

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ВОЛЧЕНКО ЕВГЕНИЙ ИГОРЕВИЧ

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

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор,
чл.-корр. РАН Алымов М.И.

Черноголовка – 2026

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Железо и его свойства.....	13
1.1.1 Оксиды железа.....	14
1.1.2 Карбиды железа.....	16
1.1.3 Нитриды железа	18
1.1.4 Карбонитриды железа.....	27
1.1.5 Кинетика образования нитридов и карбонитридов железа	31
1.2 Области применения нитридов и карбонитридов железа.....	35
1.3 Методы получения нитридов железа	38
1.3.1 Метод газового азотирования	38
1.3.2 Механохимический синтез нитридов железа.....	40
1.3.3 Сольвотермический метод	42
1.3.4 Метод обработки высоким давлением.....	43
1.3.5 Золь-гель метод	44
1.3.6 Другие методы получения нитридов железа.....	45
1.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.....	46
1.4.1 Получение нитридов железа методом СВС	48
1.4.2 Синтез нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией.....	52
1.5 Постановка задач исследования	53
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	55
2.1 Исходные материалы	55
2.2 Оборудование и методика проведения процесса азотирования	56
2.2.1 Приготовление исходной шихты	56
2.2.2 Оснастка для проведения процесса азотирования.....	56
2.2.3 Методика измерения температуры азотирования железа	57
2.2.4 Схема СВС-реактора и методика азотирования железа	58
2.3 Методы анализа полученных образцов	60

2.3.1 Рентгенофазовый анализ	60
2.3.2 Химический анализ.....	61
2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия.....	61
2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия	62
2.3.5 Вибрационная магнитометрия.....	62
2.4 Исследование термической стабильности продуктов азотирования железа	62
ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА АЗОТИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА.....	63
3.1 Исследование влияния природы газовой среды.....	63
3.2 Исследование влияния дисперсности исходного порошка железа ..	64
3.3 Выбор оптимального состава ХП.....	65
3.4 Выбор азотсодержащей добавки	66
3.5 Исследование влияния содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ на состав продуктов азотирования железа	69
3.6 Исследование влияния массового соотношения состава ХП к порошку железа на состав продуктов азотирования	72
3.7 Исследование температуры азотирования железа.....	76
3.8 Выводы по главе 3	86
ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ НИТРИДОВ ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССЕ АЗОТИРОВАНИЯ.....	88
4.1 Исследование продуктов азотирования железа методом СЭМ.....	88
4.2 Исследование продуктов азотирования железа методом ПЭМ.....	96
4.3 Механизм формирования нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией.....	101
4.4 Выводы по главе 4.....	104
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ АЗОТИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА	106
5.1 Исследование термической стабильности продуктов азотирования железа	106

5.2 Исследование магнитных свойств продуктов азотирования железа	114
5.3 Выводы по главе 5	118
ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	122
ПРИЛОЖЕНИЕ А	145

ВВЕДЕНИЕ

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 гранцентрированной 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 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в сопряжении с тепловыделяющей смесью состава $\text{Ti}+\text{C}$, 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 $\text{Fe}_x\text{N}-\text{Fe}_3\text{C}$ преимущественно происходит на границе раздела между металлическим ядром и аморфной оболочкой состава CN_x .

4. Экспериментально обоснована возможность частичного замещения азота углеродом в решетке $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ при азотировании железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией, что приводит к формированию карбонитридной фазы $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1-x}\text{C}_x$.

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 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ с диапазоном параметра «x» = 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 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ 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 работы

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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Железо является одним из ключевых металлов, применяющимся во многих отраслях науки и техники. Объем производства железа занимает первое место среди всех металлов и в среднем составляет 1,8 млрд тонн/год [1]. Хотя само по себе железо не обладает выдающимися технологическими свойствами и самостоятельно практически не применяется, легирование металлами и/или неметаллами позволяет получать соединения и сплавы на его основе с самыми разнообразными свойствами.

1.1 Железо и его свойства

Железо – переходный металл 8-й группы периодической таблицы, имеющий атомный номер 26. Его электронная конфигурация $3d^64s^2$ предопределяет ключевую особенность – переменную валентность, что является основой для формирования широкого спектра соединений и сплавов с разнообразными свойствами [2]. Железо обладает аллотропными свойствами, что определяет его способность изменять тип кристаллической решетки при различной температуре. Известны 3 аллотропные формы железа при атмосферном давлении [3–5]:

1. α -Железо (феррит): существует от абсолютного нуля до 912 °С. Имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку. Обладает ферромагнитными свойствами до точки Кюри (768 °С), выше которой становится парамагнитным, сохраняя ту же ОЦК решетку.

2. γ -Железо (аустенит): существует в диапазоне 912–1394 °С. Имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку.

3. δ -Железо существует от 1394 °С до температуры плавления (1538 °С). Имеет ОЦК решетку, аналогичную α -железу, и является парамагнитным.

Магнитные свойства железа сильно зависят от его чистоты и структуры. Удельная намагниченность насыщения чистого железа составляет 221 эме/г [6]. Чистое железо характеризуется относительно низкой коррозионной стойкостью, что существенно ограничивает область его применения. В

атмосферных условиях скорость коррозии железа и низкоуглеродистых сталей может достигать до 100 мкм в год, в зависимости от влажности, температуры и состава атмосферы [7]. Основной причиной низкой коррозионной стойкости железа является образование на его поверхности рыхлой и пористой оксидной пленки, которая не обладает достаточными защитными свойствами и не обеспечивает эффективной пассивации поверхности [7]. Дополнительной проблемой является снижение коррозионной стойкости железа при повышенных температурах. При нагреве в окислительной атмосфере на поверхности железа формируется оксидный слой, состоящий преимущественно из FeO, Fe₃O₄ и Fe₂O₃. Оксидные слои на поверхности железа обладают ограниченными защитными свойствами вследствие их пористости и склонности к растрескиванию, что приводит к ускоренному процессу окисления железа.

Особое значение процессы окисления приобретают для порошков железа, которые широко используются в различных областях науки и техники. Экспериментальные исследования показывают, что частицы порошка железа при повышенных температурах способны интенсивно окисляться, причем скорость окисления возрастает как с увеличением температуры, так и с уменьшением размера частиц [8, 9]. В отличие от компактных материалов, порошки характеризуются значительно большей удельной поверхностью и, соответственно, более высокой химической активностью, что делает их более восприимчивыми к процессам окисления [8–10]. Повышенная реакционная способность поверхности частиц железа способствует их более интенсивному взаимодействию с окружающей средой, особенно при повышенных температурах, что приводит к ускоренному протеканию процессов окисления.

1.1.1 Оксиды железа

Оксиды железа представляют собой группу соединений, характеризующихся различными валентными состояниями и разнообразием кристаллических структур. Наиболее распространенными являются FeO

(вюстит), Fe_3O_4 (магнетит) и Fe_2O_3 , который существует в нескольких полиморфных модификациях: α - Fe_2O_3 (гематит), β - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 (маггемит) и ε - Fe_2O_3 [11–13].

Вюстит (FeO) представляет собой оксид железа (II) с кубической кристаллической решеткой типа NaCl . Данная фаза является термодинамически устойчивой только при высоких температурах и при пониженном парциальном давлении кислорода. При охлаждении или окислении она может превращаться в магнетит или гематит, что ограничивает ее стабильность и применение [14].

Магнетит (Fe_3O_4) является смешанным оксидом железа, содержащим ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} и обладающим обратной шпинельной структурой. Он характеризуется ферромагнитными свойствами и относительно высокой электропроводностью среди оксидов железа. Однако магнетит легко окисляется до γ - Fe_2O_3 или α - Fe_2O_3 , что приводит к изменению его магнитных характеристик и снижению удельной намагниченности насыщения [15].

Гематит (α - Fe_2O_3) является наиболее термодинамически устойчивой модификацией оксида железа (III). Он обладает ромбоэдрической кристаллической структурой и высокой химической устойчивостью. Однако гематит характеризуется низкой электропроводностью и слабой удельной намагниченностью насыщения при комнатной температуре, что может ограничивать его использование в магнитных и электронных устройствах [13].

Маггемит (γ - Fe_2O_3) имеет структуру, близкую к структуре магнетита, однако содержит вакансии катионов железа. Эта фаза обладает ферромагнитными свойствами, но является метастабильной и при нагреве может переходить в более стабильную форму α - Fe_2O_3 , что ограничивает ее применение при повышенных температурах [16].

β - Fe_2O_3 является относительно редкой модификацией оксида железа (III) с тетрагональной кристаллической структурой. Данная фаза характеризуется ограниченной термодинамической стабильностью и может переходить в

α -Fe₂O₃ при нагреве, что существенно ограничивает ее практическое применение [13].

ε -Fe₂O₃ обладает орторомбической кристаллической структурой и характеризуется очень высокой магнитной анизотропией и коэрцитивной силой. Однако эта фаза является метастабильной и образуется преимущественно в виде наночастиц или тонких пленок, а сложность ее синтеза значительно ограничивает широкое применение [16].

Таким образом, оксиды железа чувствительны к температуре и парциальному давлению кислорода. При термическом воздействии и в восстановительных условиях возможны переходы между различными оксидными формами, сопровождающиеся изменением их свойств. В условиях высокотемпературного синтеза оксидные фазы могут выступать источником кислорода, влияя на формирование многокомпонентных систем, включая Fe–N–C–O, что необходимо учитывать при анализе продуктов азотирования.

1.1.2 Карбиды железа

Карбиды железа представляют собой соединения в бинарной системе Fe–C, формирующиеся при взаимодействии железа с углеродом. Наиболее распространенным карбидом является цементит (Fe₃C), однако в системе Fe–C могут образовываться и другие карбидные фазы, такие как Fe₅C₂ и Fe₇C₃, отличающиеся кристаллической структурой, составом и термодинамической стабильностью [17–19]. Наиболее изученным карбидом железа является Fe₃C, обладающий орторомбической кристаллической решеткой и содержащий около 6,67 мас. % углерода. Он широко встречается в структуре сталей и чугунов и характеризуется высокой твердостью и износостойкостью. Однако Fe₃C обладает выраженной хрупкостью, что может приводить к снижению пластичности и ударной вязкости материалов. Кроме того, Fe₃C является метастабильной фазой относительно смеси α -Fe и графита, поэтому при длительном нагреве может происходить его разложение [17]. Fe₃C является ферромагнитным материалом с температурой Кюри около 200–300 °C

и удельной намагниченностью насыщения порядка 130–140 эме/г, что ниже значения для α -Fe (221 эме/г) [6, 20–22]. Другие карбиды железа также проявляют магнитные свойства. Например, Fe_5C_2 является ферромагнитным при комнатной температуре и имеет удельную намагниченность насыщения около 110–120 эме/г, тогда как Fe_7C_3 демонстрирует несколько более низкие значения удельной намагниченности насыщения и отличается более выраженной магнитной анизотропией [18, 19, 22]. Эти различия связаны с особенностями электронной структуры и распределения атомов железа и углерода в кристаллической решетке.

Особый интерес представляют порошки карбидов железа, которые в настоящее время активно исследуются и широко применяются в порошковой металлургии и катализе. Порошки карбидов железа преимущественно получают газофазным методом [23–25]. Также для их получения применяют методы шарового измельчения [26, 27], золь-гель метод [28], метод горячего впрыска [29] и метод физического осаждения из паровой фазы [30]. Порошки карбидов железа обладают развитой удельной поверхностью, повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с металлическим железом и высокой каталитической активностью, что делает их перспективными для применения в биомедицине, микроэлектронике и катализе [22, 29].

В частности, карбиды железа могут применяться в реакции Фишера–Тропша, где они рассматриваются как активные каталитические фазы при синтезе углеводородов из синтез-газа ($\text{CO}+\text{H}_2$) [22, 29, 31]. Исследования показывают, что фазы Fe_5C_2 и Fe_2C могут выступать активными центрами каталитической реакции, обеспечивая высокую каталитическую активность и селективность по отношению к углеводородным продуктам [29, 32]. Однако стабильность карбидов железа может зависеть от условий реакции, включая температуру, давление и состав газовой среды. Таким образом, карбиды железа оказывают значительное влияние на механические, магнитные и каталитические свойства материалов на основе железа. Присутствие углерода существенно влияет на фазообразование при азотировании железа.

В многокомпонентных системах Fe–N–C возможно образование карбонитридных фаз, в которых атомы углерода и азота совместно занимают позиции внедрения в решетке железа.

1.1.3 Нитриды железа

Нитриды железа представляют собой бинарные соединения в системе Fe–N, формирующиеся при взаимодействии железа с азотом. В фазовой диаграмме состояния Fe–N существует несколько фаз нитридов железа, такие как: γ' -FeN, γ' -Fe₄N, ε -Fe₃N_x ($x=0,66-1,47$), ζ -Fe₂N, α' -Fe₈N и α'' -Fe₁₆N₂ [33–37]. Несмотря на то, что первые исследования фазовой диаграммы в системе Fe–N были опубликованы еще в 1920–1930-е годы [38–40], интерес к данной системе сохраняется до настоящего времени [22, 35, 41]. В последнее время исследования фазовых равновесий в системе Fe–N в значительной степени связаны с перспективами использования тонких пленок и порошков на основе нитридов железа. Следует отметить, что существующие экспериментальные фазовые диаграммы системы Fe–N дают лишь частичное представление о возможных фазовых равновесиях. Это связано с тем, что большинство из них было построено для условий азотирования в атмосфере диссоциированного аммиака при атмосферном давлении. В системах, где один из компонентов находится в газовой фазе, фазовые области могут существенно изменяться в зависимости от парциального давления газа, что приводит к смещению границ фазовых превращений и изменению условий устойчивости фаз нитридов железа [35].

Первая и наиболее полная фазовая диаграмма системы Fe–N была предложена К. Джеком в 1951 году на основе результатов рентгеноструктурных исследований нитридов железа [42–44]. Изначально диаграмма была построена для температур выше 300 °С, однако впоследствии она была дополнена данными для низкотемпературной области [33, 35, 36]. Расширение диаграммы стало возможным благодаря обобщению экспериментальных результатов, полученных при исследовании чистых

нитридов железа и их смесей, образующихся в процессе азотирования, а также на основе термодинамических расчетов и теоретического моделирования [35]. Дальнейшие исследования, выполненные в 1980-е годы, позволили дополнить диаграмму сведениями о магнитных превращениях, протекающих в системе Fe–N [33]. На рисунке 1.1 представлена фазовая диаграмма системы Fe–N. Наряду с экспериментальными данными были предложены и несколько вариантов фазовых диаграмм, построенных на основе термодинамических расчетов [45–47]. Такие диаграммы позволяют описывать фазовые равновесия в более широких диапазонах температур и концентраций азота, а в некоторых случаях учитывают влияние парциального давления азота [46, 48, 49]. На рисунке 1.2 представлена фазовая диаграмма системы Fe–N, построенная на основе термодинамических расчетов.

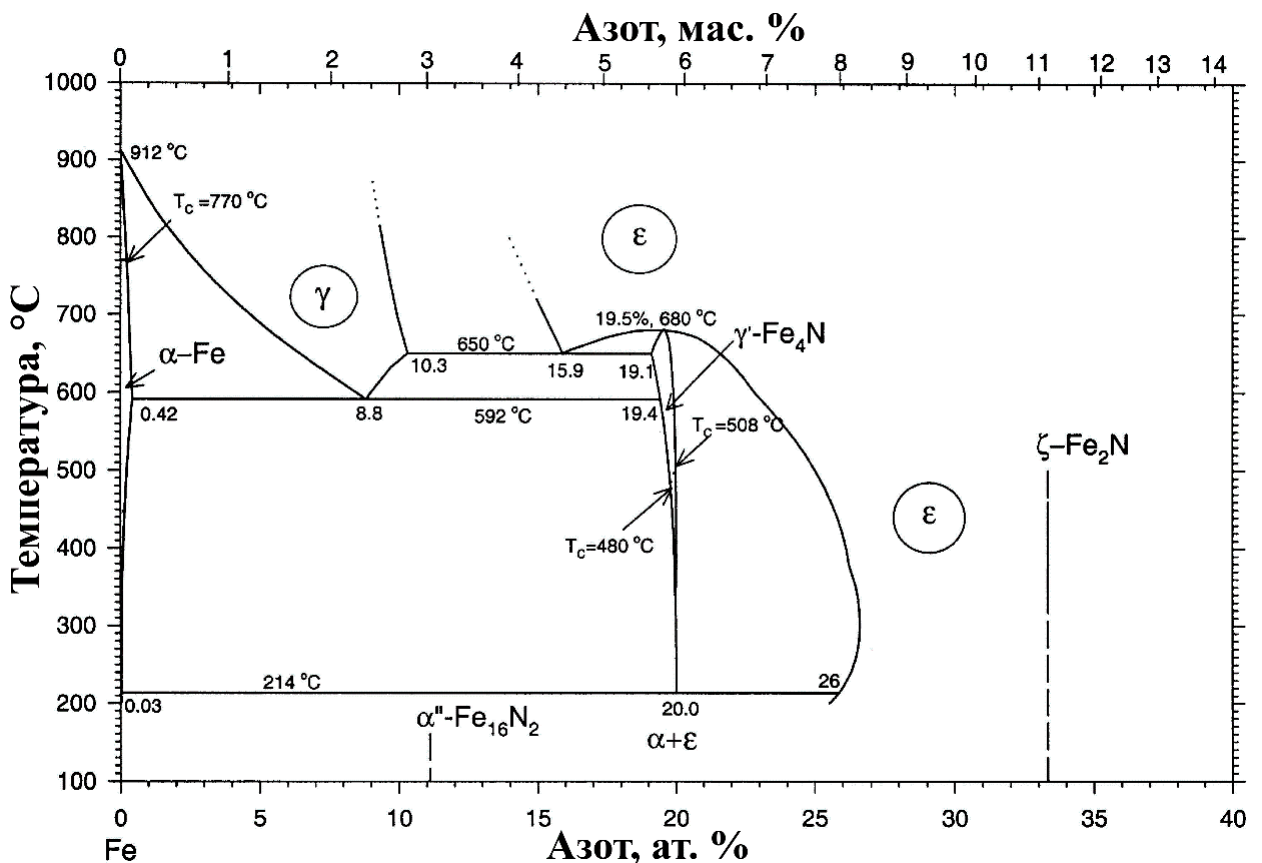


Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма системы Fe–N [36]

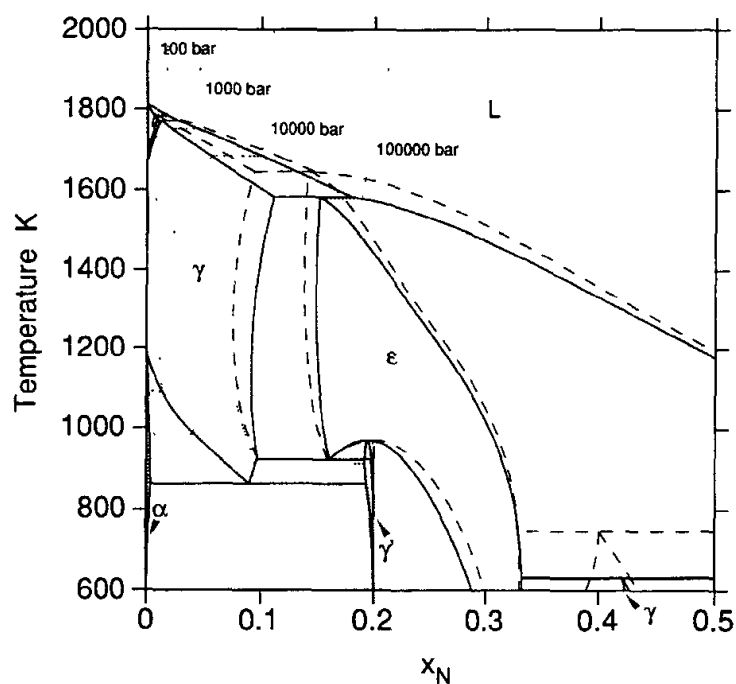


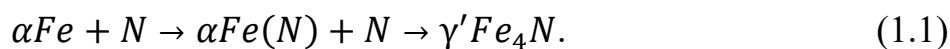
Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма системы Fe–N, построенная на основе термодинамических расчетов [46]

Согласно современным представлениям, среди фаз, образующихся в системе Fe–N, в большинстве условий термодинамически устойчивыми являются ограниченные твердые растворы азота в железе: азотистый феррит α -Fe(N) и азотистый аустенит γ -Fe(N), а нитриды железа относятся к условно стабильным фазам [49, 50]. При атмосферном давлении и при повышении температуры нитриды железа могут необратимо диссоциировать с образованием металлического железа и выделением атомарного азота, который впоследствии рекомбинирует на молекулярный азот [33, 37, 51]. Предполагается, что этот процесс ограничен кинетическим барьером образования молекулярного азота, величина которого определяется, прежде всего, парциальным давлением азота в системе [35, 52]. Согласно фазовой диаграмме системы Fe–N, ϵ -Fe₃N_x диссоциирует при температуре около 500 °C, γ' -Fe₄N – около 700 °C. Однако экспериментально установлено, что термическая стабильность нитридов железа достигает 400–420 °C [35, 53, 54].

Как было сказано выше, при взаимодействии железа с азотом возможно образование как твердых растворов азота в железе, так и ряда нитридных фаз,

различающихся по кристаллической структуре, содержанию азота и физико-химическим свойствам. Растворимость азота в железе зависит от модификации кристаллической решетки.

Азотистый феррит $\alpha\text{-Fe(N)}$ – это твердый раствор азота в $\alpha\text{-Fe}$. Атомы азота в азотистом феррите располагаются в октаэдрических междуузлиях объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетки железа. Растворимость азота в феррите относительно невелика и зависит от температуры и активности азота в окружающей среде. Согласно экспериментальным данным и термодинамическим расчетам фазовой диаграммы Fe–N, максимальная растворимость азота в $\alpha\text{-Fe}$ при температурах до 592 °С составляет около 0,4 ат. %, после чего происходит образование нитридных фаз [33, 55]. Параметр кристаллической решетки азотистого феррита колеблется в пределах 0,28664–0,2877 нм в зависимости от содержания азота. Экспериментальные исследования показывают, что увеличение концентрации азота сопровождается линейным ростом параметра решетки $\alpha\text{-Fe(N)}$, что связано с расширением объема элементарной ячейки вследствие внедрения атомов азота. С точки зрения магнитных свойств, $\alpha\text{-Fe(N)}$ сохраняет характер ферромагнитного $\alpha\text{-Fe}$, однако присутствие азота приводит к изменению электронной структуры железа и может вызывать некоторое уменьшение удельной намагниченности насыщения [56]. Следует отметить, что при превышении предельной растворимости азота в азотистом феррите происходит образование нитридных фаз системы Fe–N, прежде всего $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ и $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$. Поэтому $\alpha\text{-Fe(N)}$ рассматривается как начальная стадия насыщения железа азотом и играет важную роль в процессах азотирования и формировании диффузионной зоны под слоем нитридов железа. Стадийность образования нитридов можно представить следующим уравнением [37]:



Азотистый аустенит $\gamma\text{-Fe(N)}$ – это твердый раствор азота в $\gamma\text{-Fe}$. Атомы азота также занимают октаэдрические междуузлия, однако благодаря более

плотной упаковке гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки деформация структуры оказывается менее выраженной, а растворимость азота значительно выше [57]. Максимальная растворимость азота в γ -Fe может достигать примерно 2,8 мас. % N при 650 °С. Растворение азота в γ -Fe приводит к увеличению параметра решетки и стабилизации аустенитной структуры. В отличие от феррита, аустенит обладает парамагнитными свойствами [37, 58]. Период a меняется от 0,3594 до 0,3646 нм от 0,81 до 2,33 мас. % азота соответственно [44]. При 585–590 °С γ -Fe(N) претерпевает эвтектоидный распад с образованием γ' -Fe₄N и азотистого феррита α -Fe(N):



Одной из наиболее распространенных и изученных фаз нитридов железа является γ' -Fe₄N. Когда атомная концентрация азота по отношению к железу составляет около 20 % или примерно 5,7–6,1 мас. %, образуется γ' -Fe₄N. Эта фаза кристаллизуется в перовскитной структуре $Pm\bar{3}m$, образуя гранцентрированную кубическую решетку, а атом азота располагается в центре элементарной ячейки. Параметр решетки в γ' -Fe₄N составляет $a = 0,3795$ нм (рисунок 1.3) [33, 45, 59].

