивыми фазами оказались $\alpha\text{-Fe}$ и $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$. В первую очередь происходит окисление $\alpha\text{-Fe}$, которое практически полностью переходит в Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . Это характерно как для азотированных порошков, так и для исходных порошков железа. Доля $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ постепенно снижается с увеличением температуры отжига и после отжига при 400 °С исчезает полностью, подтверждая реализацию реакции (1). Наиболее стабильными оказались нитриды железа. Во время отжига при 350 °С наблюдается увеличение содержания $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, формирующегося за счет реализации реакции (2), отжиг при 400 °С приводит к его диссоциации по реакции (3). Содержание фазы $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ стабилизируется на уровне 14–21 мас. %, даже длительный отжиг при 400 °С не приводит к ее полной диссоциации, и содержание фазы $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ остается таким же, как после отжига в течение 30 мин. Стабилизация $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$, вероятно, происходит за счет образования защитного внешнего оксидного слоя, препятствующего диффузии N_2 из нитридного слоя.

Таблица 11. Состав исходного и азотированного порошка после отжига в течение 30 мин

№	Содержание $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, % / Т отжига, °С	Фазовый состав, мас. %						Химический состав, мас. %		
		$\alpha\text{-Fe}$	$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	Fe_3O_4	Fe_2O_3	О	Н	С
1-2	0/350	42,7	—	6,5	—	48,6	2,2	12,7	0,26	0,64
1-3	0/400	30,5	—	2,8	—	64,4	2,3	14,3	0,44	0,59
2-2	15/350	26,5	47,7	4,9	14,4	3,2	3,3	1,9	3,00	2,23
2-3	15/400	3,2	21,2	4,0	3,1	49,7	18,8	11,6	2,59	1,39
3-2	30/350	43,1	47,8	—	3,6	2,4	3,2	4,8	3,13	3,06
3-3	30/400	2,9	13,7	4,1	5,0	42,1	32,2	11,9	2,34	1,59

Таблица 12. Состав исходного и азотированного порошка после отжига в течение 120 мин

№	Содержание $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, % / Т отжига, °С	Фазовый состав, мас. %					
		$\alpha\text{-Fe}$	$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	Fe_3O_4	Fe_2O_3
1-4	0/300	70,0	—	—	—	25,2	4,8
1-5	0/350	31,8	—	5,2	—	55,7	7,3
1-6	0/400	4,2	—	—	—	87,5	8,3
2-4	15/300	27,7	48,0	5,8	14,6	3,9	—
2-5	15/350	11,9	30,4	8,1	9,1	29,7	10,8
2-6	15/400	2,0	21,7	2,7	—	54,2	19,3
3-4	30/300	35,4	38,8	—	11,5	4,7	9,6
3-5	30/ 350	20,1	23,3	10,9	7,5	15,5	22,7
3-6	30/ 400	2,4	13,7	2,6	—	48,3	33,0

В результате отжига исходного порошка железа происходит изменение структуры частиц. В исходном порошке железа частицы обладают сферической формой (рисунок 10а), после отжига частицы превращаются в объединения кристаллов неоднородной формы, состоящие из оксидов железа (рисунок 15).

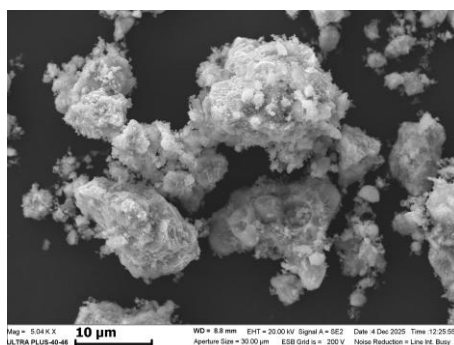
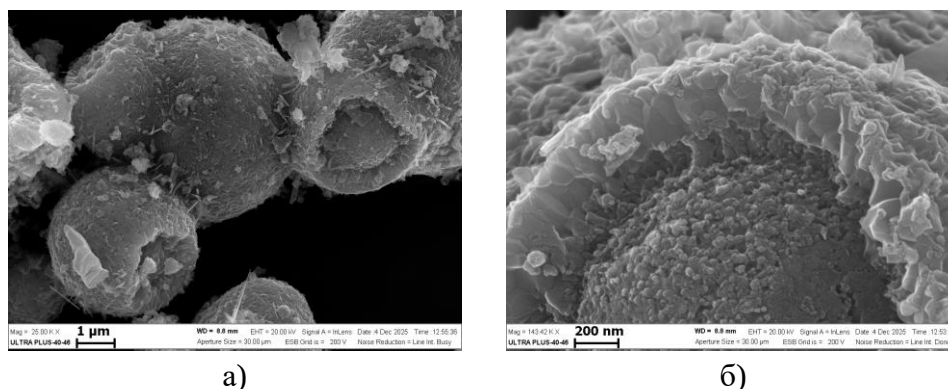