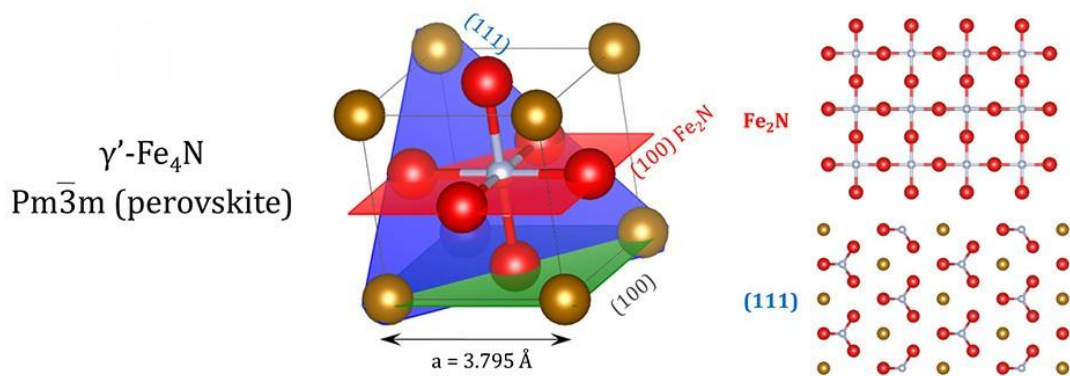


Рисунок 1.3 – Кристаллическая структура фазы γ' -Fe₄N [60]

Изначально считалось, что γ' -Fe₄N представляет собой твердый раствор азота в железе, а не стабильную фазу нитрида железа [61]. Однако дальнейшие рентгеноструктурные исследования показали, что атомы азота расположены в четко определенных местах, а не распределены внутри структуры

случайным образом [62]. γ' -Fe₄N обладает выраженными ферромагнитными свойствами и высокими значениями удельной намагниченности насыщения, достигающими приблизительно 188–209 эме/Г [41, 63–66]. Температура Кюри составляет порядка 400 °С [67]. С механической точки зрения, γ' -Fe₄N характеризуется повышенной твердостью (порядка 600–900 НВ) и сравнительно более высокой пластичностью по сравнению с другими нитридными фазами [37]. Однако эта фаза является ограниченно стабильной при атмосферном давлении и при повышении температуры или снижении активности азота может разлагаться с выделением азота [35].

Нитрид железа ϵ -Fe₃N_x также относится к числу наиболее распространенных нитридных фаз системы Fe–N и формируется при достаточно высокой концентрации азота (от 6 до 11 мас. %) [41]. Обычно его обозначают как ϵ -Fe₃N_x ($x = 0,66–1,47$) или ϵ -Fe_{2–3}N, что отражает его широкую область гомогенности [33, 44]. ϵ -Fe₃N_x имеет гексагональную плотноупакованную кристаллическую структуру (ГПУ), в которой атомы железа образуют плотную гексагональную упаковку, а атомы азота располагаются в октаэдрических междуузлиях решетки (рисунок 1.4) [68, 69].

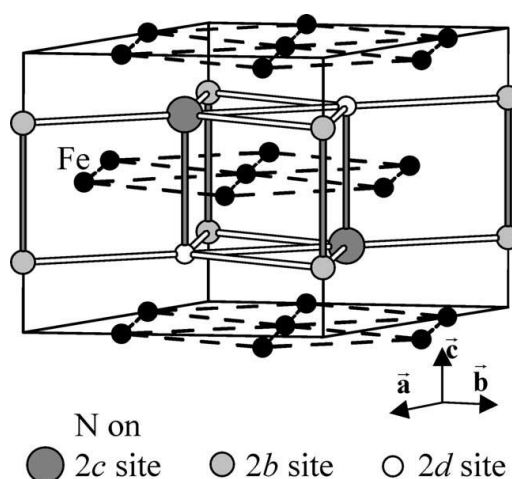


Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура фазы ϵ -Fe₃N_x [70]

При этом междуузлия могут заполняться частично и упорядоченно, что приводит к существованию нескольких вариантов структурного упорядочения атомов азота: $P6_322$, $P31m$ и $P312$ [68, 69]. Параметры элементарной ячейки

$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ приблизительно составляют $a = 0,468\text{--}0,477$ нм и $c = 0,437\text{--}0,441$ нм, что согласуется с данными рентгеноструктурных исследований нитридов железа [70, 71]. С термодинамической точки зрения $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ является относительно устойчивой при температурах, характерных для процессов азотирования. При повышении температуры она может превращаться в другие фазы нитридов железа системы Fe–N. В частности, при температуре около $650\text{ }^\circ\text{C}$ $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ претерпевает эвтектоидный распад по реакции [35, 37]:



что подтверждается экспериментальными исследованиями фазовой диаграммы Fe–N [22, 33]. При уменьшении активности азота также возможно превращение $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ в $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Механические свойства $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ характеризуются высокой твердостью и износостойкостью. При измерении микротвердости фазы $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ было установлено, что она может достигать $800\text{--}1200$ HV, что значительно превышает твердость азотистого феррита и аустенита [72, 73]. Высокая твердость объясняется значительным искажением кристаллической решетки вследствие внедрения атомов азота и наличием сильных межатомных взаимодействий в гексагональной структуре. Однако высокая концентрация азота и плотная упаковка атомов железа приводят к повышенной хрупкости этой фазы [74].

Магнитные свойства $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ зависят от содержания азота и ее структурного состояния [22]. В большинстве случаев $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ проявляет ферромагнитные свойства, однако удельная намагниченность насыщения фазы $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ ниже, чем у $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ [22] и составляет, по данным разных работ, от 123 до 144 эме/Г [75, 76]. Это связано с изменением электронной структуры железа при увеличении концентрации азота и ослаблением обменных взаимодействий между атомами Fe. Кроме того, увеличение содержания азота может приводить к изменению температуры магнитного упорядочения и магнитной анизотропии $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ [75].

При содержании азота 33 ат. % или 11–12 мас. % может образовываться фаза ζ -Fe₂N, кристаллизующаяся в орторомбическую структуру (пространственная группа *Pbcn*; параметры решетки $a = 0,44373$ нм, $b = 0,55413$ нм и $c = 0,48429$ нм) [22, 35, 37]. Элементарная ячейка содержит в общей сложности 12 атомов (8 Fe и 4 N), при этом атомы железа расположены в 8d узлах x, y, z (идеальные параметры: $x = 0,25, y = 0,125, z = 0,083$) и азот, занимающий участки 4d $0, y, 0,25$ (идеальный параметр $y = 0,375$) [35]. ζ -Fe₂N отличается очень высокой твердостью, однако обладает крайне низкой пластичностью и высокой хрупкостью наряду с парамагнитными свойствами.

При содержании азота, близком к 50 ат. %, в системе Fe–N возможно образование фаз FeN, существующих в нескольких кристаллических модификациях [77]. Наиболее часто обсуждаются две структуры: γ'' -FeN и γ''' -FeN. Первая из них кристаллизуется в гранцентрированной кубической решетке типа цинковой обманки или ZnS (пространственная группа $F\bar{4}3m$) с параметром решетки $a = 0,433$ нм, тогда как вторая имеет структуру типа каменной соли или NaCl (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с параметром решетки $a = 0,457$ нм. Теоретические исследования устойчивости этих фаз показывают, что обе структуры могут быть энергетически реализуемыми. При этом ряд расчетов указывает на более высокую термодинамическую стабильность структуры ZnS, тогда как другие работы предполагают предпочтительность структуры NaCl [78, 79]. Экспериментальные исследования также подтверждают возможность существования обеих модификаций. В частности, было установлено, что для соединений состава FeN_x структура NaCl формируется при содержании азота $x = 0,5–0,7$, тогда как структура типа ZnS наблюдается при более высоких концентрациях азота, близких к $x = 0,9$ [80]. Аналогичные особенности были выявлены и для тонких пленок FeN: при увеличении толщины пленки может происходить структурное превращение от модификации γ''' -FeN с решеткой NaCl к модификации γ'' -FeN с решеткой ZnS, что свидетельствует о высокой чувствительности структуры FeN к условиям синтеза и параметрам роста пленки [81].

Особый интерес среди нитридов железа представляет фаза $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, обладающая уникальными магнитными свойствами. Впервые она была обнаружена К. Джеком в 1951 году [43] и идентифицирована как метастабильный нитрид железа, образующийся при закалке из азотистого аустенита $\gamma\text{-Fe(N)}$. Интерес к $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ значительно возрос после публикации работы Кима и Такахаши в 1972 году, где было сообщено о наблюдении аномально высокой удельной намагниченности насыщения в тонких пленках, содержащих эту фазу. В частности, было показано, что намагниченность насыщения может достигать 2,58 Тл [82], а в последующих исследованиях группой Сугиты – до 3,23 Тл, что значительно превосходит аналогичные показатели для чистого железа [83]. Однако воспроизводимость столь высоких значений оказалась ограниченной, что привело к появлению противоречивых данных и длительным дискуссиям [84]. Современные исследования подтверждают повышенную намагниченность $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ и связывают ее с частичной локализацией 3d-электронов [84–90].

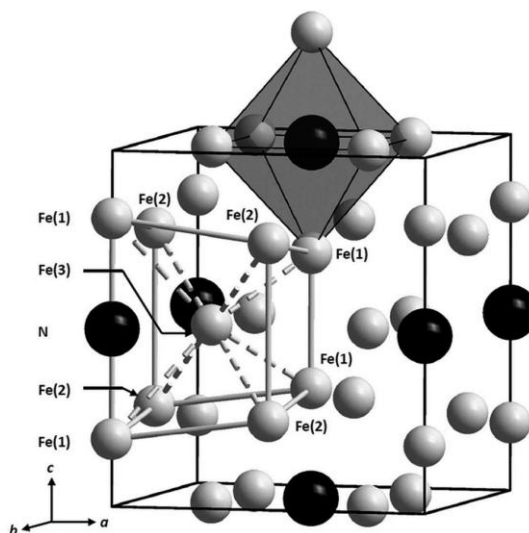


Рисунок 1.5 – Кристаллическая структура фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ [91]

С точки зрения фазовых превращений $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ формируется при отпуске мартенситной фазы $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$ (при температурах до 214 °С), характеризующейся тетрагональной структурой с частично упорядоченным распределением атомов азота в кристаллической решетке железа

с параметрами решетки $a = 0,285$ нм и $c = 0,309$ нм. В результате упорядочения атомов азота образуется структура $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ (пространственная группа $I4/mmm$) с параметрами решетки $a = 0,572$ нм и $c = 0,631$ нм (рисунок 1.5) [91]. Данная фаза является метастабильной и при температурах выше 214 °С разлагается с образованием $\alpha\text{-Fe(N)}$ и $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ [89].

Основной интерес к $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ обусловлен ее магнитными свойствами. Согласно экспериментальным данным, намагниченность насыщения данной фазы достигает $230\text{--}240$ эме/г, а магнитный момент на атом железа порядка $2,9$ μB [22, 35, 37, 41, 89]. Предполагается, что такие значения связаны с особенностями электронной структуры и частичной локализацией $3d$ -электронов в упорядоченной тетрагональной решетке. Несмотря на высокие магнитные характеристики, практическое применение $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ограничено рядом факторов, включая метастабильность, сложность получения однофазного материала и трудности воспроизводимого синтеза, что делает данную фазу одной из наиболее сложных и дискуссионных систем в области магнитных материалов.

1.1.4 Карбонитриды железа

В отдельных случаях при азотировании железа, помимо нитридов железа, возможно образование карбонитридов железа. Это наблюдается при наличии в газовой атмосфере углеродсодержащих компонентов либо при азотировании железа, в состав которого входит углерод. В таких условиях систему следует рассматривать не как бинарную Fe–N, а как тройную систему Fe–N–C, в которой фазовый состав определяется совместным влиянием химических потенциалов азота и углерода. В рамках данной системы формируются карбонитридные фазы $\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{N,C})$ и $\gamma'\text{-Fe}_4(\text{N,C})$, а при повышенном углеродном потенциале возможно также образование $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$. Среди указанных фаз, $\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{N,C})$ играет ключевую роль и рассматривается как основная фаза при анализе термодинамики и диффузионных процессов в системе Fe–N–C [47, 92].

Современные представления о фазовом составе системы Fe–N–C основаны на сочетании ранних экспериментальных исследований и более поздних термодинамических описаний. В классических работах было показано, что в диапазоне температур порядка 500–700 °C реализуются двух- и трехфазные равновесия с участием α -Fe(N), ϵ -Fe₃(N,C), γ' -Fe₄(N,C) и θ -Fe₃C [93]. При этом установлено, что увеличение содержания углерода в ϵ -Fe₃(N,C) сопровождается снижением содержания азота, что объясняется замещением атомов азота на атомы углерода в подрешетке железа. Растворимость углерода в ϵ -Fe₃(N,C) является заметной и зависит от температуры, уменьшаясь с ее повышением [93]. В более поздних исследованиях, выполненных с использованием CALPHAD-подхода, показано, что при анализе системы Fe–N–C необходимо учитывать метастабильный характер равновесий, поскольку нитриды и карбонитриды железа метастабильны относительно распада на α -Fe, графит и азот [47]. Обновленные термодинамические модели позволяют более корректно описывать фазовые границы и температуры превращений в диапазоне 450–650 °C [47, 92, 94, 95].

Как было сказано выше, фаза ϵ -Fe₃(N,C) играет ключевую роль в системе Fe–N–C. Она представляет собой соединение с гексагональной плотноупакованной решеткой и полностью аналогична фазе ϵ -Fe₃N_x, в которой атомы азота и углерода располагаются в октаэдрических междуузельных позициях [33, 68, 93]. Отличительной особенностью данной фазы является широкая область гомогенности, что позволяет рассматривать ее как интерстициальный раствор с переменным соотношением N и C. В термодинамических моделях ϵ -Fe₃(N,C) описывается с использованием модели подрешеток, учитывающей наличие вакансий в междуузельных позициях и взаимодействие между компонентами [93]. Экспериментальные данные показывают, что суммарное содержание элементов в ϵ -Fe₃(N,C) изменяется в ограниченном диапазоне, тогда как соотношение между углеродом и азотом может варьироваться. Это подтверждает механизм взаимного замещения и объясняет существование непрерывного ряда составов

$\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{N,C})$. Благодаря этим особенностям, $\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{N,C})$ рассматривается как модельная система для изучения термодинамики и кинетики многокомпонентных систем [95].

Наряду с $\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{N,C})$ в азотированном слое формируется $\gamma'\text{-Fe}_4(\text{N,C})$, который характеризуется значительно более узкой областью гомогенности и по составу близок к стехиометрическому $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Растворимость углерода в данной фазе ограничена, что позволяет рассматривать ее преимущественно как нитридную фазу [95]. В структуре азотированного слоя $\gamma'\text{-Fe}_4(\text{N,C})$ обычно располагается на границе с ферритной подложкой, тогда как $\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{N,C})$ формируется ближе к поверхности. Соотношение толщин и последовательность формирования фаз определяется химическими потенциалами азота и углерода в процессе термообработки [93, 95].

При повышенной активности углерода в системе Fe-N-C возможно образование $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, что отражает конкуренцию между образованием карбидов и нитридов железа [93]. Показано, что на ранних стадиях нитроцементации возможно формирование углеродсодержащих слоев, которые по мере насыщения азотом могут трансформироваться в $\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{N,C})$ или сосуществовать с ним. При этом $\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{N,C})$ характеризуется более высокой подвижностью интерстициальных атомов по сравнению с $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ и $\gamma'\text{-Fe}_4(\text{N,C})$, что способствует более вероятному образованию слоя из $\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{N,C})$ [92]. На рисунке 1.6 представлена диаграмма тройной системы Fe-N-C .

Существенное внимание в современной литературе уделяется диффузии азота и углерода в $\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{N,C})$. Показано, что перенос этих элементов является взаимосвязанным и должен описываться в рамках многокомпонентной диффузии. В частности, в работе [92] на основе анализа кинетики роста ε/γ' -слоев и профилей концентрации были определены коэффициенты диффузии в $\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{N,C})$. Установлено, что внедиагональные коэффициенты диффузии имеют повышенные значения, что свидетельствует о сильном термодинамическом взаимодействии между атомами азота и углерода. Это означает, что градиент концентрации одного компонента может оказывать

существенное влияние на диффузию другого, и $\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{N},\text{C})$ не может рассматриваться как идеальный раствор. Одним из важных результатов современных исследований является подтверждение существования двухфазного равновесия $\alpha+\varepsilon$ в системе Fe-N-C , которое отсутствует в бинарной системе Fe-N [96]. Данное равновесие реализуется в узком температурном интервале порядка $565\text{--}575\text{ }^\circ\text{C}$ и оказывает существенное влияние на формирование карбонитридов железа. Наличие непосредственного контакта между $\alpha\text{-Fe}$ и $\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{N},\text{C})$ изменяет условия диффузии и может влиять на свойства поверхностных слоев.

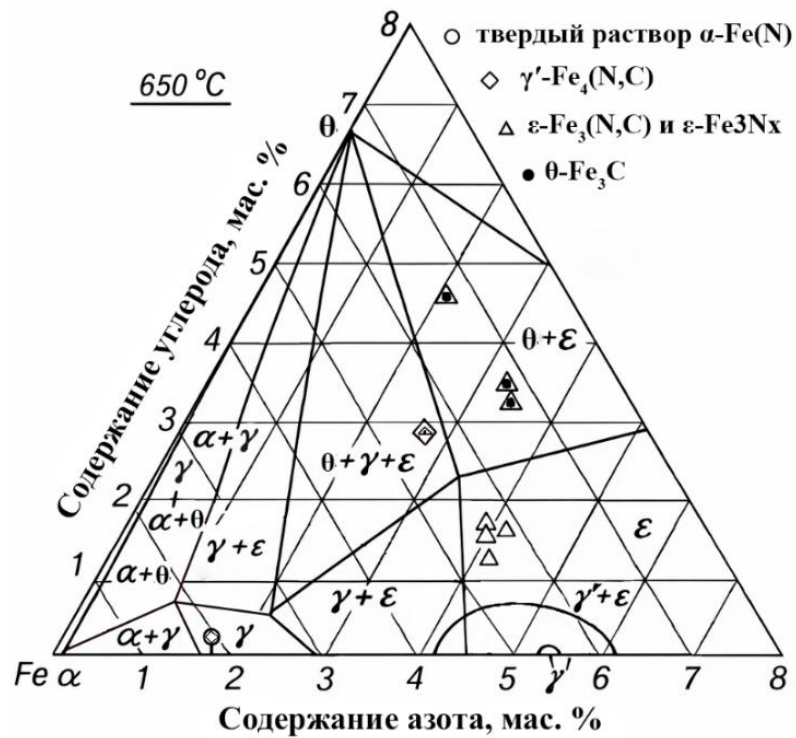


Рисунок 1.6 – Фазовая диаграмма тройной системы Fe-N-C при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$ [93]

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что при азотировании железа возможно формирование многофазных продуктов, включающих как фазы нитридов железа, так и фазы карбонитридов железа, причем их соотношение определяется условиями синтеза и химическими потенциалами компонентов газовой атмосферы.

1.1.5 Кинетика образования нитридов и карбонитридов железа

Кинетика образования нитридов железа в процессе азотирования определяется химическим потенциалом азота μ_N , условиями газовой среды и последовательностью стадий фазообразования. В общем виде процесс включает:

1. адсорбцию и диссоциацию азотсодержащих молекул на поверхности с последующим абсорбированием азота в слой железа;
2. диффузию азота в кристаллическую решетку α -Fe с образованием твердого раствора α -Fe(N);
3. достижение предельной растворимости азота в α -Fe(N) и формирование нитридных фаз (γ' -Fe₄N и ϵ -Fe₃N_x).

Таким образом, азотирование представляет собой реакционно-диффузионный процесс, в котором скорость насыщения определяется совместным действием поверхностных реакций и диффузионного переноса. Для количественного описания условий процесса используют химический потенциал азота μ_N и азотный потенциал r_N . Химический потенциал азота в газовой фазе может быть выражен через парциальное давление молекулярного азота N₂ [97]:

$$\mu_N = \mu_N^\circ + RT \ln(p_{N_2}/p^\circ)^{1/2}. \quad (1.4)$$

Однако молекулярный азот не взаимодействует с железом в обычных условиях. Процесс взаимодействия железа с молекулярным азотом происходит только при давлении азота порядка 1,5–3 ГПа [97]. В связи с этим в процессе азотирования, как правило, применяют аммиачно-водородные среды, где в качестве источника активного (атомарного) азота применяют аммиак NH₃ [98]. В таких условиях вводится азотный потенциал r_N [99]:

$$r_N = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}, \quad (1.5)$$

который задает эффективное значение μ_N и определяет термодинамические условия образования нитридов железа. При локальном равновесии между

газовой средой и твердой фазой связь между активностью азота и составом газа выражается через:

$$K(T) = \frac{a_N (p_{H_2}/p^\circ)^{3/2}}{p_{NH_3}/p^\circ}. \quad (1.6)$$

Таким образом, параметр r_N непосредственно определяет поверхностную концентрацию азота и, следовательно, стадии насыщения. Диаграммы Лерера [39] позволяют интерпретировать эти условия, задавая области устойчивости фаз α -Fe(N), γ' и ε в координатах «температура–азотный потенциал» [97].

На поверхности железа аммиак диссоциирует с образованием атомарного азота N_{ad} . Далее возможны два конкурирующих процесса: растворение азота в α -Fe и его рекомбинация с образованием N_2 [99]. Соотношение этих процессов определяет величину потока азота, поступающего в слой железа. При относительно низких температурах доминируют диффузионные процессы, тогда как при повышении температуры возрастает вероятность рекомбинации, что снижает эффективность азотирования. В результате при температурах выше 450 °C устанавливается стационарное состояние, при котором скорость поступления азота в металл уравнивается его десорбцией. После насыщения поверхности начинается диффузионный перенос азота в слой железа. На начальных стадиях процесс может контролироваться поверхностной кинетикой, однако по мере роста нитридного слоя лимитирующей становится диффузия. Рост нитридного слоя при этом, как правило, подчиняется параболическому закону, что указывает на диффузионный механизм переноса [99].

При повышении азотного потенциала в системе Fe–N обычно наблюдается переход от α -Fe(N) к γ' -Fe₄N и далее к ε -Fe₃N_x; однако конкретная последовательность фазообразования зависит от температуры, азотного потенциала и присутствия углерода [97, 100]. Такая последовательность отражает постепенное увеличение химического потенциала азота и связанное с этим изменение равновесных условий. При нитроцементации процесс

дополнительно осложняется одновременным переносом углерода. Углеродный потенциал определяется реакцией:



и зависит от соотношения p_{CO} , p_{H_2} и $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Поскольку газофазные реакции изменяют состав атмосферы, контроль содержания H_2O необходим для корректного задания углеродного потенциала [99]. На начальной стадии нитроцементации возможно образование $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ даже при условиях, не соответствующих его равновесной устойчивости. По мере увеличения азотного потенциала $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ становится неустойчивым и растворяется с образованием $\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{N},\text{C})$ [99]. Таким образом, формирование карбонитридного слоя определяется конкуренцией процессов насыщения азотом и углеродом, а также их диффузией. Существенную роль играет фазовая проницаемость образующихся карбонитридов железа. Фаза $\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{N},\text{C})$, обладающая широкой областью гомогенности и высокой подвижностью атомов в ее кристаллической решетке, способствует ускоренному росту нитридного слоя. Напротив, $\gamma'\text{-Fe}_4(\text{N},\text{C})$ и $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ могут ограничивать диффузию и выступать в качестве барьеров, замедляющих процесс. В результате кинетика формирования карбонитридов определяется не только диффузией, но и последовательностью формирования фазового состава [99].

В работе [101] для ряда нитридов железа ($\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$, $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ и $\gamma''\text{-FeN}_{0,91}$) методом высокотемпературной растворной калориметрии были получены энтальпии их образования (таблица 1.1). Также была установлена линейная зависимость энтальпии образования от атомного соотношения N/Fe:

$$\Delta H_f^\circ(\text{FeN}_x) = -65.23x + 13.48 \text{ кДж/моль}, \quad (1.8)$$

где x – атомное отношение N/Fe в фазе нитрида железа [101].

Сопоставление энтальпии образования различных нитридов позволяет глубже понять закономерности фазообразования при азотировании.

В частности, в работе [102] приведены значения энтальпии образования нитридов переходных металлов, включая железо. Показано, что нитриды железа характеризуются сравнительно небольшими значениями энтальпии образования (Fe_2N : около -4 кДж/моль и Fe_4N : около -11 кДж/моль), что свидетельствует об их ограниченной термодинамической устойчивости. В то же время нитриды элементов, таких как Cr, Mo, Ti, Zr и Hf, обладают существенно более отрицательными значениями энтальпии образования (от -300 до -400 кДж/моль для TiN, ZrN и HfN), что указывает на их значительно более высокую термодинамическую стабильность и большее сродство к азоту. В результате при азотировании многокомпонентных систем реализуется конкуренция за азот между железом и легирующими элементами, в которой преимущество имеют последние.

Таблица 1.1 – Энтальпия образования нитридов железа [101]

Фаза	Энтальпия образования, кДж/моль
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$	$85,2 \pm 46,8$
$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	$-12,17 \pm 20,26$
$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_1$	$-40,00 \pm 9,87$
$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,1}$	$-23,78 \pm 11,46$
$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,22}$	$-45,05 \pm 8,00$
$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,30}$	$-35,33 \pm 10,01$
$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,33}$	$-43,33 \pm 6,50$
$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$	$-34,30 \pm 7,84$
$\gamma''\text{-FeN}_{0,91}$	$-47,08 \pm 3,47$

Дополнительно следует учитывать, что нитриды железа характеризуются не только меньшей термодинамической устойчивостью, но и ограниченной областью существования по температуре. При повышении температуры устойчивость нитридов железа снижается, что может приводить к их частичному или полному разложению. Согласно классическим исследованиям и современным термодинамическим оценкам, фазы $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ и $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ устойчивы лишь в ограниченных интервалах температуры и азотного потенциала, тогда как метастабильные фазы типа $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ и $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$

не являются равновесными и формируются при отклонении системы от равновесия [34, 43, 69]. Их образование связано с пересыщением α -Fe(N) азотом и реализуется в условиях, когда диффузионные процессы ограничены, например, при низкотемпературном азотировании или закалке.

Таким образом, кинетика образования нитридов и карбонитридов железа определяется комплексным взаимодействием термодинамических факторов (μ_N , r_N , r_C), поверхностных реакций и диффузионных процессов, а фазовый состав формируется в совокупности этих факторов.

1.2 Области применения нитридов и карбонитридов железа

Нитриды железа активно применяются в различных областях науки и техники благодаря их уникальным магнитным, механическим, коррозионностойким и трибологическим свойствам [103–110]. Современный интерес к системе Fe–N обусловлен не только возможностью формирования упрочненных поверхностных слоев в сталях, но и перспективами использования дисперсных и наноструктурированных нитридов железа в функциональных материалах. Прежде всего в магнитных, каталитических и электрохимических системах [22].

Наиболее перспективным направлением применения нитридов железа является область магнитных материалов. Материалы на основе γ' -Fe₄N и α'' -Fe₁₆N₂, характеризуются повышенной коррозионной стойкостью и высокой удельной намагниченностью насыщения, составляющей до 209 и 234 эме/г соответственно [63–66, 89, 91], что позволяет использовать их в устройствах магнитной записи, магнитомягких материалах и композитных магнитах [111]. Особое внимание уделяется метастабильной фазе α'' -Fe₁₆N₂, для которой в ряде работ сообщается о существенно повышенной удельной намагниченности насыщения по сравнению с металлическим железом, что обуславливает интерес к ней как к потенциальной альтернативе магнитным материалам, содержащим редкоземельные элементы [89, 91, 109, 112, 113]. В случае порошков и нанопорошков нитридов железа магнитные свойства

могут дополнительно варьироваться за счет изменения размеров частиц, морфологии и степени структурной упорядоченности, что открывает возможности для регулирования удельной намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и магнитной анизотропии [114].

Помимо применения в магнитных материалах, порошки нитридов железа могут применяться в качестве каталитических и электрокаталитических материалов. Нитриды железа обладают электронной структурой, обеспечивающей высокую плотность состояний на уровне Ферми, что в ряде случаев приводит к каталитическому поведению, аналогичному благородным металлам [22]. В частности, показано, что фазы ϵ -Fe₃N_x, ζ -Fe₂N и γ'' -FeN могут проявлять каталитическую активность в реакциях разложения аммиака, гидразина, органическом катализе, а также в электрохимических процессах восстановления кислорода и выделения кислорода [103, 104, 115–119]. Высокая эффективность нитридов железа в этих реакциях связана с сочетанием металлической проводимости, развитой поверхности и наличия активных центров на границе раздела фаз [22]. Введение наноразмерных частиц нитридов железа в углеродные матрицы (графен, углеродные нанотрубки, азот-допированный углерод) позволяет существенно повысить их устойчивость к окислению, улучшить транспортировку электронов и увеличить доступность активных центров [104]. Такие гибридные материалы демонстрируют улучшенные характеристики в электрохимических системах, включая топливные элементы и литий-ионные аккумуляторы. Еще одной областью применения порошков нитридов железа является энергетика, в частности создание материалов для электродов аккумуляторов. Также было показано, что ϵ -Fe₃N_x и ζ -Fe₂N могут использоваться в качестве анодных материалов литий-ионных батарей благодаря сочетанию проводимости и способности к обратимому взаимодействию с элементами литий-ионных аккумуляторов [120, 121]. При этом наноструктурирование и создание композитов с углеродными матрицами позволяют повысить их циклическую стабильность и емкость.

Перспективным направлением является также биомедицинское применение наночастиц нитридов железа. По сравнению с оксидами железа, нитриды могут демонстрировать меньшую цитотоксичность при сохранении магнитных свойств, что делает их интересными для магнитно-управляемой доставки лекарственных веществ, магнитно-резонансной визуализации и гипертермии [22, 107, 108, 122]. В частности, показано, что нанокompозиты на основе α' -Fe₁₆N₂ могут использоваться для усиления эффективности доставки нуклеиновых кислот в опухолевые клетки под действием внешнего магнитного поля [122].

Классическим и промышленно значимым направлением применения нитридов железа остается упрочнение сталей. При азотировании на поверхности формируются нитридные фазы γ' -Fe₄N и ϵ -Fe₃N_x, обеспечивающие значительное повышение твердости, износостойкости и коррозионной стойкости [105, 106]. В результате обработки существенно улучшаются эксплуатационные характеристики деталей машин и инструментов.

Карбонитриды железа в основном рассматриваются в контексте упрочняющих слоев и переходных фаз при нитроцементации сталей и чугунов, а также в составе сложных многокомпонентных систем. Их применение включает упрочнение поверхностей, повышение износостойкости и стабилизацию структуры при термической обработке [123–126]. В области порошковых функциональных материалов карбонитриды железа пока не получили столь широкого распространения, как нитриды и карбиды железа по отдельности.

Таким образом, нитриды железа, особенно в виде порошков и нанопорошков, представляют собой универсальные функциональные материалы, сочетающие магнитные, каталитические и электрохимические свойства. Их ключевые преимущества включают высокую удельную намагниченность насыщения, развитую поверхность, возможность формирования композитов с углеродными материалами и сравнительно

низкую стоимость исходного сырья. Это обеспечивает их перспективность для применения в различных отраслях – от магнитных технологий до энергетики и биомедицины.

1.3 Методы получения нитридов железа

Синтез нитридов железа затруднен их ограниченной термодинамической стабильностью. Методы их получения делят на две группы: прямые, основанные на азотировании железа, и непрямые, использующие прекурсоры на основе железа с последующей термической трансформацией в нитриды железа [22].

1.3.1 Метод газового азотирования

Наиболее распространенным методом получения нитридов железа является газовое азотирование – термообработка железа или его соединений в азотсодержащей атмосфере, обычно в смесях аммиака с водородом. Следует отметить, что данный метод наиболее распространен для азотирования массивных изделий, тогда как азотирование порошков производится, как правило, в лабораторных условиях. В основе процесса лежит диссоциация аммиака на поверхности железа с образованием атомарного азота, способного диффундировать в кристаллическую решетку железа и формировать фазы нитридов железа. Основными параметрами процесса являются температура, азотный потенциал газовой среды и дисперсность исходного порошка. При этом температурный режим существенно влияет на фазовый состав: нитриды ε -Fe₃N_x и γ' -Fe₄N формируются, как правило, при температурах порядка 500 °С [66], тогда как метастабильная фаза α'' -Fe₁₆N₂ образуется в более узком температурном интервале (около 150–170 °С) [91]. Снижение доли аммиака уменьшает азотный потенциал и способствует образованию фаз, более богатых железом. Также важным фактором является дисперсность исходного железа: использование нанодисперсных порошков обеспечивает более высокую степень азотирования по сравнению с микронными частицами,

что обусловлено увеличенной удельной поверхностью и снижением диффузионных ограничений [127]. В качестве исходных материалов могут использоваться не только металлическое железо, но и его оксиды или соли [117, 128]. Однако в этом случае требуется стадия восстановления до металлического железа, что повышает необходимую температуру до 600–700 °С и осложняет процесс синтеза. Альтернативным подходом является использование органических азотсодержащих соединений, которые при термическом разложении образуют активные азотсодержащие молекулы и могут частично заменять аммиак [129].

В работе [130] показано, что при относительно низких температурах 300–350 °С возможно получение микронных порошков нитридов железа на основе карбонильного железа. В этих условиях формируются композиции, содержащие α -Fe, ϵ -Fe₃N_x и γ' -Fe₄N. Максимальная доля γ' -Fe₄N достигается при температуре 350 °С и выдержке 60 мин, при этом фазовый состав по массе составляет 14,7 % α -Fe, 24,5 % ϵ -Fe₃N_x и 60,8 % γ' -Fe₄N. Увеличение времени выдержки при 300 °С до 300 мин приводит к росту выхода ϵ -Fe₃N_x, что свидетельствует о важной роли кинетических факторов в процессе фазообразования. Кроме того, показано, что в условиях низкотемпературного азотирования возможно формирование частиц со структурой «ядро–оболочка», где ядро сохраняет исходную α -Fe фазу, а оболочка состоит из нитридов железа. При температуре 165 °С и выдержке 420 мин на поверхности микрочастиц формируется оболочка толщиной порядка 10–15 нм. Это указывает на то, что при относительно низких температурах или ограниченном времени выдержки процесс азотирования протекает преимущественно в приповерхностной области. Ускорение процесса азотирования порошков по сравнению с массивными образцами связано с особенностями массопереноса в порошковой засыпке. Для частиц размером до 10 мкм эффективный коэффициент газопереноса в порах значительно превышает коэффициенты диффузии азота в массивном материале, что обеспечивает более интенсивное насыщение азотом [130].

Более детальное описание механизма газового азотирования представлено в работе [131], где процесс рассматривается как многомасштабный и включает стадии диссоциации аммиака, переноса газа через поровое пространство, адсорбции атомарного азота на поверхности и его последующей диффузии в объем частицы. При этом подчеркивается, что молекулярный азот в рассматриваемом температурном диапазоне практически инертен вследствие высокой энергии диссоциации связи N–N, и основным источником активного азота является именно аммиак. Реакционная способность атмосферы описывается через азотный потенциал, который является ключевым параметром управления процессом азотирования.

Несмотря на широкое применение, газовое азотирование обладает рядом недостатков: длительностью процесса, достигающей более 100 часов, повышенными требованиями к технологическому оборудованию, значительным энергозатратам и проблемами экологической безопасности, связанными с организацией детоксикации остатков аммиака, доля которых составляет от 35 до 65 об. %. Кроме того, его применение для синтеза порошков нитридов железа с заданным фазовым составом и морфологией пока изучено недостаточно.

1.3.2 Механохимический синтез нитридов железа

Альтернативным методом получения нитридов железа является механохимический синтез с использованием высокоэнергетического шарового измельчения. В отличие от газового азотирования, механохимический синтез основан на активации реагентов при интенсивной пластической деформации, накоплении дефектов и росте удельной поверхности частиц [132]. В процессе шарового измельчения частицы железа подвергаются многократным ударам, сдвиговым деформациям и холодной сварке, что приводит к измельчению, формированию нанокристаллической структуры и появлению большого количества дефектов, включая дислокации, вакансии на границах зерен [26]. Эти дефекты существенно снижают энергетический барьер для внедрения

атомов азота в кристаллическую решетку железа и ускоряют процессы фазообразования. Синтез нитридов железа методом шарового измельчения может осуществляться как в атмосфере аммиака, так и с использованием твердых азотсодержащих реагентов, включая органические соединения (амины, азотсодержащие гетероциклы) или неорганические азотсодержащие вещества. В ходе механической активации происходит частичное разложение таких соединений с образованием активных азотсодержащих молекул, способных взаимодействовать с железом [94, 133–135].

Показано, что в условиях шарового измельчения возможно образование нитридных фаз, таких как $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ и $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, при температурах, существенно более низких по сравнению с традиционным газовым азотированием [133]. В ряде случаев синтез протекает при комнатной температуре или при умеренном нагреве, что связано с локальным повышением температуры и давления в зоне контакта частиц во время их соударения. При этом важнейшими параметрами процесса являются время измельчения, энергия удара частиц, соотношение массы шаров и порошка, а также состав атмосферы. Увеличение времени измельчения приводит к увеличению степени азотирования и изменению фазового состава системы. На начальных стадиях формируется раствор $\alpha\text{-Fe(N)}$, который при дальнейшем измельчении переходит в нитридные фазы. При этом возможно образование как равновесных, так и метастабильных соединений, включая аморфные или нанокристаллические структуры [22, 133].

Несмотря на преимущества, включая снижение температуры синтеза и возможность получения наноструктурированных материалов, механохимический метод требует длительной обработки, характеризуется высокими энергозатратами и сопряжен с риском загрязнения порошка материалом мельницы. Его промышленное применение ограничено трудностью масштабирования и низкой производительностью.

1.3.3 Сольвотермический метод

Сольвотермический метод основан на проведении реакций в жидкой среде при повышенных температуре и давлении в герметичном автоклаве. В качестве реакционной среды и источника азота используют органические растворители, аммиак, азиды, аминные соединения и другие азотсодержащие реагенты. Формирование нитридных фаз может происходить как непосредственно в растворе, так и при последующей термической обработке промежуточных продуктов [22].

Суть метода заключается в использовании растворителей (чаще всего органических или аммиачных), способных при повышенных температурах и давлениях выступать как реакционная среда и источник азота. В качестве азотсодержащих реагентов применяются, как правило, азиды, аммиак, аминные соединения или другие вещества, способные к разложению с выделением активного азота. При этом формирование нитридных фаз происходит либо непосредственно в растворе, либо в результате последующей термической обработки промежуточных продуктов [22]. Одним из наиболее распространенных вариантов является использование азидата натрия (NaN_3), который при нагреве разлагается с образованием активного азота. Показано, что в таких условиях возможно получение нитридов железа, включая $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ и $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$, при относительно умеренных температурах по сравнению с газовым азотированием. Существенным преимуществом данного подхода является возможность синтеза частиц с контролируемым размером и морфологией, включая наночастицы и пористые структуры [136]. Важной особенностью сольвотермического метода является высокая чувствительность к параметрам процесса, таким как температура, давление, состав растворителя, концентрация реагентов и время процесса азотирования. Изменение этих параметров может существенно влиять как на фазовый состав, так и на морфологию получаемых материалов. В частности, более мягкие условия способствуют формированию аморфных или нанокристаллических фаз, тогда

как повышение температуры и давления приводит к образованию более устойчивых кристаллических нитридов [136].

Несмотря на перечисленные преимущества, сольвотермический метод имеет ряд ограничений. Прежде всего, он связан с использованием потенциально опасных азотсодержащих реагентов, таких как азиды, обладающих высокой токсичностью и взрывоопасностью. Кроме того, процесс требует применения герметичных автоклавов, рассчитанных на работу при повышенных давлениях, что усложняет технологическую реализацию и ограничивает масштабирование.

1.3.4 Метод обработки высоким давлением

Методы синтеза нитридов железа в условиях высоких давлений и температур представляют собой специализированный подход, основанный на смещении равновесия в системе Fe–N и повышении растворимости азота в железе [22]. Это создает условия для образования высокоазотистых и метастабильных фаз, которые не формируются или неустойчивы при атмосферном давлении. Синтез обычно проводят в герметичных реакционных ячейках или прессовых установках, включая многопуансонные аппараты и алмазные наковальни, где одновременно создаются высокие давления и температуры. В качестве источника азота могут использоваться как газообразный азот, так и твердые азотсодержащие соединения. В ряде случаев давление достигает нескольких ГПа, что позволяет реализовать фазовые равновесия, недостижимые в обычных условиях [137]. Метод обработки высоким давлением представляет интерес не только для непосредственного синтеза нитридов железа, но и для изучения их фазовых превращений и устойчивости. Показано, что в таких условиях возможны переходы между различными нитридными фазами, а также стабилизация соединений с более высоким содержанием азота. Так, γ' -Fe₄N при повышении давления может существовать с повышенным содержанием азота [138]. Поэтому метод обработки высоким давлением используется, прежде всего, как

инструмент исследования фазовой диаграммы системы Fe–N и границ существования отдельных нитридных фаз.

Несмотря на значительный научный интерес, данный подход имеет серьезные ограничения. Он требует сложного и дорогостоящего оборудования, обеспечивает малый выход продукта и затрудняет точный контроль параметров в реакционной зоне. По этой причине метод обработки высоким давлением применяется главным образом в фундаментальных исследованиях и малоприменим для массового или технологически простого синтеза нитридов железа.

1.3.5 Золь-гель метод

Золь-гель метод относится к непрямым способам синтеза нитридов железа и основан на формировании гомогенной системы молекулярно смешанных прекурсоров с их последующей термической обработкой. Данный подход обеспечивает высокую однородность распределения компонентов на атомном уровне, что существенно влияет на кинетику фазообразования и морфологию конечного продукта [22]. Процесс включает получение золя – коллоидного раствора соединений железа и азотсодержащих компонентов с последующим переходом в гель в результате гидролиза и поликонденсации. На стадии гелеобразования формируется пространственная сеть, в которой атомы железа равномерно распределены в органо-неорганической матрице. При последующей термообработке органическая фаза разлагается с образованием активных азотсодержащих молекул, взаимодействующих с железом и приводящих к формированию нитридов железа [139].

В качестве железосодержащих прекурсоров обычно используют соли (нитраты, хлориды, ацетаты), тогда как источниками азота служат амины, амиды, карбамид и биополимеры, например, желатин. Природа азотсодержащего компонента существенно влияет на условия фазообразования: соединения с аминными группами способствуют

образованию нитридов железа, тогда как цианосодержащие соединения могут приводить к формированию карбидов или карбонитридов железа [28, 116]. Существенным преимуществом метода является возможность получения наноструктурированных материалов с высокой степенью дисперсности и контролируемой морфологией частиц. Молекулярное смешение компонентов обеспечивает малые диффузионные расстояния, что позволяет снижать температуру синтеза по сравнению с традиционными методами. К ограничениям золь-гель метода относятся многостадийность процесса (получение золя, гелеобразование, сушка и термообработка), его относительная продолжительность, а также образование остаточного углерода при разложении органической фазы, что может приводить к формированию композитных систем типа «нитрид–углерод» и снижению чистоты продуктов. Кроме того, получение требуемого фазового состава требует точного контроля параметров термообработки, включая скорость нагрева, состав атмосферы и время выдержки.

1.3.6 Другие методы получения нитридов железа

Помимо рассмотренных подходов, существует ряд методов получения нитридов железа, применяемых преимущественно для специальных задач, таких как формирование покрытий и тонких пленок. К ним относится плазменное (ионное) азотирование, при котором ионизация газовой среды обеспечивает образование высокорекционноспособных частиц, что позволяет снизить температуру процесса и ускорить насыщение азотом [140]. Данный метод широко используется для упрочнения поверхности изделий, однако его применение для синтеза порошковых нитридов ограничено. Методы физического (PVD) и химического (CVD) осаждения из газовой фазы ориентированы на получение тонких пленок, где нитриды железа формируются на поверхности подложки в результате конденсации или химических реакций газовых компонентов [60]. Несмотря на возможность точного контроля параметров процесса и получения метастабильных структур,

эти методы требуют сложного вакуумного оборудования и характеризуются низкой производительностью, что ограничивает их использование для получения объемных материалов.

Таким образом, рассмотренные методы позволяют получать различные фазы нитридов железа и эффективно управлять их составом и структурой. Однако большинство из этих методов связано с использованием сложного оборудования, повышенных энергозатрат или многостадийных технологических операций, что затрудняет их практическое применение для простого и масштабируемого синтеза порошковых материалов. В связи с этим, представляет интерес метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который рассматривается как более технологичный и потенциально экономичный подход к получению нитридов железа.

1.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) представляет собой метод получения неорганических соединений, основанный на протекании экзотермических реакций во фронтальном режиме горения. Метод был открыт в 1967 году сотрудниками Института химической физики АН СССР под руководством А.Г. Мержанова совместно с В.М. Шкиро и И.П. Боровинской при исследовании систем металл–неметалл, таких как Ta–C, Ti–B, Mo–Si и др. [141, 142]. Открытие СВС положило начало новому подходу к синтезу карбидов, боридов, нитридов, интерметаллидов и других соединений, которые ранее получали преимущественно либо длительной изотермической выдержкой исходных компонентов в печах при высоких температурах, либо методами газофазного осаждения. Оба этих подхода имели существенные ограничения: первый характеризовался высокой энергоемкостью и длительностью, а второй требовал сложного оборудования и работы с химически активными или токсичными газами при сравнительно невысокой производительности.

В основе СВС лежит самоподдерживающаяся экзотермическая реакция в конденсированной фазе. После локального инициирования, например, нагревом участка прессованной порошковой смеси, в системе формируется узкая зона химического взаимодействия, которая далее самопроизвольно распространяется по объему образца. Источником энергии служит тепло самой химической реакции, поэтому после инициирования реакции процесс не требует дополнительного внешнего подвода тепла. В зависимости от природы реагентов и условий синтеза скорость распространения фронта горения может изменяться в широких пределах, а температура в зоне реакции достигает 1500–3800 К [143]. Благодаря этому за короткое время обеспечивается интенсивное протекание фазообразования и высокая степень превращения исходных компонентов в целевой продукт. В общем случае схема СВС-процесса может быть представлена как превращение исходных реагентов в целевые продукты под действием собственного тепловыделения реакции. В качестве исходных компонентов могут использоваться не только элементарные вещества, но и более сложные системы: оксиды, многокомпонентные смеси, композиты, а также инертные добавки, вводимые для регулирования температуры горения, фазового состава и морфологии продуктов синтеза [143–147]. Это существенно расширяет технологические возможности метода и позволяет применять его для синтеза материалов различных классов.