Рисунок 15 – СЭМ-изображение исходного порошка железа после отжига при 400 °С в течение 120 мин

В результате отжига азотированного порошка железа сохраняется исходная сферическая форма частиц (рисунок 16). При этом на частицах образуется плотный слой из оксидов железа. Дальнейшее разложение нитридов железа требует диффузии азота через плотный оксидный слой, что и приводит к значительному замедлению процесса диссоциации.



а)

б)

Рисунок 16 – СЭМ-изображение азотированного порошка железа, полученного в присутствии 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, после отжига при 400 °С в течение 120 мин: (а) – общий вид частиц; (б) – поверхность и структура оболочки отдельной частицы

Был проведен анализ магнитных свойств продуктов азотирования железа (таблица 13). Они демонстрируют высокие значения удельной намагниченности насыщения σ_s (от 142 до 165 эме/г), что подтверждает их ферромагнитный характер, хотя эти значения и ниже, чем у исходного карбонильного железа (202 эме/г). Относительная близость значений σ_s и σ_r для всех исследованных образцов объясняется ферромагнитными свойствами всех образующихся фаз – нитридов, карбидов железа, а также сохранением $\alpha\text{-Fe}$ в ядре частиц.

Наибольшее значение $\sigma_s = 165$ эме/г зафиксировано в продуктах азотирования железа, полученных при содержании 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, независимо от диаметра образца (14 или 20 мм). Для данных условий характерно формирование фазы $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ с минимальным значением «х» (0,93), что соответствует наиболее высокой удельной намагниченности насыщения в ряду нитридов. Снижение σ_s до 145 эме/г при увеличении содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ до 30 мас. % согласуется с известной зависимостью уменьшения удельной намагниченности насыщения от роста содержания азота в $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$. Значения коэрцитивной силы H_c для продуктов азотирования (105–125 Э) в 2–3 раза превышают показатель исходного железа (43 Э). Рост H_c , особенно выраженный для продуктов

азотирования железа, полученных при содержании 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (125 Э), может быть обусловлен наноструктурированным характером оболочек синтезированных частиц. Уменьшение размера зерен, их агломерация и формирование сложной границы раздела «ядро–оболочка» приводят к увеличению магнитной анизотропии, затрудняющей перемагничивание и усилению обменных взаимодействий.

Полученные значения удельной намагниченности насыщения для продуктов азотирования железа превышают литературные данные для порошков на основе $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ и сравнимы или выше, чем у нитридов железа, полученных другими методами. Теоретически, замещение атомов азота на углерод в структуре $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ не должно приводить к существенному снижению магнитных свойств из-за сходства электронного строения элементов и магнитных характеристик соответствующих соединений. Таким образом, регулируя состав исходной шихты, можно целенаправленно получать материалы с заданным сочетанием высокой удельной намагниченности насыщения и повышенной коэрцитивной силы.

Таблица 13. Магнитные свойства продуктов азотирования железа в зависимости от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и диаметра образца

Содержание $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, мас. % / диаметр образца, мм	σ_s , эме/Г	σ_r , эме/Г	H_c , Э
Исходный	202	2,2	43
15 / Ø 20 мм	165	7,3	105
15 / Ø 14 мм	165	6,9	105
30 / Ø 20 мм	145	4,3	125

где: σ_s – удельная намагниченность насыщения, σ_r – остаточная намагниченность, H_c – коэрцитивная сила

Основные результаты работы и выводы

1. Впервые реализован одностадийный синтез порошков нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией. Для реализации процесса азотирования использовалась тепловыделяющая смесь состава $\text{Ti}+\text{C}$, обеспечивающая взаимодействие порошка карбонильного железа с размером частиц до 10 мкм и азотсодержащей добавкой $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (15–30 мас. %) при начальном давлении азота 3 МПа. Установлено, что оптимальное массовое соотношение тепловыделяющей смеси к реакционной смеси составляет 1,5:1, обеспечивая устойчивое протекание процесса азотирования и высокий выход целевых продуктов.