С технологической точки зрения СВС представляет значительный интерес как высокопроизводительный и сравнительно простой способ получения порошковых и композиционных материалов. К основным достоинствам метода относятся высокая скорость процесса, отсутствие необходимости в длительном внешнем нагреве, относительная простота технологического оборудования и возможность регулирования условий синтеза. Изменяя состав и дисперсность исходной порошковой смеси, давление газа, начальную температуру, наличие инертных или целевых добавок, можно в широких пределах влиять на температуру и скорость

горения, фазовый состав и структурное состояние продуктов [146, 148, 149]. Существенным преимуществом является и то, что высокие температуры в зоне реакции способствуют более полному превращению исходных веществ и могут обеспечивать удаление части летучих примесей.

Таким образом, самораспространяющийся высокотемпературный синтез представляет собой эффективный метод получения широкого круга неорганических материалов, сочетающий высокую скорость процесса, низкие энергозатраты и сравнительную простоту аппаратного оформления. Вместе с тем его применение к синтезу нитридов железа связано с рядом специфических трудностей, прежде всего обусловленных недостаточным тепловым эффектом реакции. Классический СВС наиболее эффективно реализуется в системах с высоким тепловым эффектом реакции, тогда как взаимодействие железа с азотом характеризуется низким тепловыделением. В связи с этим прямое азотирование порошков железа в режиме классического СВС без введения легкоазотируемых добавок, как правило, невозможно. Недостаточный тепловой эффект реакции не обеспечивает достижение температур, необходимых для протекания реакции в самоподдерживающемся режиме горения. В результате традиционный вариант СВС не позволяет получать нитриды железа. Это определяет актуальность разработки модифицированных СВС-подходов для получения порошков нитридов железа.

1.4.1 Получение нитридов железа методом СВС

Синтез нитридов железа методом СВС представляет собой сложную научно-техническую задачу, что обусловлено низким тепловым эффектом взаимодействия железа с азотом. В связи с этим в литературе отсутствует единый подход к получению нитридов железа в режиме СВС, а существующие исследования развиваются по нескольким направлениям, отличающимся как по используемым реагентам, так и по характеру получаемых продуктов.

Первое направление связано с развитием металлургического варианта СВС, в рамках которого в качестве исходного сырья используются

ферросплавы. В этом случае процесс реализуется за счет обменных экзотермических реакций, а продуктом синтеза является композиционный материал, включающий нитридные фазы на основе ванадия, титана, кремния или хрома и металлическую связку на основе железа. Показано, что степень азотирования ферросплавов существенно зависит от внешних условий процесса: давления азота, пористости образцов и дисперсности исходного порошка. При этом увеличение давления азота и пористости приводит к росту содержания азота в продуктах, тогда как более плотные образцы требуют более высоких давлений для устойчивого распространения фронта горения [150–154]. В зависимости от состава ферросплава механизм азотирования может быть различным. Так, для феррохрома реализуется твердофазный механизм, при котором температура горения остается ниже температуры плавления системы, тогда как для феррованадия и ферросилиция возможен жидкофазный механизм с образованием значительного количества расплава. В первом случае процесс протекает стадийно (послойное горение и последующее доазотирование), во втором – возможна реализация одно- или двухстадийного механизма насыщения азотом. Несмотря на достаточно высокую степень азотирования (например, для феррохрома достигаются значения порядка 8,8–14,2 мас. % азота при естественной фильтрации), продуктом синтеза остается композиционный ферросплав, а не материалы на основе нитридов железа [150].

Второе направление связано с развитием СВС-металлургии, в которой целевым продуктом является литой материал. В этом случае исходные смеси включают оксиды железа и легирующих элементов (Fe_2O_3 , MnO , NiO , MoO_3 , V_2O_5 , SiO_2), алюминий в качестве восстановителя, а также нитриды в качестве источника азота, например, Cr_2N . В процессе горения реализуется высокотемпературная металлотермическая реакция, сопровождающаяся образованием двухфазного расплава (металл+шлак Al_2O_3). Температура горения таких систем превышает 3000 К, что обеспечивает плавление продуктов реакции и их последующее гравитационное разделение.

Экспериментально показано, что при перегрузке порядка 50g удается подавить разбрызгивание расплава и повысить выход металлического продукта до 73,5 %, тогда как при отсутствии перегрузки (1g) наблюдается значительная потеря массы до 30 мас. % и отсутствие формирования слитка. В результате формируется двухслойный продукт, состоящий из металлического слитка и шлака [155]. Показано, что введение Cr_2N в исходную смесь позволяет регулировать содержание азота в стали. При атмосферном давлении достигается содержание азота на уровне 0,3–0,4 мас. %, тогда как при повышении давления азота от 0,1 до 5 МПа содержание азота увеличивается от 0,4 до 1,3 мас. %. При этом степень извлечения целевых элементов в слиток возрастает до 78–87 %, а температура горения находится в диапазоне 2700–3100 К. Полученный материал представляет собой твердый раствор легирующих элементов и азота в $\gamma\text{-Fe}$ с возможным присутствием $\alpha\text{-Fe}$ и нитридных включений [156]. Таким образом, СВС-металлургия позволяет получать азотсодержащие стали, однако и в этом случае азот находится преимущественно в растворенном состоянии или связан в нитридах легирующих элементов, а не в виде нитридов железа.

Третье направление связано с применением азидной технологии СВС (СВС-Аз), в которых в качестве источника азота используются азид натрия (NaN_3) и галоидные соли аммония. Разложение азидов сопровождается выделением активного атомарного азота и дополнительным тепловым эффектом, что позволяет реализовать самоподдерживающийся режим горения в системах с низкой экзотермичностью, включая систему Fe–N. В рамках данного подхода разработаны составы типа «Fe– NaN_3 – $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{NH}_4\text{F})$ », для которых показана возможность устойчивого протекания СВС и формирования нитридов железа [157]. Экспериментально установлено, что варьирование состава шихты и условий синтеза позволяет управлять температурой горения, скоростью фронта и фазовым составом продуктов. В отличие от металлургического СВС и СВС-металлургии, в данном случае удастся получать порошки, содержащие нитриды железа ($\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$,

$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$), что связано с высокой концентрацией активного азота и интенсивным протеканием диффузионных процессов [157].

Дополнительный подход к синтезу нитридов железа реализован в рамках метода «горения растворов» (solution combustion synthesis – SCS) железосодержащих гелей. В данной схеме в качестве прекурсоров используются растворы нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и органического топлива (например, гексаметиленetetрамина), из которых после удаления растворителя формируется реакционноспособная гелевая система. При локальном иницировании в инертной атмосфере реализуется самораспространяющаяся реакция, сопровождающаяся быстрым нагревом (до 920 К) и последующим интенсивным охлаждением. Установлено, что при повышенном содержании топлива ($\varphi \geq 4,5$) в продуктах формируется нитридная фаза $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$, причем при $\varphi = 5$ ее содержание достигает 88,5 мас. %. Получаемые продукты представляют собой нанодисперсные частицы размером порядка 5–20 нм. Образование нитридов железа производится при протекании реакции разложения координационного комплекса $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ –органическое топливо и последующей фиксации неравновесного фазового состава за счет высоких скоростей нагрева ($10^2\text{--}10^3$ К/с) и охлаждения [158].

Таким образом, показано, что прямое азотирование порошков железа без введения легкоазотируемых добавок в режиме классического СВС невозможно. Реализация процесса азотирования в условиях СВС достигается либо в системах, содержащих элементы с высоким сродством к азоту, либо при получении азотсодержащих сталей, в которых азот преимущественно находится в растворенном состоянии или связан в составе нитридов легирующих элементов. При этом формирование материалов на основе нитридов железа реализуется при использовании токсичных и взрывоопасных добавок. Указанные ограничения обуславливают необходимость разработки альтернативных подходов к организации процесса, обеспечивающих протекание реакции в системе Fe–N.

1.4.2 Синтез нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией

Одним из перспективных подходов к решению проблемы низкой экзотермичности системы Fe–N является реализация процесса азотирования в условиях термического сопряжения процессов СВС. Согласно концепции, предложенной А.Г. Мержановым, сильно экзотермическая реакция может служить источником тепла для другой, слабо экзотермической реакции, не способной к самостоятельному распространению фронта горения. В рамках данной концепции рассматриваются донорная (тепловыделяющая) и акцепторная (теплопоглощающая) смеси, взаимодействующие за счет теплопередачи без массообмена. Устойчивость сопряженного процесса определяется соотношением характерных времен теплопереноса и химического превращения, а на практике чаще реализуется режим «химической печи», при котором донорная реакция способствует протеканию реакции в акцепторной смеси [159].

Экспериментальные исследования термически сопряженных процессов СВС показали, что реакции горения в сильноэкзотермических системах, например термитных смесях состава $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}$ с температурой горения до 3400 К, способны инициировать реакции в менее экзотермичных смесях с адиабатической температурой порядка 1500 К. При этом условия сопряжения определяются геометрией системы: при увеличении толщины акцепторного слоя реализуется последовательный прогрев и последующее протекание реакции [160].

Показано, что применение термического сопряжения процессов СВС позволяет реализовать горение в низкокалорийных системах на основе ферросплавов и железосодержащих смесей. В частности, для систем с участием феррохрома при температурах порядка 1200–1300 °С и давлениях азота до нескольких МПа возможно протекание процессов азотирования с образованием нитридных фаз [154, 161].

Таким образом, использование термического сопряжения с СВС-реакцией позволяет компенсировать недостаточный тепловой эффект системы Fe–N и создать условия для протекания реакции азотирования железа. Данный подход позволяет снизить требования к внешним источникам азота и создает условия для использования твердых азотсодержащих добавок, характеризуется более простой технологической реализацией, повышенной экологической безопасностью и высокой скоростью процесса. В этой связи он рассматривается как перспективная основа для разработки методов синтеза нитридов железа.

1.5 Постановка задач исследования

Несмотря на то, что нитриды железа представляют значительный научный и практический интерес благодаря сочетанию магнитных, коррозионных и механических свойств. Однако их получение связано с рядом трудностей. Формирование нитридов в системе Fe–N осложняется низкой теплотой реакции при взаимодействии железа с азотом, ограниченной термической стабильностью фаз и влиянием углеродсодержащих компонентов. В результате при азотировании наряду с нитридами могут образовываться карбонитриды и карбиды железа, а состав продуктов определяется условиями синтеза и составом среды. Традиционные методы получения нитридов железа характеризуются высокой длительностью и энергоемкостью, тогда как классический СВС ограничен недостаточным тепловым эффектом системы Fe–N. Перспективным подходом может являться использование термического сопряжения с СВС-реакцией.

В связи с этим целью настоящей работы являлась разработка способа прямого синтеза порошков нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией и установление физико-химических закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств продуктов азотирования в системе Fe–N–C–O.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Экспериментальное определение оптимальных условий получения нитридов железа, включающее подбор азотсодержащей добавки, разлагающейся в условиях синтеза с образованием аммиака, состава тепловыделяющих смесей, массовых соотношений компонентов, давления инертной среды и конфигурации оснастки.

2. Исследование закономерностей горения при синтезе нитридов железа: измерение температуры азотирования, анализ и изучение температурных профилей процесса азотирования.

3. Определение фазового и химического состава продуктов азотирования железа, выявление зависимости между составом исходной шихты, условиями синтеза и выходом нитридов железа (ϵ -Fe₃N_x, γ' -Fe₄N). Определение зависимостей параметров кристаллической решетки и состава ϵ -Fe₃N_x от условий синтеза.

4. Определение механизма процесса азотирования порошков железа, исследование морфологии и структуры продуктов азотирования железа для выявления особенностей формирования частиц со структурой «ядро-оболочка».

5. Исследование термической стабильности продуктов азотирования железа в атмосфере воздуха.

6. Изучение магнитных свойств продуктов азотирования железа: удельная намагниченность насыщения, коэрцитивная сила и остаточная намагниченность.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы

В работе использовались порошки карбонильного и металлического железа с размером частиц от 1 до 150 мкм (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – 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 2.2).

Таблица 2.2 – 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 2.3).

Таблица 2.3 – 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

2.2 Оборудование и методика проведения процесса азотирования

2.2.1 Приготовление исходной шихты

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

2.2.2 Оснастка для проведения процесса азотирования

Эксперименты по определению оптимальных условий азотирования проводились в кварцевой лодочке (рисунок 2.1). В кварцевую лодочку засыпали состав ХП. Затем засыпали смесь порошка железа с азотсодержащей добавкой.

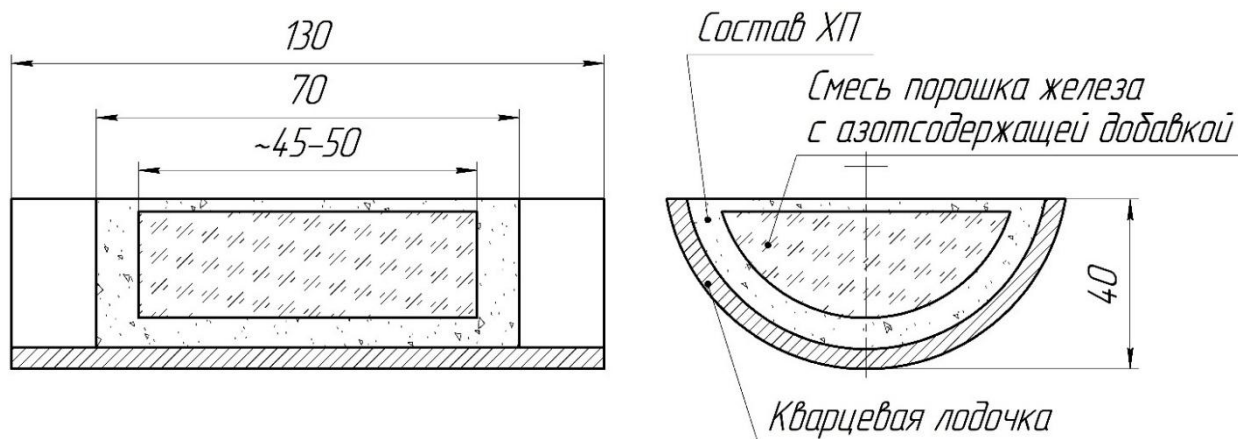


Рисунок 2.1 – Схема кварцевой лодочки

Основной синтез проводился в кварцевой трубке (рисунок 2.2). 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 бумажного цилиндра засыпали состав ХП.

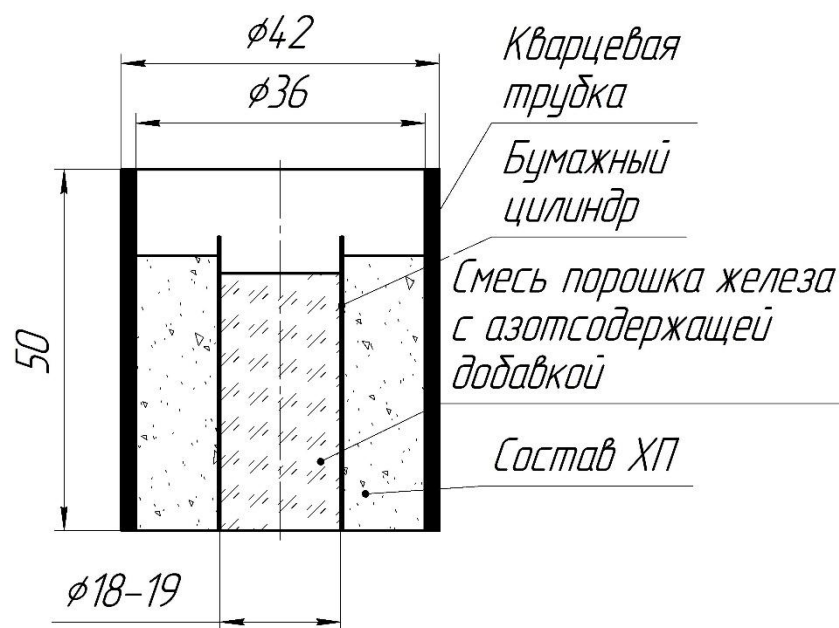


Рисунок 2.2 – Схема кварцевой трубки

2.2.3 Методика измерения температуры азотирования железа

Температуру азотирования регистрировали в центре или на периферии образца (на расстоянии 3 мм от границы тепловыделяющей смеси) термопарой ВР5/ВР20 (рисунок 2.3), сигнал с термопары регистрировали термоэлектрическим методом посредством аналогово-цифрового преобразователя (АЦП).

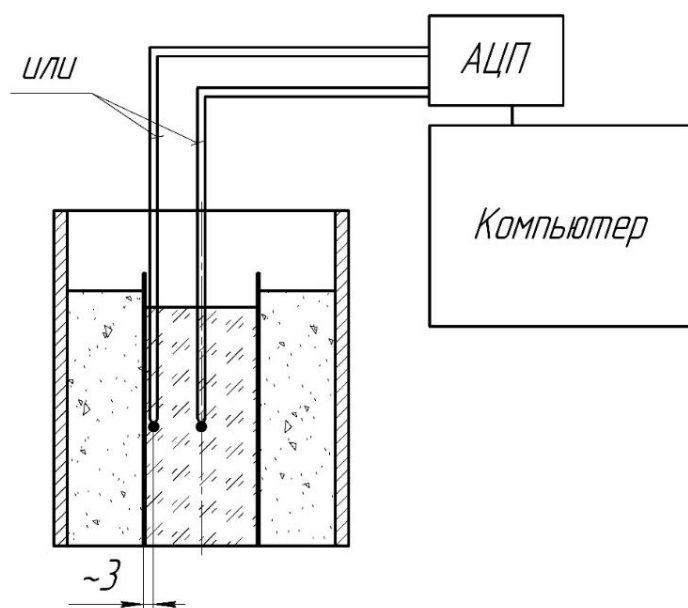


Рисунок 2.3 – Схема измерения температуры азотирования железа в присутствии тепловыделяющей смеси

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 2.4). 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.

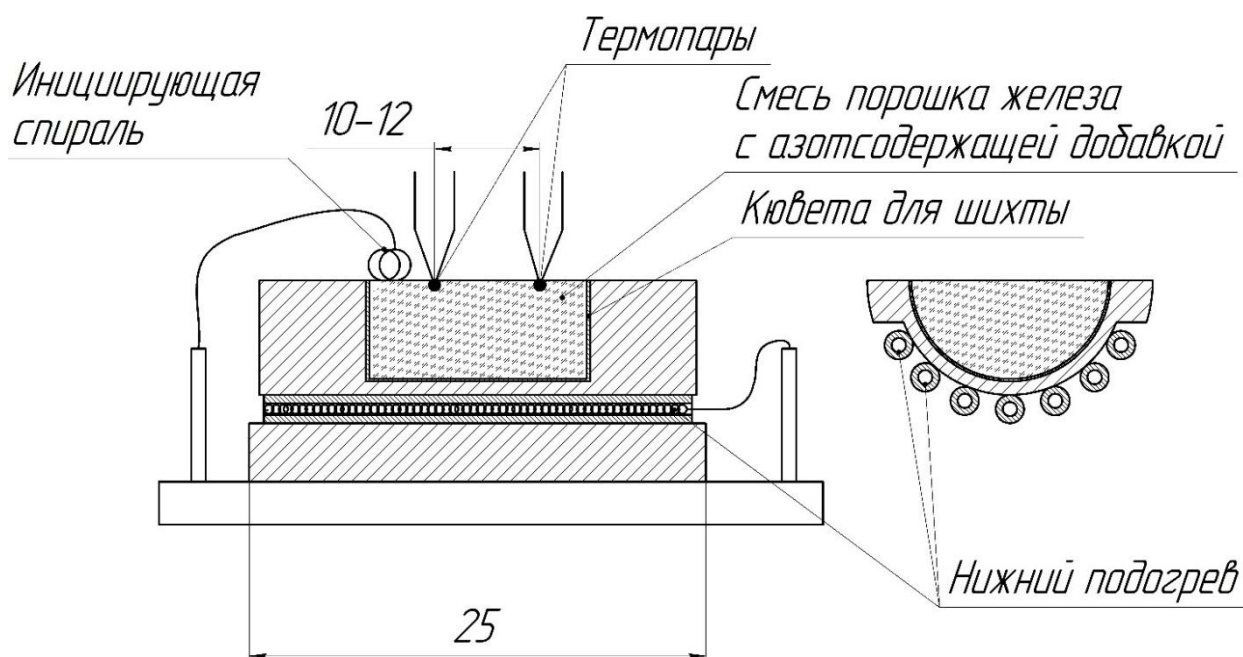


Рисунок 2.4 – Схема исследования режима взаимодействия смеси порошка железа с азотсодержащей добавкой после МА

2.2.4 Схема СВС-реактора и методика азотирования железа

Процесс азотирования железа проводился в СВС-реакторе (рисунок 2.5) в атмосфере азота или аргона. 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

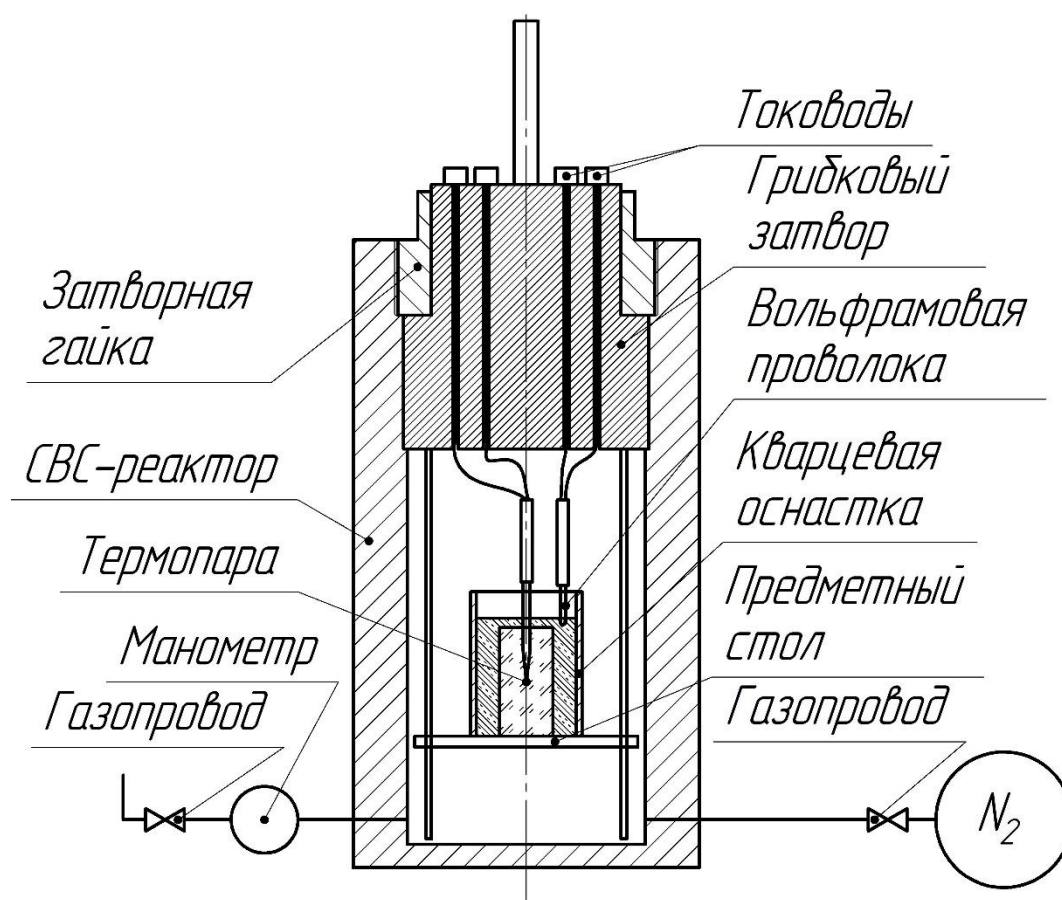


Рисунок 2.5 – Схема СВС-реактора

2.3 Методы анализа полученных образцов

На рисунке 2.6 а представлен внешний вид продуктов азотирования железа. Продукты, полученные в кварцевой лодочке, характеризуются наличием значительного количества пор, что свидетельствует об интенсивном газоотводе из слоя железа и, вероятно, связано с большой площадью образца. Продукты, полученные в кварцевой трубке (рисунок 2.6 б), в зоне контакта с тепловыделяющей смесью имеют оплавленный поверхностный слой толщиной до 0,5 мм.

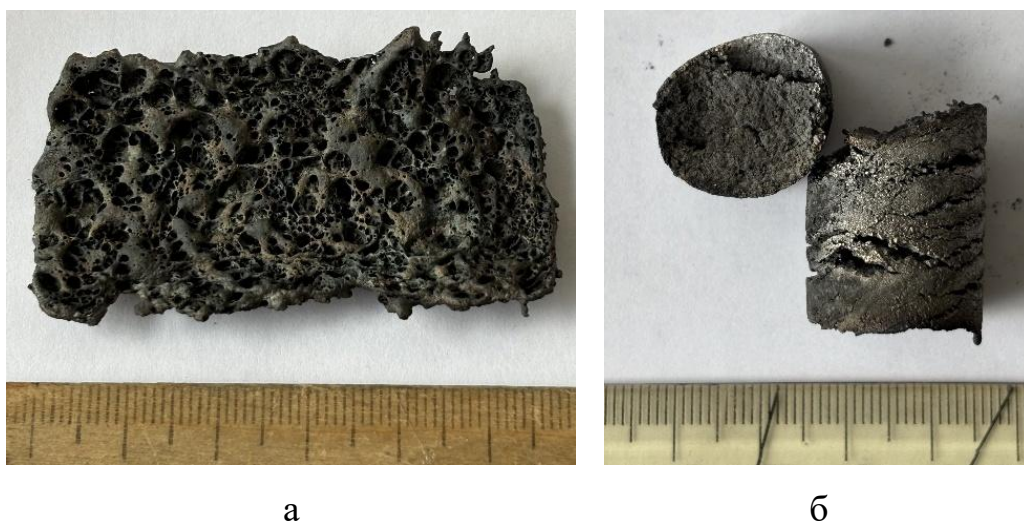


Рисунок 2.6 – Внешний вид продуктов азотирования железа, (а): полученных в кварцевой лодочке; (б): полученных в кварцевой трубке

2.3.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов азотирования железа проводился на дифрактометре ДРОН-3М с FeK_{α} или CuK_{α} излучением. Фазовый состав определялся на основе базы данных порошковой дифракции ICDD PDF-2. На этапе поиска оптимальных условий количественный фазовый состав определяли методом корундовых чисел, погрешность определения составляла 20 %. Параметры элементарной ячейки уточнялись с помощью эталона Si (NIST SRM 640D), полнопрофильный анализ выполнялся в JANA2006 методом Ритвельда [162]. Взвешенный (R_{wp}) фактор расхождения находился в интервале: $R_{wp} = 8 \%$.

2.3.2 Химический анализ

Был проведен химический анализ продуктов азотирования железа на содержание элементов: Fe, N, C, O. Содержание Fe определяли фотоколориметрическим 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 $C_{\text{своб}}$ и $C_{\text{связ}}$ разделяли предварительным растворением в смеси HF и HNO_3 .

2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия

Исследование морфологии, микроструктуры и рентгеноспектрального микроанализа продуктов азотирования железа проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss UltraPlus, обеспечивающего высокое пространственное разрешение с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА) INCA Energy 350 XT. Работа микроскопа основана на взаимодействии сфокусированного электронного зонда с поверхностью образца: зонд, генерируемый электронной пушкой, фокусируется системой электромагнитных линз и последовательно сканирует поверхность в двух направлениях. При взаимодействии с материалом возникают различные типы сигналов, регистрируемые детекторами и преобразуемые в цифровое изображение [163].

В режиме «сopпо» регистрируются обратно-рассеянные электроны с помощью двух полупроводниковых детекторов, расположенных над образцом. Данный режим позволяет снизить влияние рельефа поверхности, при этом контраст изображения определяется в основном изменением среднего атомного номера, то есть составом исследуемых участков. Поверхностный контраст формируется с использованием линзового детектора и детектора вторичных электронов и зависит от особенностей рельефа. Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка 10–12 А [163].

2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование тонкой структуры продуктов азотирования железа проводилось на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100Plus при ускоряющем напряжении 200 кВ, оснащенным энергодисперсионным анализатором JEOL EX-24261M1G5T. Длина камеры в режиме дифракции выбранной области составляла 50 см. Для подготовки ламелей для ПЭМ и анализа мишеней использовался СЭМ Helios G4 CX.

2.3.5 Вибрационная магнитометрия

Магнитные характеристики продуктов азотирования железа (удельная намагниченность насыщения, коэрцитивная сила и остаточная намагниченность) измеряли на порошковых образцах с помощью вибрационного магнитометра M4500 в магнитных полях до 0.8 МА/м при комнатной температуре. По результатам измерений строили кривую зависимости остаточной намагниченности от величины приложенного поля – петлю гистерезиса.

2.4 Исследование термической стабильности продуктов азотирования железа

Для исследования термической стабильности исходный порошок железа совместно с продуктами 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 с последующим охлаждением на воздухе. После этого отожженные порошки измельчались для исследования фазового и химического состава.

ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА АЗОТИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА

При определении оптимальных условий процесса азотирования железа синтез проводился в кварцевой лодочке, а расчеты фазовых составов были проведены с использованием метода корундовых чисел.

3.1 Исследование влияния природы газовой среды

Установлено, что фазовый состав продуктов азотирования железа не зависит от природы газовой среды в реакторе (азот или аргон). Поэтому все дальнейшие эксперименты были проведены в среде азота как наиболее дешевого и доступного газа. В таблице 3.1 приведен фазовый состав продуктов азотирования железа, полученных в идентичных условиях при использовании различных газовых сред.

Таблица 3.1 – Фазовый состав продуктов азотирования железа, полученных при использовании различных газовых сред, $P = 3$ МПа

Состав газовой среды	Фазовый состав, мас. %			
	α -Fe	ε -Fe ₃ N _x	γ' -Fe ₄ N	θ -Fe ₃ C
N ₂	37,1	53,4	–	9,5
Ar	39,6	48,8	5,9	5,7

Показано, что в условиях эксперимента молекулярный азот не взаимодействует с порошком железа в диапазоне давлений от 0,1 до 6 МПа. Образования нитридов железа в среде реакторного азота при отсутствии азотсодержащих добавок не наблюдалось ни при одном из составов ХП. Основная роль проведения экспериментов под давлением газа в реакторе состоит в удержании газообразных продуктов разложения азотсодержащих добавок в зоне реакции. Давление газа в реакторе варьировали от 0,1 до 6 МПа. При давлении до 1 МПа процесс сопровождался разбрызгиванием реакционной смеси. Повышение давления от 1 до 3 МПа приводило к увеличению выхода нитридов железа. Дальнейшее увеличение давления

(свыше 3 МПа) не оказывало существенного влияния на суммарный выход нитридов железа. Из рисунка 3.1 следует, что оптимальное давление азота в реакторе составляет 3МПа.

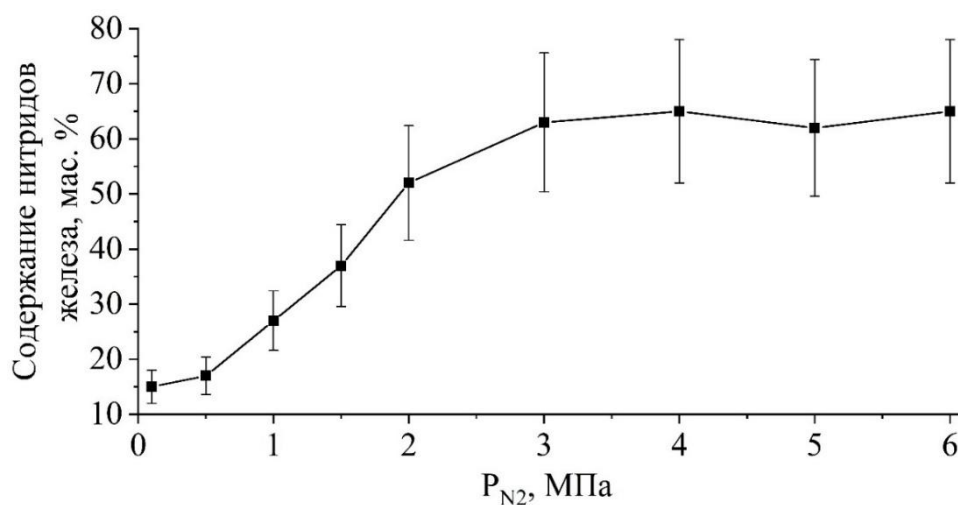


Рисунок 3.1 – Зависимость суммарного выхода нитридов железа от начального давления азота в реакторе

3.2 Исследование влияния дисперсности исходного порошка железа

При исследовании влияния размера частиц исходного порошка железа на суммарный выход нитридов железа было установлено, что лучшие результаты были достигнуты при использовании порошка карбонильного железа с размером частиц не более 10 мкм (рисунок 3.2).

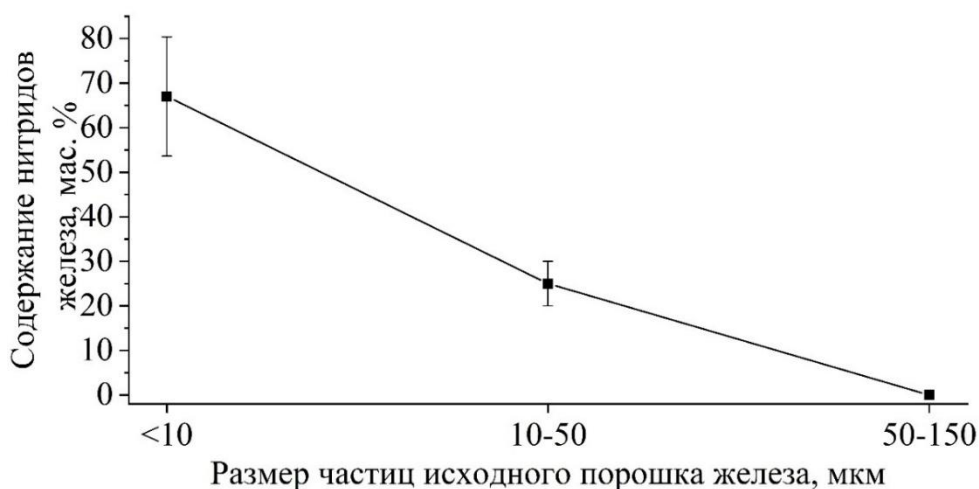


Рисунок 3.2 – Зависимость суммарного выхода нитридов железа от размера частиц исходного порошка железа

3.3 Выбор оптимального состава ХП

При выборе оптимального состава ХП установлена сложность использования состава Si+N₂ из-за необходимости использования высокого давления азота в реакторе и срыва волны горения в условиях эксперимента. При проведении исследований было установлено, что применение ХП состава Ni+Al не приводит к образованию нитридов железа в процессе азотирования независимо от природы азотсодержащих добавок (NH₄HCO₃, (NH₂)₂CO и NH₄Cl) и их содержания до 30 мас. % при давлении азота 3 МПа. На дифрактограммах продуктов азотирования железа рефлексы, соответствующие нитридам железа, либо отсутствовали, либо имели низкую интенсивность. Однако при использовании NH₄Cl было установлено, что при повышении давления до 5 МПа основными продуктами являлись твердые растворы азота в железе – α'-FeN_{0,0560} и γ-FeN_{0,0324} (рисунок 3.3), при этом сами продукты имели бурый цвет. В этом случае в составе продуктов азотирования зафиксирован также кристаллический нитрид углерода CN₂ и графит, а также загрязнения продуктами горения ХП.

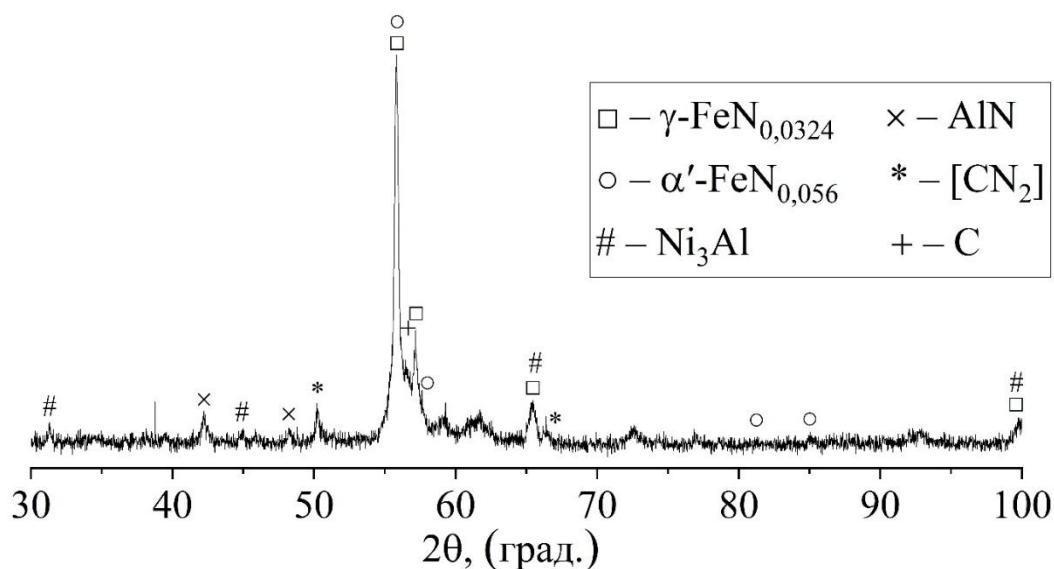


Рисунок 3.3 – Дифрактограмма продуктов азотирования железа, полученных в присутствии NH₄Cl с ХП состава Ni+Al

Для азотирования порошка железа наиболее пригодными ХП оказались составы Ti+C и 5Ti+3Si. В данном случае состав продуктов азотирования

железа оказался многофазным, включающим $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, $\alpha\text{-Fe}$ и небольшое количество $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ [164–166].

3.4 Выбор азотсодержащей добавки

В продуктах, полученных с использованием NH_4Cl , наряду с незначительным содержанием $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ наблюдается образование Fe_3O_4 и гидроксохлорида железа $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}$ (рисунок 3.4). Это обусловлено тем, что при термическом разложении NH_4Cl происходит его диссоциация на NH_3 и соляную кислоту (HCl) [167]. HCl активно взаимодействует с железом и его поверхностными оксидами, приводя к хлорированию и последующей гидролизной трансформации в $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}$. В результате образование хлоридных соединений вероятно изменяет химическое состояние поверхности железа и снижает ее активность по отношению к разложению NH_3 . Это приводит к нарушению процесса адсорбции и диссоциации NH_3 . Кроме того, присутствие HCl снижает азотный потенциал газовой среды, необходимый для протекания реакции азотирования, поскольку скорость процесса определяется парциальным давлением NH_3 и концентрацией активного азота.

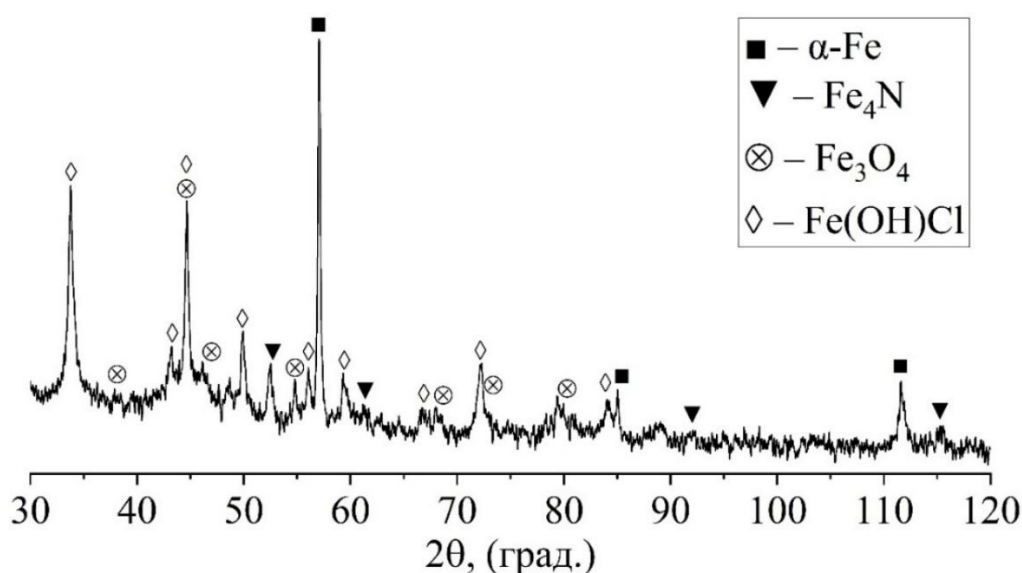


Рисунок 3.4 – Дифрактограмма продуктов азотирования железа, полученных в присутствии NH_4Cl с ХП состава $\text{Ti}+\text{C}$

Азотирование порошка железа в присутствии NH_4HCO_3 сопровождается формированием оксидных фаз, при этом содержание нитридов железа не превышает 10 мас. % (рисунок 3.5). Это обусловлено особенностями термического разложения NH_4HCO_3 , в результате которого образуются NH_3 , CO_2 и H_2O [167]. Несмотря на наличие аммиака как источника азота, присутствие CO_2 и водяного пара существенно снижает азотный потенциал газовой среды. Водяной пар способствует окислению поверхности железа с образованием оксидных фаз и блокирует активные центры на поверхности железа, необходимые для адсорбции и диссоциации NH_3 . Одновременно CO_2 создает окислительную среду и участвует в реакциях с железом, приводя к дополнительному образованию оксидов. Кроме того, CO_2 и H_2O приводят к разбавлению аммиака, что в свою очередь снижает его парциальное давление. В результате уменьшается концентрация активного азота, что приводит к подавлению процесса азотирования железа и преобладанию процессов окисления.

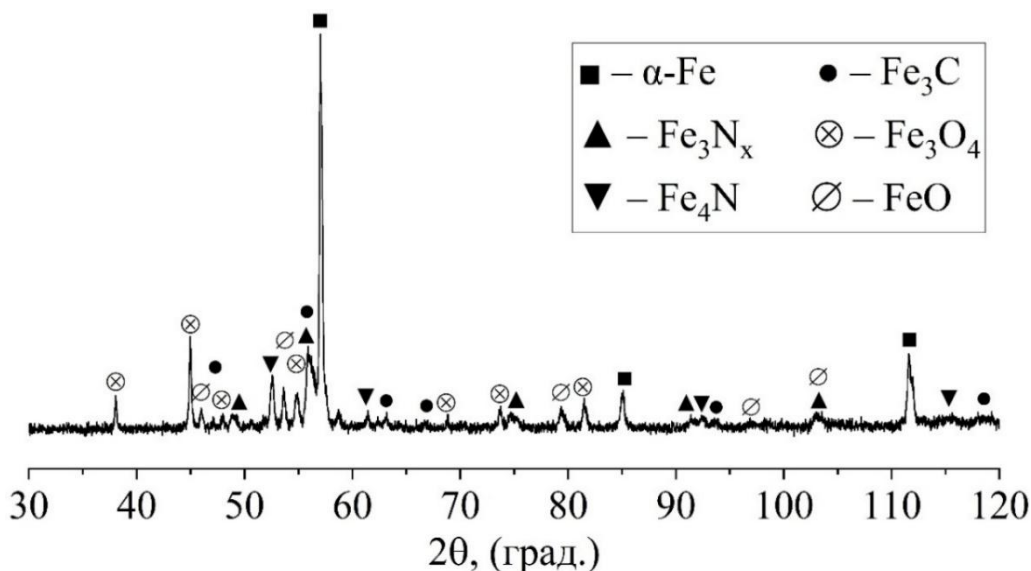


Рисунок 3.5 – Дифрактограмма продуктов азотирования железа, полученных в присутствии NH_4HCO_3 с ХП состава $\text{Ti}+\text{C}$

Азотирование порошка железа в присутствии $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ обеспечило наибольший выход нитридов железа среди исследованных азотсодержащих добавок. На рисунке 3.6 представлена типичная дифрактограмма продуктов

азотирования железа, полученных в присутствии $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Фазовый состав продуктов азотирования железа является многофазным и включает $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, $\alpha\text{-Fe}$ и незначительное количество $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. При нагреве $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ разлагается с образованием NH_3 и изоциановой кислоты (HNCO), а также дальнейших продуктов разложения (CO_2 , NH_3 , H_2 , CO) [167–170]. В результате формируется восстановительная и азотсодержащая газовая среда. В отличие от NH_4Cl и NH_4HCO_3 , в $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ отсутствуют продукты разложения, способствующие интенсивному окислению или химическому связыванию железа, что обеспечивает сохранение активной металлической поверхности. Существенную роль в формировании нитридов железа играют H_2 и CO . Образующийся при разложении $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ водород создает восстановительные условия, способствуя удалению поверхностных оксидных пленок и поддержанию активного состояния железа, необходимого для диссоциации NH_3 и образования адсорбированного азота [37]. Кроме того, H_2 участвует в установлении газопазных равновесий, определяющих азотный потенциал среды, и тем самым косвенно влияет на скорость и степень насыщения железа азотом. CO , в свою очередь, выступает как источник углерода и участвует в реакциях типа:



обеспечивая перенос углерода в слой железа. Это приводит к насыщению железа углеродом и образованию $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, что указывает на протекание конкурирующих процессов азотирования и цементации. Одновременно CO и связанные с ним равновесия определяют эффективную углеродную активность газовой среды и, следовательно, условия формирования карбонитридных и нитридных фаз. В результате формируется система Fe-N-C , в которой $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ является основной нитридной фазой, тогда как $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ образуется в ограниченном количестве вследствие локальных условий насыщения и кинетических факторов.

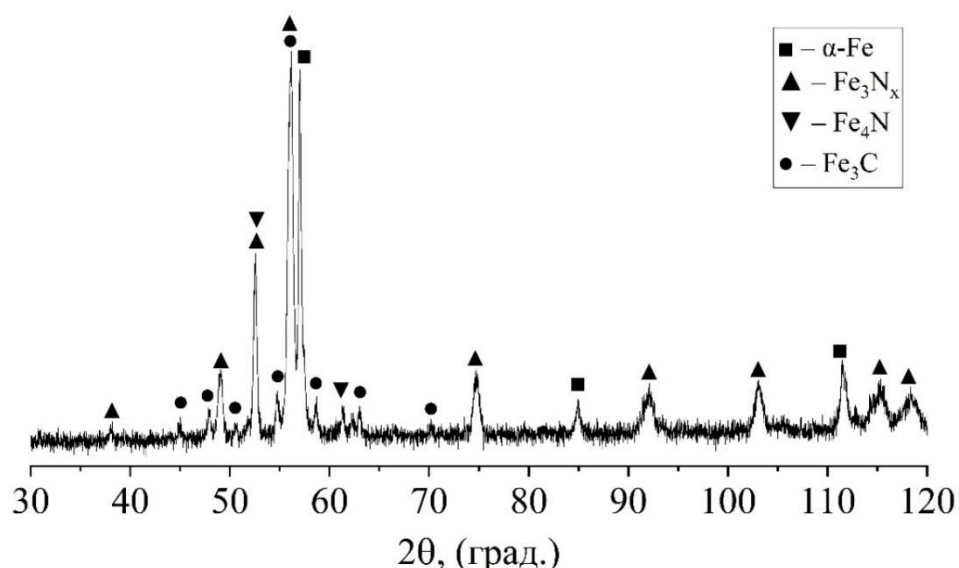


Рисунок 3.6 – Типичная дифрактограмма продуктов азотирования железа, полученных в присутствии $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с ХП состава $\text{Ti}+\text{C}$ [168]

Таким образом, установлено, что для азотирования порошка железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией наиболее эффективными являются ХП составов $\text{Ti}+\text{C}$ и $5\text{Ti}+3\text{Si}$, а для источника активного азота использовать азотсодержащую добавку $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, что обеспечивает максимальный выход нитридов железа в процессе азотирования железа.