2. Впервые получены и проанализированы температурные профили процесса азотирования железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией, что позволило установить стадийность процесса азотирования. Показано, что максимальная температура в центральной части образца снижается с 650 до 460 °С при увеличении содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с 15 до 30 мас. %, что обусловлено эндотермическим характером его разложения.

3. Установлена прямая зависимость фазового и элементного состава продуктов азотирования железа от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в исходной шихте. Установлено, что основной фазой продуктов азотирования железа является $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ с гексагональной плотноупакованной решеткой, при этом значение параметра «х» изменяется в диапазоне 0,88–1,23 в зависимости от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Установлено, что в процессе азотирования железа суммарный выход нитридов железа составляет выше 80 мас. %. Показана возможность частичного замещения азота углеродом с образованием карбонитридной фазы $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1-x}\text{C}_x$.

4. Показано, что продукты азотирования железа состоят из сферических частиц со структурой «ядро-оболочка», где поликристаллическое ядро (α -Fe, γ' -Fe₄N) окружено нанокристаллической или аморфной оболочкой, структура которой определяется составом исходной шихты. На основе комплекса экспериментальных данных предложена модель многостадийного механизма азотирования, включающая: 1) разложение (NH₂)₂CO; 2) газофазное азотирование аммиаком и одновременную полимеризацию промежуточных продуктов разложения (NH₂)₂CO с образованием полимерной матрицы; 3) термическое старение полимерной матрицы с образованием оболочек из аморфного CN_x; 4) взаимную диффузию элементов на границе раздела «ядро-оболочка» с формированием фаз композиции Fe_xN–Fe₃C.

5. Исследование термической стабильности показало, что продукты азотирования железа устойчивы на воздухе до 350 °С. При отжиге при 400 °С происходит интенсивное окисление, сопровождающееся последовательной диссоциацией нитридов железа: ϵ -Fe₃N_x → γ' -Fe₄N → α -Fe с последующим образованием оксидов железа (Fe₂O₃ и Fe₃O₄).

6. Установлено, что продукты азотирования железа обладают ферромагнитными свойствами с удельной намагниченностью насыщения 142–165 эме/г и коэрцитивной силой до 125 Э.

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1. Баринава, Т.В. Структура продуктов азотированного железа, полученных в условиях термического сопряжения процессов СВС / Т.В. Баринава, **Е.И. Волченко**, М.В. Поляков, Л.С. Волкова, О.Д. Боярченко, С.Г. Вадченко, М.И. Алымов // Неорганические материалы. – 2026. – Т. 62. – № 5. – С. 505–513. DOI: 10.7868/S3034558826050024

2. Barinova, T.V. Regularities of Iron Nitriding via Chemical Oven Method / T.V. Barinova, **E.I. Volchenko**, I.E. Semenchuk, G.R. Nigmatullina, M.I. Alymov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2026. – Vol. 35. – No. 1. – P. 6–11. DOI: 10.3103/S1061386225700372.

3. Баринава, Т.В. Азотирование железа в условиях термического сопряжения процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: фазовый и элементный состав, магнитные свойства / Т.В. Баринава, **Е.И. Волченко**, Ю.Г. Морозов, Г.Р. Нигматуллина, В.Н. Семенова, М.И. Алымов // Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки. – 2025. – Т. 525. – С. 80–87. DOI: 10.7868/S3034508125060093.

4. Barinova, T.V. Direct Nitriding of Iron Powder by means of Chemical Oven Technique / T.V. Barinova, **E.I. Volchenko**, G.R. Nigmatullina, M.I. Alymov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2025. – Vol. 34. – No 2. – P. 89–94. DOI: 10.3103/S1061386225700037.

5. Алымов, М.И. Порошковые СВС материалы для электроники / М.И. Алымов, В.В. Закоржевский, **Е.И. Волченко**, Т.В. Баринава, М.Л. Бусурина, А.Е. Сычев, В.Н. Санин // Композиты и наноструктуры. – 2024. – Т. 16. – № 4. – С. 266–297. DOI: 10.36236/1999-7590-2024-16-4-266-297.

6. **Волченко, Е.И.** Азотирование порошка железа в режиме СВС / Е.И. Волченко, Т.В. Баринава, Г.Р. Нигматуллина, М.И. Алымов // Металлы. – 2024. – № 4. – С. 35–40. DOI: 10.31857/S0869573324043540.

Ноу-хау

Волченко Е.И., Баринава Т.В., Алымов М.И. «Азотирование порошка железа с использованием тепловыделяющих составов», № 2-2025 от 10.11.2025 г.