3.5 Исследование влияния содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ на состав продуктов азотирования железа

На рисунке 3.7 представлена зависимость фазового состава продуктов азотирования железа от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. При увеличении содержания до 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ наблюдается снижение содержания $\alpha\text{-Fe}$ при одновременном увеличении выхода нитридов железа. При содержании от 15 до 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ фазовый состав продуктов азотирования остается постоянным в пределах ошибки эксперимента. Выход $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ остается постоянным уже при содержании от 5 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. При увеличении содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ свыше 30 мас. % в продуктах азотирования железа присутствует значительная доля промежуточных продуктов разложения

$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. В этих условиях образуется пластичная масса, которая при измельчении налипает на мелющие тела и не разделяется на порошок.

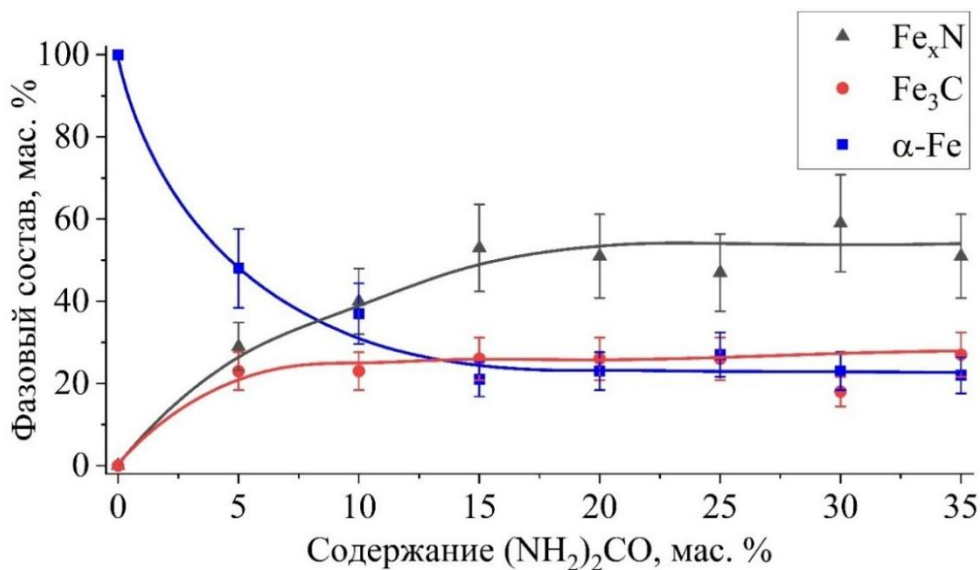


Рисунок 3.7 – Зависимость фазового состава продуктов азотирования железа от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

При увеличении содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ от 15 до 30 мас. % параметр «х» возрастает примерно на 35 %, изменяясь от 0,88–0,98 до 1,09–1,23. Это свидетельствует о повышении степени азотирования фазы $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ и увеличении содержания азота в ее кристаллической решетке. Таким образом, даже при практически неизменном фазовом составе продуктов азотирования железа происходит насыщение фазы $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$. Данный результат особенно важен, поскольку показывает, что регулирование содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ влияет не только на количественное соотношение фаз, но и на их состав [166].

Таблица 3.2 – Состав фазы $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ при различном содержании $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

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

На рисунке 3.8 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 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$: азот, углерод (общий и связанный) и кислород, при этом наблюдается снижение доли железа. Следует отметить, что при содержании $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ выше 15 мас. % фазовый состав продуктов азотирования железа практически не меняется, тогда как содержание азота и углерода продолжает возрастать. Это можно объяснить насыщением азотом фазы $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ и частичным замещением атомов азота атомами углерода с образованием карбонитрида железа $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_xC_{1-x}$ [92]. Образующийся карбонитрид железа изоструктурен гексагональной фазе $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$, а сами фазы $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ и $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_xC_{1-x}$ способны существовать в широких интервалах состава [92, 94]. Таким образом, данные результаты хорошо согласуются с результатами исследования состава фазы $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ и указывают на постепенное увеличение концентрации азота и углерода в ней по мере увеличения содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Повышение содержания кислорода при отсутствии оксидных фаз железа, вероятно, связано не с объемным окислением продуктов азотирования железа, а с поверхностными явлениями. Наиболее вероятной причиной является адсорбция влаги на поверхности частиц в процессе азотирования и последующего измельчения. Это согласуется с тем, что по данным фазового анализа оксиды железа обнаружены не были.

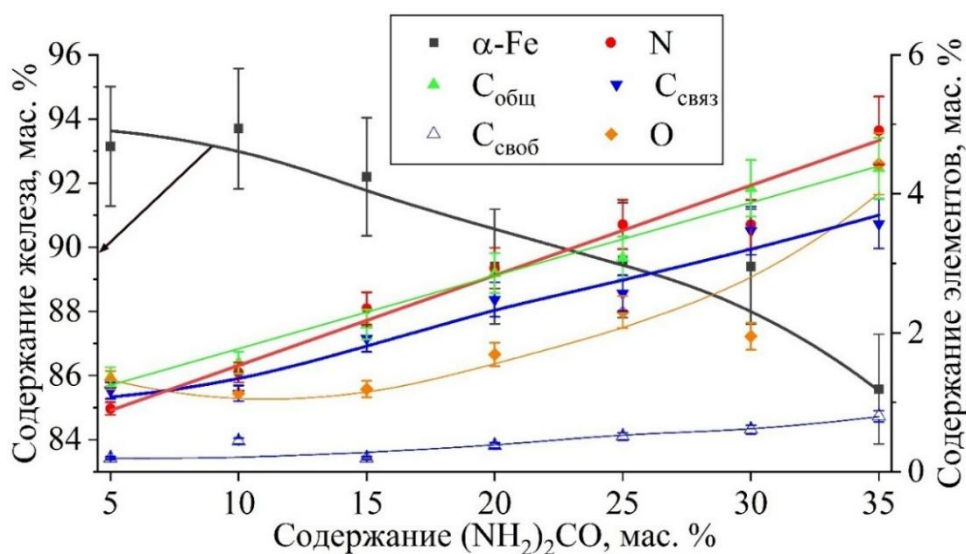


Рисунок 3.8 – Зависимость элементного состава продуктов азотирования железа от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

Таким образом, для достижения максимального выхода нитридов железа в процессе азотирования в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией оптимальным является введение 15–30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. В рамках данной работы для проведения экспериментов были выбраны составы с содержанием 15 и 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

3.6 Исследование влияния массового соотношения состава ХП к порошку железа на состав продуктов азотирования

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.

На рисунке 3.9 представлена зависимость фазового состава продуктов азотирования железа от массового соотношения состава ХП и смеси порошка железа с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (ХП/Fe) при использовании ХП состава $5\text{Ti}+3\text{Si}$. Установлено, что при увеличении массового соотношения от 2:1 до 2,75:1 наблюдается увеличение выхода нитридов железа, достигающего максимального значения при соотношении 2,75:1. При дальнейшем увеличении массового соотношения ХП выход нитридов снижается. Одновременно наблюдается уменьшение содержания $\alpha\text{-Fe}$ до минимального значения при оптимальном массовом соотношении, тогда как при дальнейшем увеличении ХП/Fe доля $\alpha\text{-Fe}$ вновь возрастает. Это может быть связано с частичным разложением нитридов железа, обладающих ограниченной термической стабильностью [33]. Таким образом, установлено, что при использовании ХП состава $5\text{Ti}+3\text{Si}$ оптимальное массовое соотношение ХП/Fe составляет 2,75:1, при котором достигается максимальный выход нитридов железа.

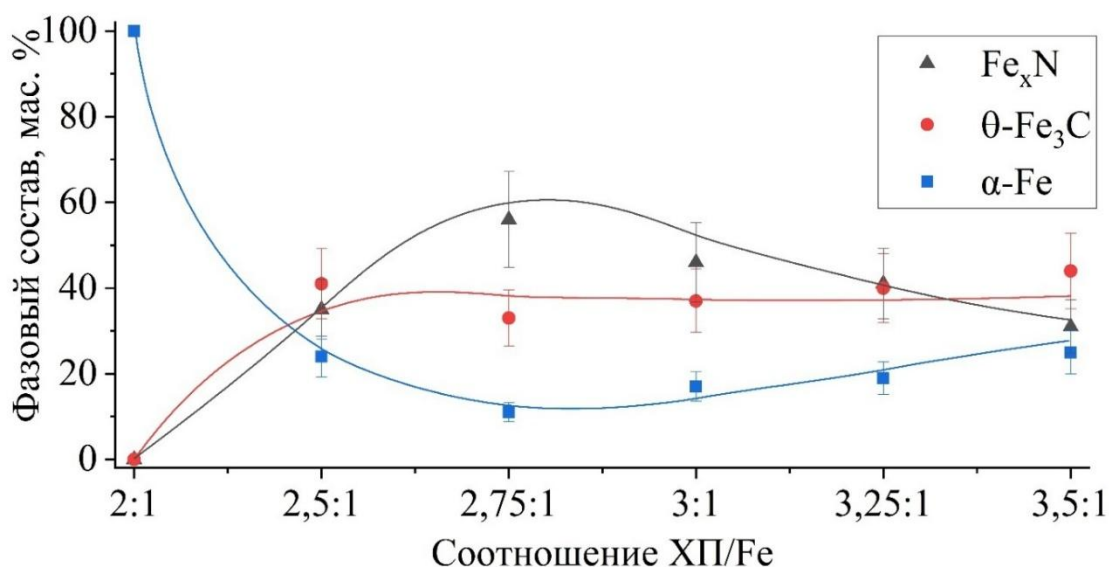


Рисунок 3.9 – Фазовый состав продуктов азотирования железа, полученных в присутствии ХП состава $5\text{Ti}+3\text{Si}$ при различных соотношениях ХП/Fe

На рисунке 3.10 представлена зависимость фазового состава продуктов азотирования железа от массового соотношения ХП/Fe при использовании ХП состава $\text{Ti}+\text{C}$. Установлено, что при увеличении массового соотношения от 1:1 до 1,5:1 наблюдается увеличение выхода нитридов железа, достигающего максимального значения при соотношении 1,5:1. При дальнейшем увеличении массового соотношения ХП выход нитридов железа снижается. Как и в предыдущем случае, наблюдается уменьшение содержания $\alpha\text{-Fe}$ при оптимальном массовом соотношении ХП/Fe, тогда как при увеличении ХП/Fe выше 1,5:1 доля $\alpha\text{-Fe}$ вновь возрастает. Таким образом, установлено, что при использовании ХП состава $\text{Ti}+\text{C}$ оптимальное массовое соотношение ХП/Fe составляет 1,5:1, при котором достигается максимальный выход нитридов железа.

По результатам расчета фазового состава методом корундовых чисел максимальный суммарный выход нитридов железа в продуктах азотирования, полученных в оптимальных условиях при использовании ХП различных составов, составляет порядка 60 мас. %. Для уточнения фазового состава продукты, полученные в оптимальных условиях, были дополнительно исследованы методом полнопрофильного анализа по Ритвельду, согласно

которому суммарное содержание нитридов железа достигает 70 мас. %. (таблица 3.3). При этом в продуктах азотирования железа наряду с целевыми фазами были обнаружены продукты горения составов ХП (TiC или Ti_5Si_3). Наиболее вероятной причиной загрязнения является механическое смешивание на границе раздела порошка железа и состава ХП. Тогда как при использовании кварцевой трубки азотированный порошок железа легко отделялся от ХП и не смешивался с ней.

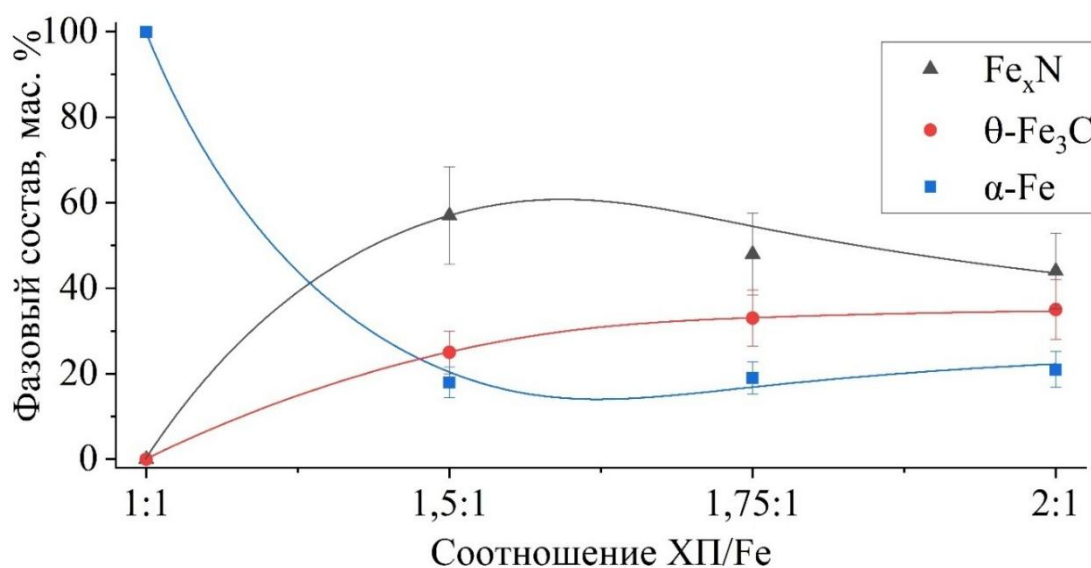


Рисунок 3.10 – Фазовый состав продуктов азотирования железа, полученных в присутствии ХП состава $Ti+C$ при различных соотношениях ХП/Железо

Таблица 3.3 – Фазовый состав продуктов азотирования железа, полученных в кварцевой лодочке при оптимальных соотношениях составов ХП

Состав ХП	Соотношение ХП/Железо+30 мас. % $(NH_2)_2CO$	Фазовый состав, мас. %					
		$\alpha-Fe$	$\epsilon-Fe_3N_x$	$\gamma'-Fe_4N$	$\theta-Fe_3C$	TiC	Ti_5Si_3
5Ti+3Si	2,75:1	17,4	64,7	2,1	7,5	-	8,3
Ti+C	1,5:1	14,4	69,5	-	6,6	9,5	-

Результаты элементного анализа продуктов азотирования железа, полученных в оптимальных условиях, приведены в таблице 3.4. Установлено, что для ХП состава 5Ti+3Si суммарное содержание $C_{общ}$, N, O и Fe составляет

93,31 мас. %, тогда как для ХП состава Ti+C – 90,52 мас. %. Повышенное содержание связанного углерода в продуктах азотирования железа, полученных в присутствии ХП состава Ti+C, объясняется наличием TiC, что согласуется с данными рентгенофазового анализа. В обоих случаях содержание азота находится на близком уровне: 3,33 мас. % для ХП состава 5Ti+3Si и 3,84 мас. % для ХП состава Ti+C. Следует отметить, что суммарное содержание определяемых элементов не достигает 100 мас. %, поскольку в рамках химического анализа не проводилось определение содержания титана и кремния. Недостающая доля соответствует присутствию фаз, содержащих указанные элементы (TiC или Ti₅Si₃), что подтверждается данными рентгенофазового анализа и хорошо согласуется с рассчитанным фазовым составом продуктов азотирования железа.

Таблица 3.4 – Элементный состав продуктов азотирования железа, полученных в кварцевой лодочке при оптимальных соотношениях составов ХП

Состав ХП	Соотношение ХП/Fe+30 мас. % (NH ₂) ₂ CO	Элементный состав, мас. %						
		C _{общ}	C _{связ}	C _{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

Проведенное исследование оптимального массового соотношения ХП и смеси порошка железа с (NH₂)₂CO показало преимущество 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.

Таким образом, 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 (NH₂)₂CO 15–30 мас. %; ХП состава Ti+C; массовое соотношение ХП к смеси

порошка железа с $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 1,5:1. С учетом полученных результатов, дальнейшие эксперименты проводились в кварцевой трубке.

3.7 Исследование температуры азотирования железа

На рисунке 3.11 представлены температурные профили процесса азотирования железа в 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 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Согласно литературным данным, реакции азотирования с молекулярным азотом в этих условиях нет, азотирование железа в данном случае может производиться только при реакции с атомарным азотом [98]. В этом эксперименте наблюдался прогрев порошка железа до $800\text{ }^\circ\text{C}$. При охлаждении при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ на кривой 1 имеется температурное плато, соответствующее фазовому переходу из $\gamma\text{-Fe}$ в $\alpha\text{-Fe}$ [4]. 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 $100\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$, свидетельствующие о термическом разложении $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ [169, 170]. Максимальная температура азотирования в этих экспериментах составила 560 и $460\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $2,3\text{ град/с}$, тогда как при содержании 15 и 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ она снижается до $1,5$ и 1 град/с соответственно. Снижение скорости охлаждения может быть связано с дополнительным тепловыделением при взаимодействии железа с продуктами разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Также на рисунке 3.11 наблюдается сдвиг по времени максимальных значений температуры для кривых 1–3, зависящий от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Данный эффект обусловлен протеканием эндотермических процессов разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, сопровождающихся поглощением тепла и замедлением прогрева реакционной смеси. Таким

образом, установлено, что введение $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ приводит к снижению максимальной температуры процесса азотирования железа, замедлению нагрева и охлаждения, а также к увеличению времени достижения температурного максимума, что связано с эндотермическим характером разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и последующим тепловыделением при азотировании [171].

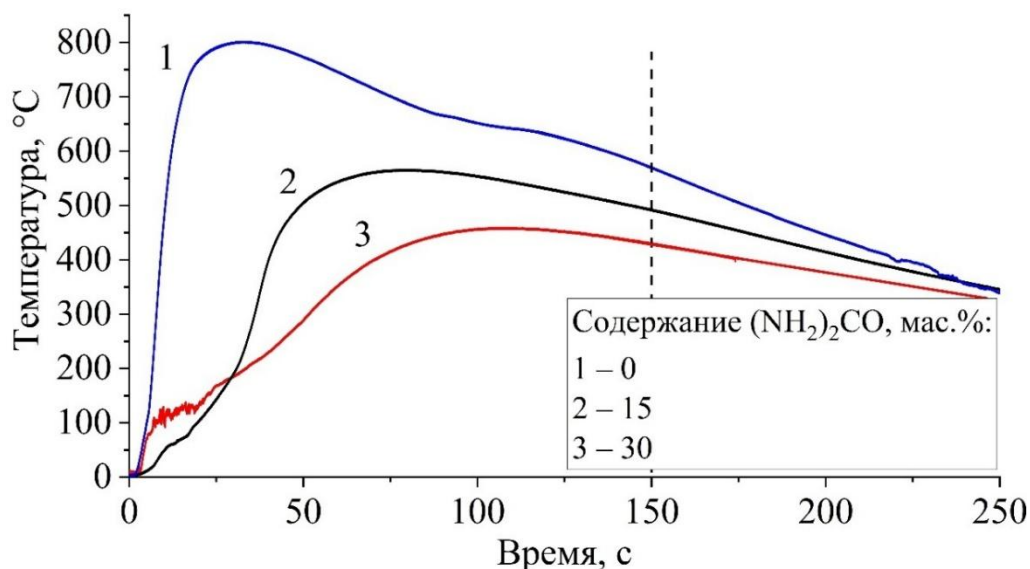


Рисунок 3.11 – Температурные профили процесса азотирования железа с различным содержанием $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

На рисунке 3.12 представлены дифрактограммы продуктов азотирования железа, полученных при различном содержании $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. При отсутствии $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ на дифрактограмме присутствуют рефлексы α -Fe. На дифрактограммах продуктов азотирования железа, полученных при содержании 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ наряду с α -Fe присутствуют рефлексы, соответствующие ε - Fe_3N_x , γ' - Fe_4N и θ - Fe_3C . При дальнейшем увеличении содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ до 30 мас. % интенсивность рефлексов α -Fe снижается при одновременном увеличении интенсивности рефлексов нитридов железа.

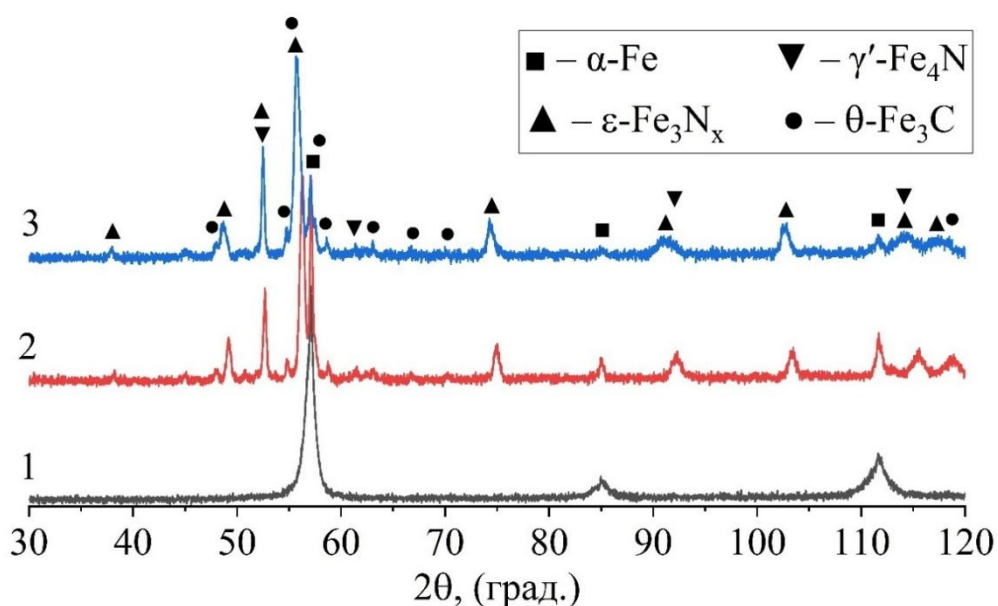


Рисунок 3.12 – Дифрактограммы продуктов азотирования железа, полученных при различных мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$: 1 – 0; 2 – 15; 3 – 30

В таблице 3.5 представлены зависимости температуры азотирования и фазового состава продуктов азотирования железа 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. %.

Установлено, что при отсутствии $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ нитриды железа не образуются, и продукт представлен исключительно $\alpha\text{-Fe}$. При введении 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ суммарный выход нитридов железа достигает 67 мас. %. Дальнейшее увеличение содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ до 30 мас. % приводит к увеличению выхода нитридов железа до 83 мас. % при одновременном снижении содержания $\alpha\text{-Fe}$.

Таблица 3.5 – 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, °С	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 3.13 и 3.14 представлены температурные профили процесса азотирования железа при содержании 15 и 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ соответственно. Максимальная температура на периферии образцов составила 730 и 800 °С, а в центральной части – 650 и 460 °С соответственно. Наблюдаемое различие температур между периферией и центром образцов свидетельствует о формировании температурного градиента, обусловленного ограниченной теплопроводностью порошков и локализацией подвода тепла со стороны ХП, что также подтверждается образованием оплавленного поверхностного слоя толщиной до 0,5 мм, тогда как под этим слоем продукты азотирования железа находятся в слегка спеченном состоянии без признаков оплавления.

Для обоих образцов при температурах 100–250 °С наблюдалось присутствие температурного плато, что связано с разложением $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. При температуре выше 250 °С скорость нагрева образца, содержащего 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, увеличилась и практически соответствовала скорости нагрева, измеренной на периферии. Это может быть связано с началом экзотермического взаимодействия железа с продуктами разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, 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 наблюдается снижение температуры азотирования с увеличением содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, а также более медленное охлаждение в центральной части образцов после достижения максимальной температуры. Снижение максимальной температуры связано с эндотермическим характером разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, тогда как замедление охлаждения может быть обусловлено протеканием экзотермических реакций взаимодействия железа с продуктами разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ [171].

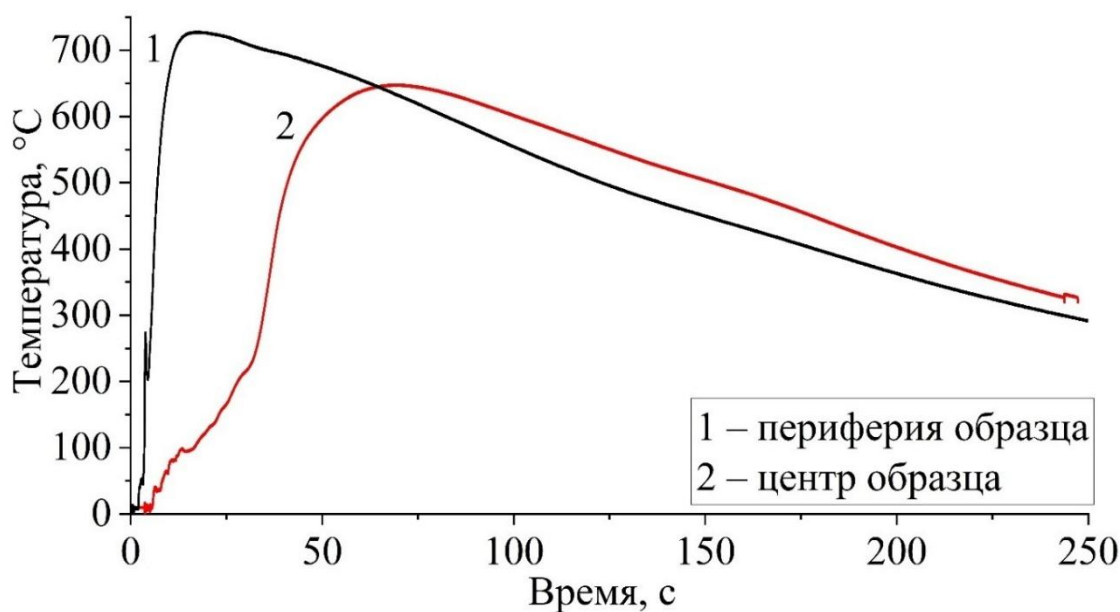


Рисунок 3.13 – Температурные профили процесса азотирования железа с 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

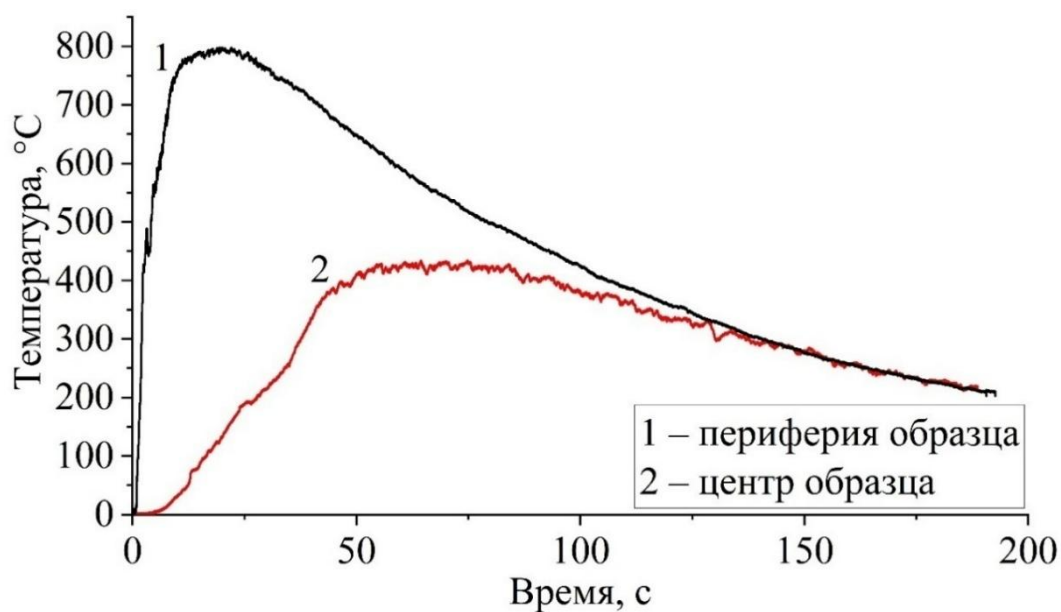


Рисунок 3.14 – Температурные профили процесса азотирования железа с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

При сравнении температурных профилей процесса азотирования железа при содержании 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (рисунок 3.11 и рисунок 3.13), наблюдается расхождение максимальных значений температуры, достигающее $100\text{ }^\circ\text{C}$ (565 и $650\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно). Указанное различие превышает погрешность измерения температуры термомпарным методом, что

потребовало проведения дополнительных экспериментов на воспроизводимость результатов.

Установлено, что при содержании 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ максимальные температуры составляют 650 и 680 °С (рисунок 3.15), что находится в диапазоне ошибки измерения термопарным методом. В то же время при содержании 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ наблюдается более значительный разброс температур в диапазоне 370–460 °С (рисунок 3.16). Полученные данные могут быть объяснены влиянием интенсивного газовыделения при разложении $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Образующиеся газообразные продукты нарушают контакт термопары с порошковой смесью и способствуют дополнительному отводу тепла, что приводит к занижению значений регистрируемой температуры.

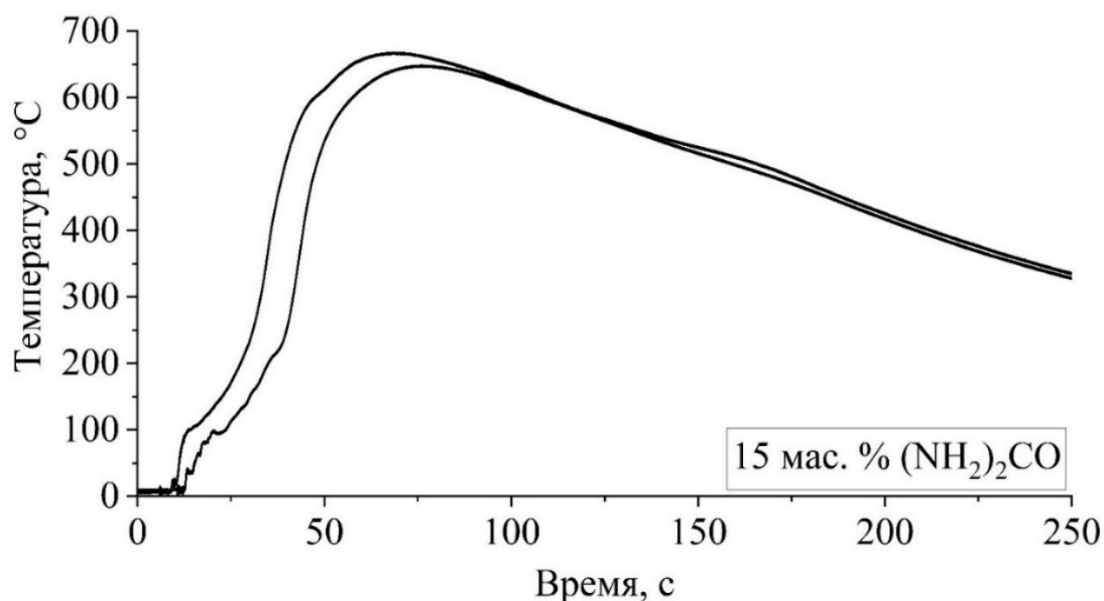


Рисунок 3.15 – Температурные профили процесса азотирования железа с 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

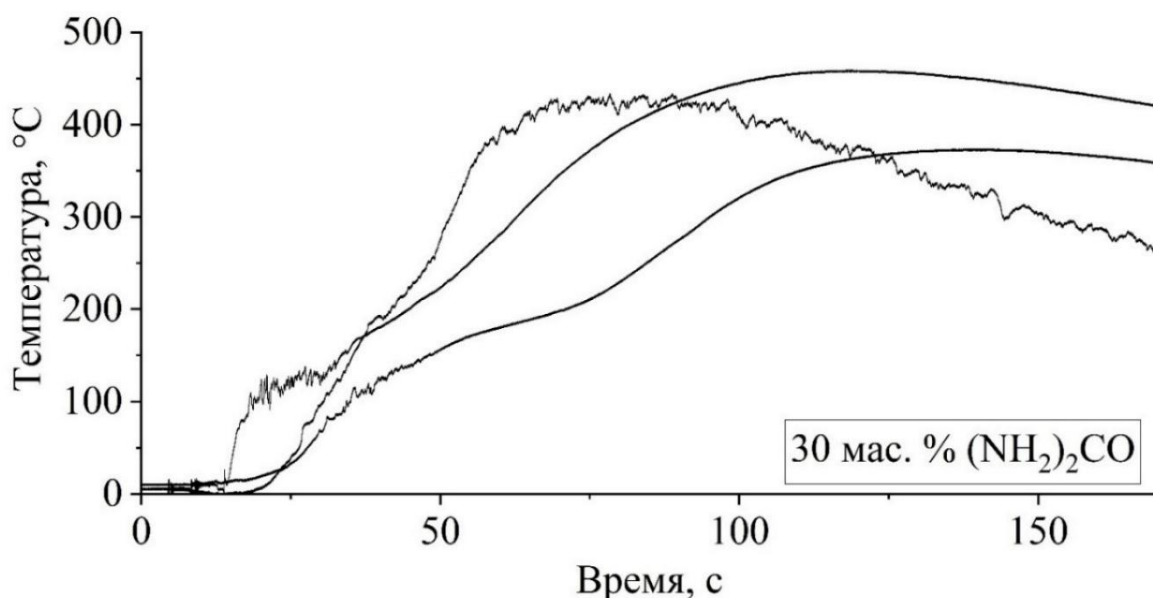


Рисунок 3.16 – Температурные профили процесса азотирования железа с 30 мас. % (NH₂)₂CO

Была проведена серия экспериментов по исследованию влияния диаметра образца на температуру азотирования и фазовый состав продуктов азотирования железа, содержащего 15 мас.% (NH₂)₂CO. Температурные профили процесса представлены на рисунке 3.17. Установлено, что с увеличением диаметра образца максимальная температура в его центральной части возрастает: от 530 °С для образца диаметром 14 мм до 670 °С для образца диаметром 20 мм. Несмотря на увеличение температуры в центральной части образцов, данные рентгенофазового анализа (таблица 3.6) показывают, что фазовый состав продуктов азотирования практически не изменяется, а суммарный выход нитридов железа остается на уровне 65 мас. %. Таким образом, изменение температуры в диапазоне 140 °С не приводит к существенным изменениям фазового состава продуктов азотирования железа.

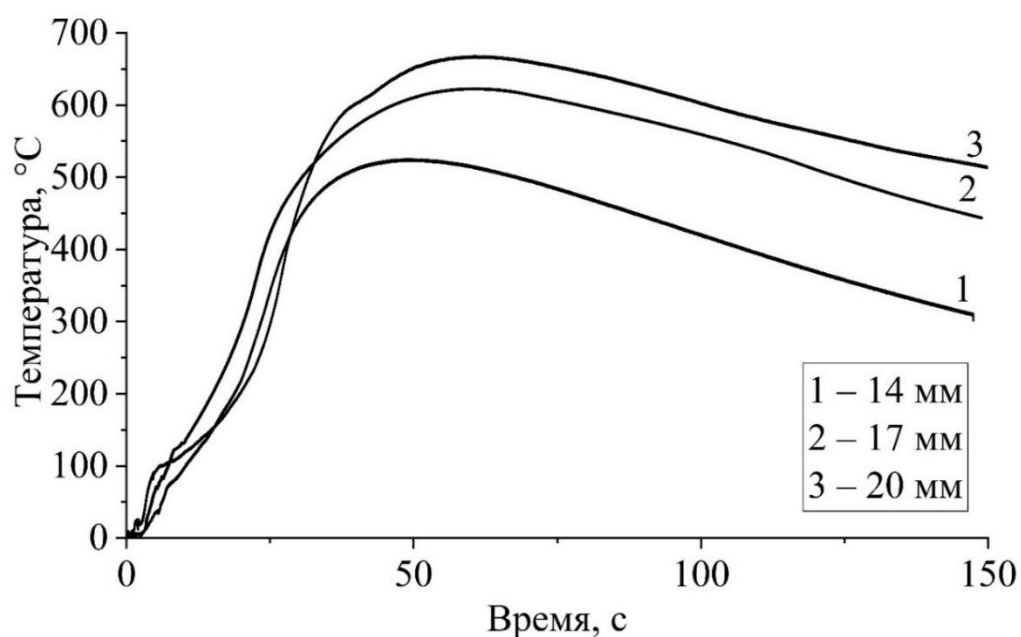


Рисунок 3.17 – Температурные профили процесса азотирования железа с 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в зависимости от диаметра образца: 1 – 14 мм; 2 – 17 мм; 3 – 20 мм (термопара установлена в центре образца)

Таблица 3.6 – Зависимость максимальной температуры азотирования и фазового состава продуктов азотирования железа от диаметра образца, с 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

№ образца	Диаметр, мм	Максимальная температура, °C	Содержание, мас. %			
			$\alpha\text{-Fe}$	$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$	$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$
1	14	530	22,6	62,9	10,6	3,9
2	17	615	22,0	60,2	11,7	6,1
3	20	670	21,1	61,3	11,7	5,9

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 взаимодействия 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. При использовании смеси порошка железа с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ инициирования реакции

взаимодействия не происходило. Для повышения реакционной способности порошок железа с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ подвергали предварительной механической активации в планетарной мельнице в течение 5 мин.

Температурный профиль нагрева механически активированной смеси порошка железа с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ при давлении азота 0,1 МПа (рисунок 3.18) показывает эндотермические участки плавления (участок 1, 135 °С), последующего разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (участок 2, 250 °С) и эвтектоидного превращения в железе (участок 3, 592 °С.) После эндотермических участков наблюдается увеличение скорости нагрева, обусловленное протеканием слабой экзотермической реакции железа с продуктами разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, в том числе аммиаком. В этом случае не было обнаружено заметного образования нитридов железа. Поэтому были проведены эксперименты при повышенном давлении азота в реакторе.

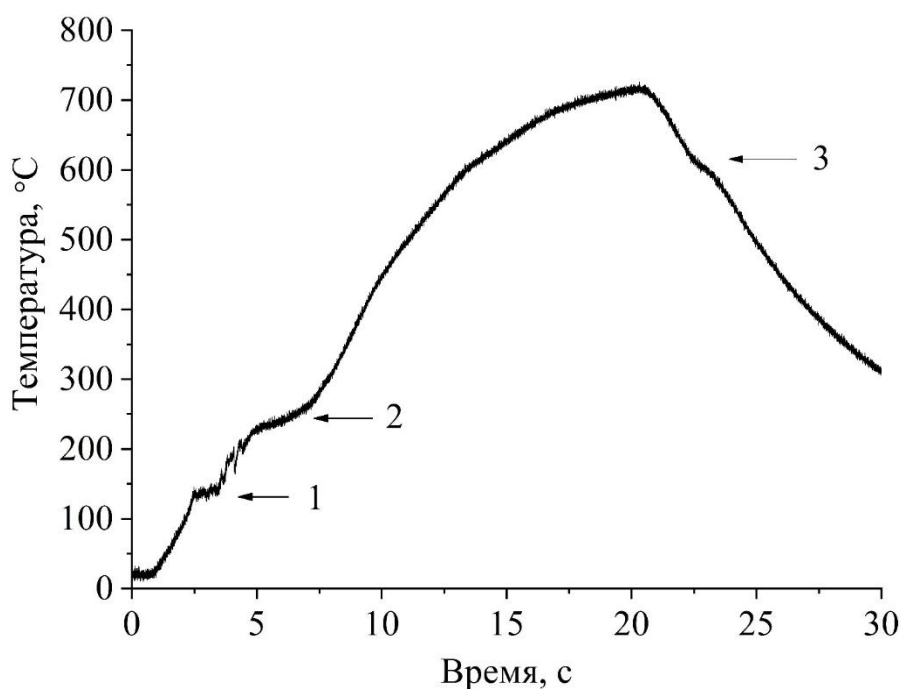


Рисунок 3.18 – Температурные профили процесса азотирования железа с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ при давлении азота 0,1 МПа

На рисунке 3.19 представлены температурные профили процесса азотирования железа, полученные при исследовании взаимодействия механически активированной смеси порошка железа с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ при давлении азота в реакторе 2,5 МПа. Кривая профиля 1 в первые

3,5 секунды указывает на рост температуры со скоростью 70 град/с до температуры 170 °С, за счет нагрева от иницирующей спирали и нижнего подогрева. Далее наблюдается эндотермический пик и понижение температуры до 140 °С, что связано с разложением $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Почти одновременно, по истечении 4 секунд, происходит интенсивный нагрев образца до температуры 220 °С со скоростью до 370 град/с, что свидетельствует о протекании экзотермического взаимодействия в объеме реакционной смеси, что возможно при накоплении (образовании) активных продуктов в результате разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, например, аммиака 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 °С. 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.

Таким образом, установлено, что при определенных условиях реализуется взаимодействие железа с продуктами разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, сопровождающееся выделением тепла. Показано, что процесс носит стадийный характер и включает начальный нагрев, эндотермическое разложение $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и последующее экзотермическое взаимодействие продуктов разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с железом, приводящее к резкому увеличению скорости нагрева. Наличие участка интенсивного тепловыделения в объеме образца свидетельствует о том, что процесс азотирования железа в смеси с $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ протекает с выделением тепла и может реализовываться по механизму СВС.

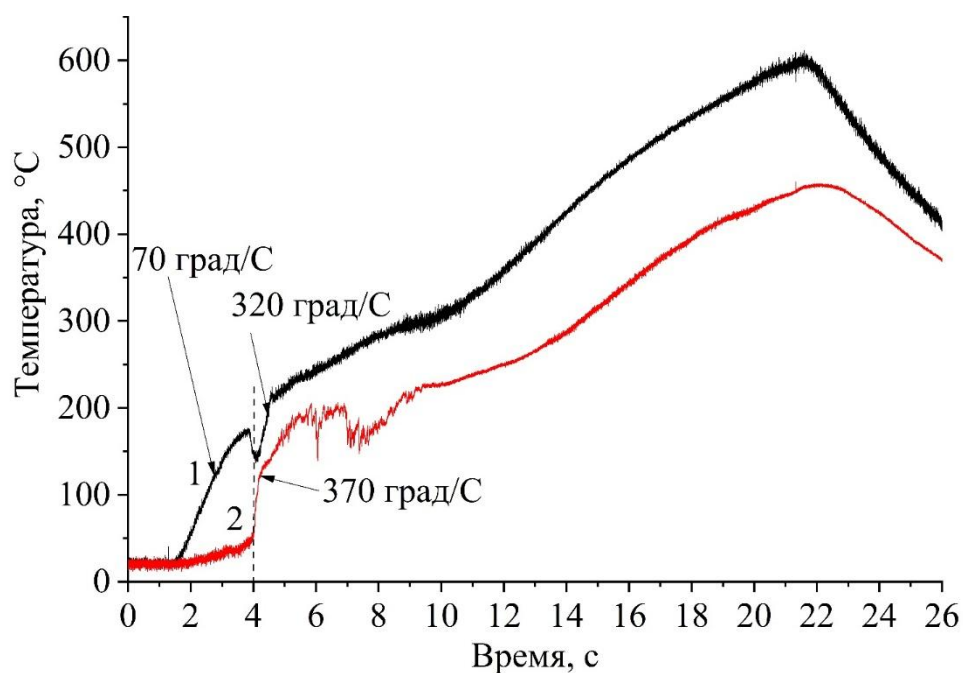


Рисунок 3.19 – Температурные профили процесса азотирования железа с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ при давлении азота 2,5 МПа

3.8 Выводы по главе 3

1. Установлены закономерности процесса азотирования железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией. Определены оптимальные параметры процесса азотирования железа.

2. Показано, что при давлениях азота 0,1–6 МПа без введения азотсодержащих добавок молекулярный азот не взаимодействует с железом, тогда как в присутствии азотсодержащих добавок состав газовой среды (N_2/Ar) не оказывает влияния на фазовый состав продуктов азотирования железа.

3. Установлено, что максимальный суммарный выход нитридов железа достигается при использовании карбонильного железа с размером частиц до 10 мкм.

4. Показано, что ХП составов $\text{Ti}+\text{C}$ и $5\text{Ti}+3\text{Si}$ обеспечивают эффективное протекание процесса азотирования. Наиболее предпочтительной является ХП состава $\text{Ti}+\text{C}$ за счет меньшего расхода при сопоставимых результатах.

5. Установлено, что природа азотсодержащей добавки оказывает существенное влияние на фазовый состав продуктов азотирования железа: NH_4Cl и NH_4HCO_3 приводят к низкому выходу нитридов железа (до 10 мас. %) и образованию побочных фаз, тогда как использование $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ приводит к наибольшему выходу нитридов железа.

6. Определено, что оптимальное содержание $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ составляет от 15 до 30 мас. %.

7. Установлено, что оптимальное массовое соотношение ХП к смеси порошка железа с $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ составляет 1,5:1, обеспечивая необходимый тепловой режим и высокий выход нитридов железа.

8. Показано, что процесс азотирования протекает при температурах 460–570 °С (в центральной части образца), который сопровождается тепловыделением и распространением реакционной зоны, что указывает на протекание процесса азотирования железа по механизму СВС.

9. Установлено, что при использовании кварцевой лодочки суммарный выход нитридов железа по данным полнопрофильного анализа составляет около 70 мас. %. При переходе к проведению процесса азотирования железа в кварцевой трубке суммарный выход нитридов железа составляет выше 80 мас. %

10. Показана принципиальная возможность процесса азотирования порошка железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией.

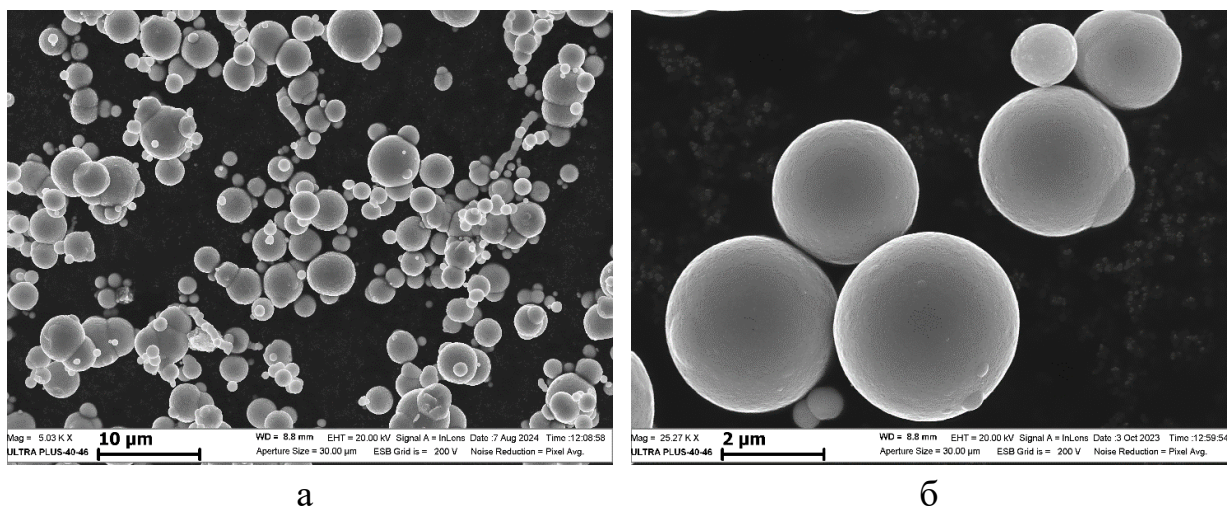
ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ НИТРИДОВ ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССЕ АЗОТИРОВАНИЯ

4.1 Исследование продуктов азотирования железа методом СЭМ

Исходный порошок карбонильного железа представлен частицами преимущественно сферической формы (рисунок 4.1 а). Геометрия частиц близка к правильной, поверхность без выраженной пористости и развитого рельефа. Отдельные частицы имеют небольшие отклонения от сферичности и локальные поверхностные дефекты (рисунок 4.1 б), однако такие особенности носят единичный характер и не влияют на общий вид порошка.

Размер частиц варьируется в широком диапазоне, что указывает на полидисперсный состав. Наряду с мелкими частицами размерами 1–3 мкм присутствуют более крупные частицы (до 8–10 мкм). Частицы размером 1–3 мкм склонны к агломерации. Это связано с высокой удельной поверхностью мелких частиц и соответствующими межчастичными силами взаимодействия. Более крупные, напротив, располагаются отдельно и практически не образуют агломератов. По характеру контраста СЭМ-изображения не выявлено участков с заметно отличающимся составом, что свидетельствует об отсутствии посторонних включений. В целом порошок можно охарактеризовать как однородный по составу материал со сферической формой частиц размерами от 1 до 10 мкм, при этом агломерация характерна преимущественно для мелких частиц.

Продукты азотирования железа образуют агломераты (рисунок 4.2). На СЭМ-изображении видно, что частицы объединяются в более крупные образования неправильной формы, при этом исходная форма частиц сохраняется. Размер агломератов варьируется, структура может быть как более рыхлой, так и более плотной.



а

б

Рисунок 4.1 – СЭМ-изображения исходного порошка железа: а – общий вид;

б – вид отдельных частиц

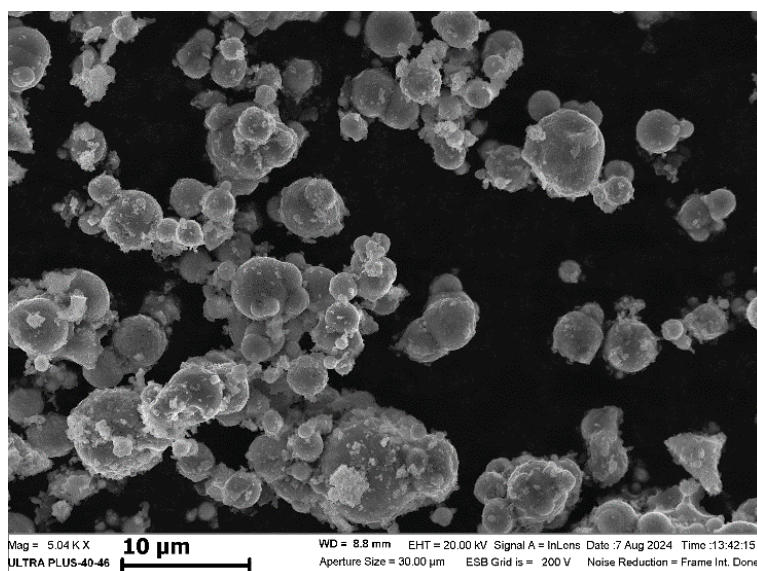
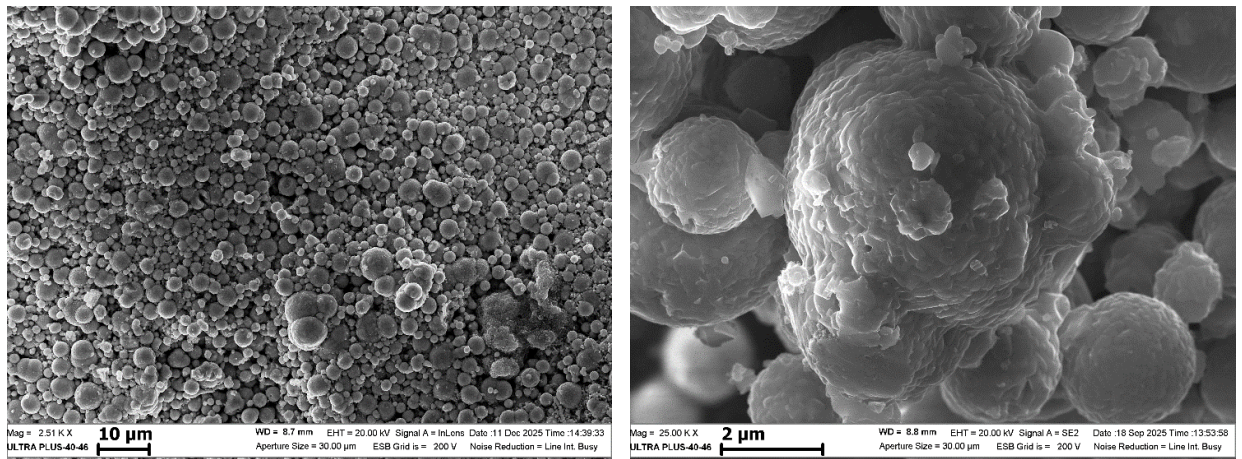


Рисунок 4.2 – СЭМ-изображение азотированных частиц железа

На рисунке 4.3 (а) представлен крупный агломерат азотированных частиц железа, полученных при содержании 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Агломерат имеет компактное строение, частицы плотно прилегают друг к другу и образуют единое образование. При этом отдельные частицы в значительной степени сохраняют исходную сферическую форму. На рисунке 4.3 (б) показаны отдельные частицы агломерата. Видно, что поверхность частиц покрыта мелкими образованиями, распределенными по всей поверхности. Эти образования представляют собой наноразмерные кристаллы и, вероятно, состоят из фаз композиции $\text{Fe}_x\text{N}-\text{Fe}_3\text{C}$.



а

б

Рисунок 4.3 – СЭМ-изображения азотированных частиц, полученных при содержании 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$: а – общий вид агломерата;

б – отдельные частицы агломерата

На рисунке 4.4 (а) представлен общий вид агломерата азотированных частиц железа, полученных при содержании 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Агломерат имеет развитую поверхность и состоит из частиц различного размера. Отдельные частицы также сохраняют сферическую форму. Также наблюдается формирование оболочек с развитой морфологией, что является характерной особенностью образцов с повышенным содержанием $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. На рисунке 4.4 (б) показаны отдельные частицы агломерата. Видно, что на поверхности частиц присутствуют локальные образования и «наросты» неправильной формы. Поверхность становится более неоднородной, на ней присутствуют как сглаженные участки, состоящие из связующего материала, заполняющего пространства между частицами, так и участки с конденсированными продуктами разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

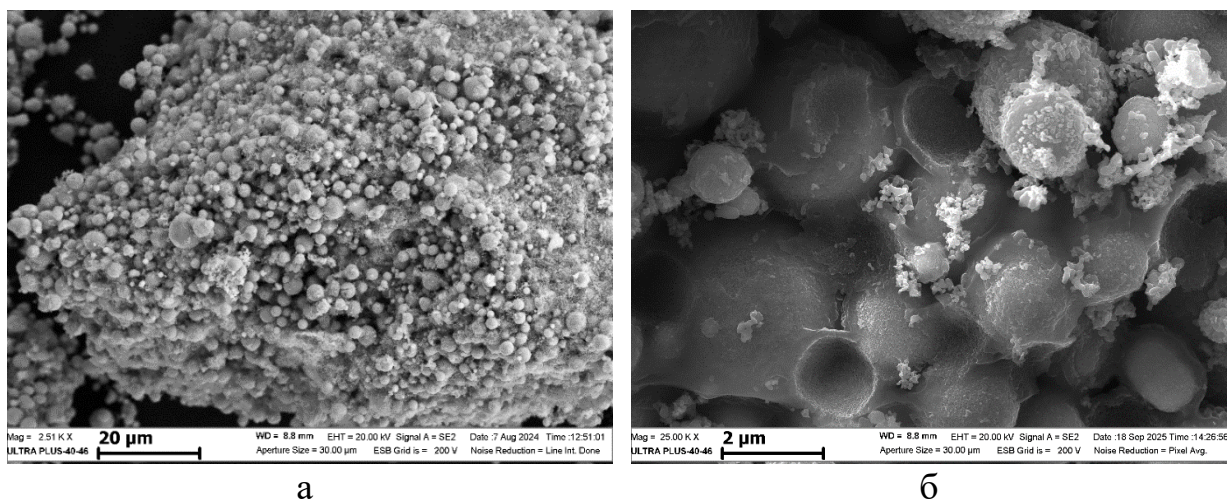


Рисунок 4.4 – СЭМ-изображения азотированных частиц, полученных при содержании 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$: а – общий вид агломерата; б – отдельные частицы агломерата

Учитывая, что азотирование железа в данном случае осуществляется при температурах 400–800 °С, т.е. ниже температуры плавления железа и его соединений, можно сделать вывод, что формирование агломератов не связано с его плавлением. Следовательно, в ходе процесса азотирования образуются промежуточные продукты разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, способствующие объединению частиц. На рисунке 4.5 представлен фрагмент агломерата с участком связующего материала. На его поверхности видны характерные вмятины, соответствующие местам контакта частиц. Это указывает на то, что частицы в процессе азотирования объединяются с участием связующей матрицы. По данным энергодисперсионного анализа (ЭДС) установлено, что связующий материал на поверхности скола (точка 1) содержит преимущественно углерод и азот (С – 52,6; N – 39,6; Fe – 7,8 ат. %), при отсутствии кислорода. В области вмятин (точка 2) также фиксируется повышенное содержание углерода и азота (С – 50,6; N – 26,4; Fe – 7,3 ат. %), при этом присутствует кислород (O – 16 ат. %).

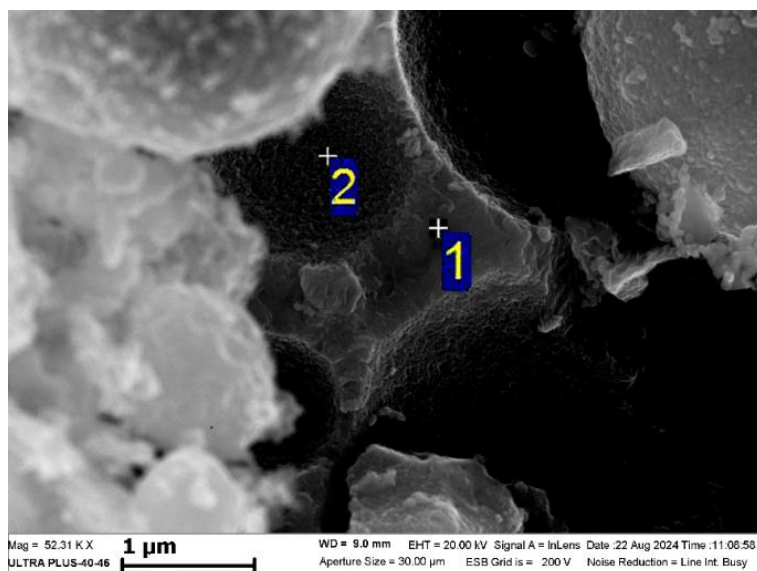


Рисунок 4.5 – Фрагмент агломерата азотированных частиц с участком связующего материала

На рисунке 4.6 представлен фрагмент агломерата с оболочками. На поверхности частицы покрыты развитым слоем с характерной сотовой структурой. Наличие такого слоя указывает на образование оболочек в процессе азотирования железа. Известно, что при разложении $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ могут образовываться промежуточные соединения, в частности, меламин $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ [169, 172], который при термическом воздействии способен к дальнейшим превращениям с образованием нитрида углерода (CN_x) [173]. При этом дифракционные пики, соответствующие рефлексу (002) кристаллического CN_x , обнаружены не были, что может свидетельствовать о его аморфном состоянии в условиях синтеза. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты ЭДС-анализа, представленные выше. Установлено, что элементный состав связующего материала, выявленного в агломератах (рисунок 4.5), характеризуется высоким содержанием углерода и азота при незначительном количестве железа и отсутствии или низком содержании кислорода, что не соответствует оксидным или чисто углеродным фазам и указывает на образование соединений системы C–N. В связи с этим для проверки данного предположения были проведены дополнительные эксперименты с использованием $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$.

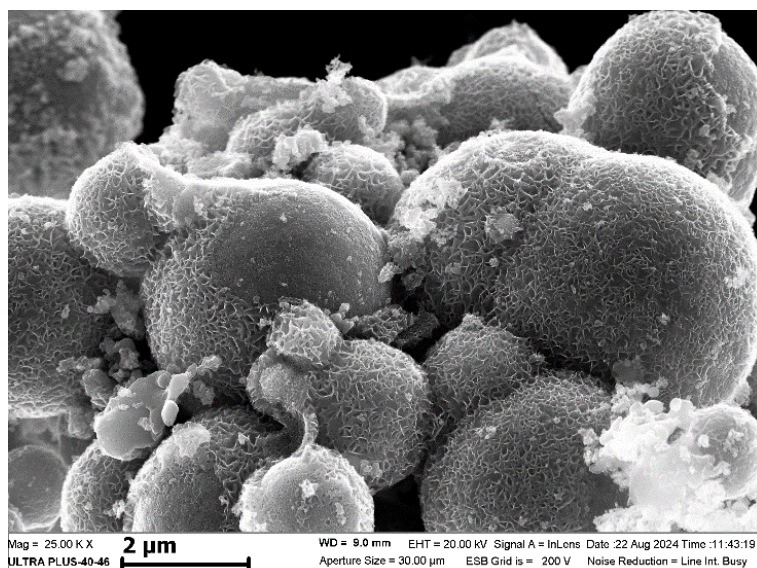


Рисунок 4.6 – Фрагмент агломерата азотированных частиц с оболочками в виде сотовой структуры

На рисунке 4.7 представлен фрагмент агломерата азотированных частиц, полученных с использованием $C_3H_6N_6$. Видно, что частицы, объединенные в агломерат, сохраняют преимущественно сферическую форму и покрыты сплошной оболочкой, формирующей полимерную матрицу.

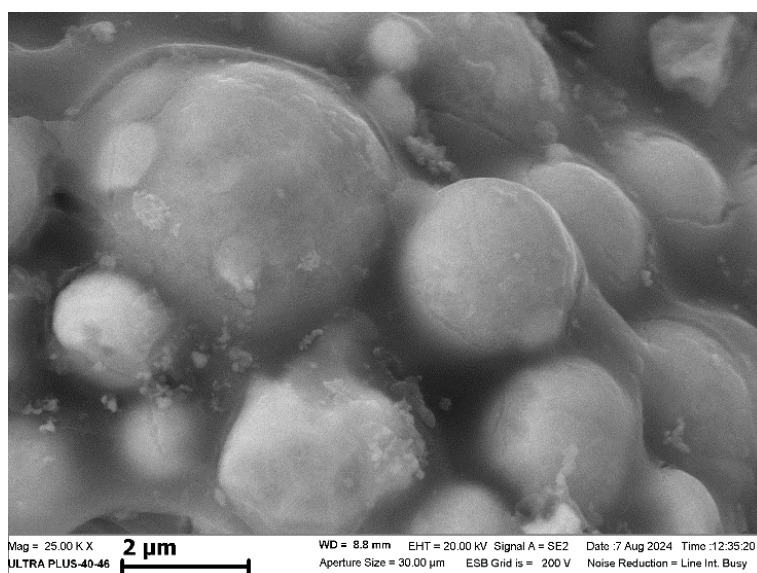


Рисунок 4.7 – СЭМ-изображения агломерата азотированных частиц, полученных с 30 мас. % $C_3H_6N_6$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при азотировании железа с использованием $C_3H_6N_6$ частицы железа формируют агломераты,

скрепленные полимерной матрицей. Данная матрица в условиях синтеза подвергается термическому разложению с выделением аминогрупп и последующим образованием аморфного нитрида углерода (CN_x). На рисунке 4.8 представлен фрагмент агломерата азотированных частиц, полученных при содержании 30 мас. % $(NH_2)_2CO$, в котором наблюдается полимерная матрица, сохраняющая сплошной характер. При этом на ее поверхности присутствуют локальные неоднородности, что указывает на протекание процессов термического разложения. В отличие от структур с выраженной сотовой структурой (рисунок 4.6), в данном случае разложение полимерной матрицы не завершено, и она сохраняет сплошную оболочку вокруг частиц. При дальнейшем термическом воздействии такие структуры претерпевают преобразования с формированием развитой сотовой структуры [173].

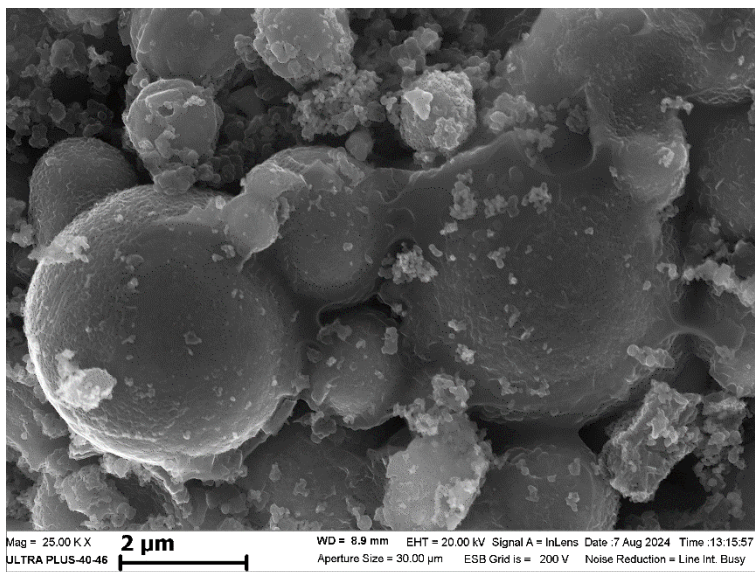


Рисунок 4.8 – Фрагмент агломерата азотированных частиц с частично разложившейся полимерной матрицей

На рисунках 4.9 (а, б) представлены СЭМ-изображения двух основных типов оболочек, формирующихся на поверхности азотированных частиц железа при использовании $(NH_2)_2CO$. Первый тип оболочек представлен на рисунке 4.9 (а). В данном случае оболочка представлена наноразмерными зернами с размерами до 40 нм. Такие оболочки имеют сравнительно плотное

строение и состоят из большого количества близко расположенных зерен, равномерно покрывающих поверхность частицы. Второй тип оболочек показан на рисунке 4.9 (б). Такие оболочки наблюдаются преимущественно в образцах, полученных при повышенном содержании $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (30 мас. %). Оболочка характеризуется развитой сотовой структурой и состоит из отдельных искривленных листовых элементов толщиной до 20 нм, связанных между собой. В верхней части покрытия эти элементы образуют поры неправильной формы, формируя сотовую структуру. Высота такого покрытия достигает 200 нм. При этом соты развиты главным образом в верхней части оболочки, тогда как нижняя часть имеет более плотную структуру. В процессе подготовки образцов к анализу сотовое покрытие в ряде случаев откалывается в виде крупных фрагментов. В местах скола под отделившейся оболочкой выявляется более гладкая поверхность. Как видно на рисунке 4.9 (б), точка 1 соответствует участку под оболочкой, а точки 2 – фрагментам отколовшегося сотового покрытия. По данным ЭДС, данный участок соответствует составу Fe–N–C. Таким образом, азотированные частицы железа представляют собой композиции структуры «ядро-оболочка».

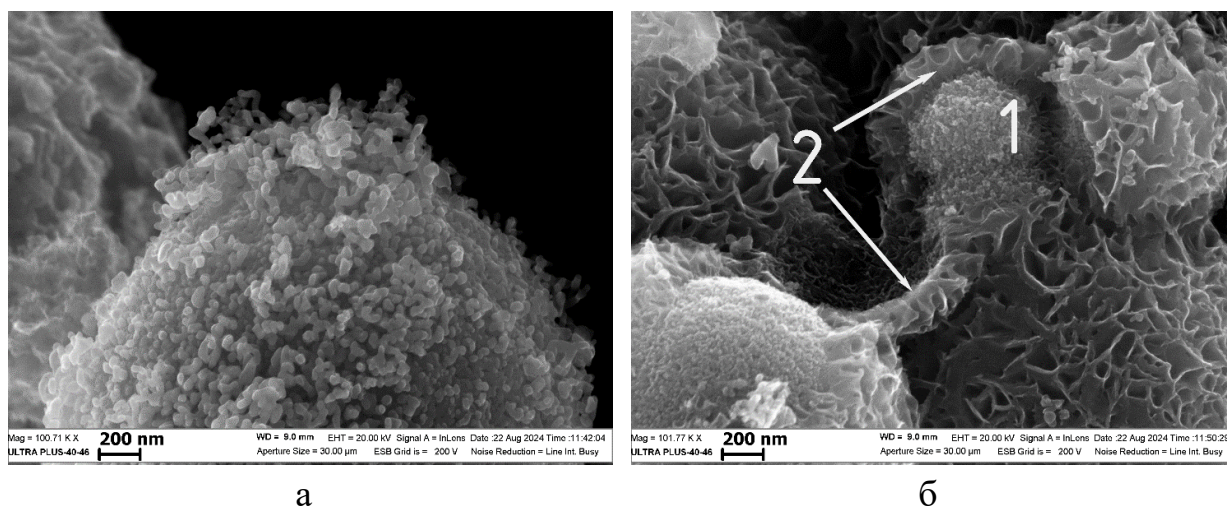


Рисунок 4.9 – СЭМ-изображения частиц с различными типами оболочек: а – с оболочкой в виде наноразмерных зерен; б – с оболочкой с развитой сотовой поверхностью

Следует отметить, что оба типа оболочек могут присутствовать как на разных частицах агломерата, так и одновременно на поверхности одной частицы, располагаясь хаотично (рисунок 4.10). Такое сочетание различных типов оболочек указывает на неоднородный и, вероятно, многостадийный характер формирования оболочек при азотировании железа в присутствии $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

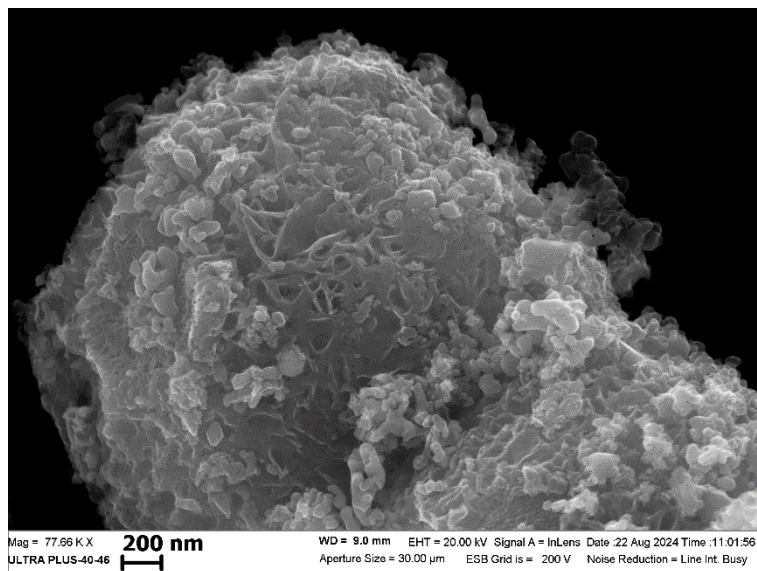


Рисунок 4.10 – Частица агломерата с комбинированной оболочкой (нанокристаллической и сотовой структуры)

Одновременное присутствие нанокристаллических и сотовых структур может свидетельствовать о том, что процесс превращения промежуточных продуктов разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и формирования конечных фаз протекает неравномерно и в ряде случаев остается незавершенным.

4.2 Исследование продуктов азотирования железа методом ПЭМ

Для более подробного исследования структур типа «ядро-оболочка» был применен метод ПЭМ. На рисунке 4.11 представлена частица с оболочкой в виде сотовой структуры, отобранная для изготовления ламели. Выбор данной частицы обусловлен тем, что, по всей видимости, она соответствует промежуточной стадии формирования структуры нитридов железа.

Это позволяет использовать ее для анализа механизма фазообразования и установления характера распределения фаз в системе «ядро-оболочка».

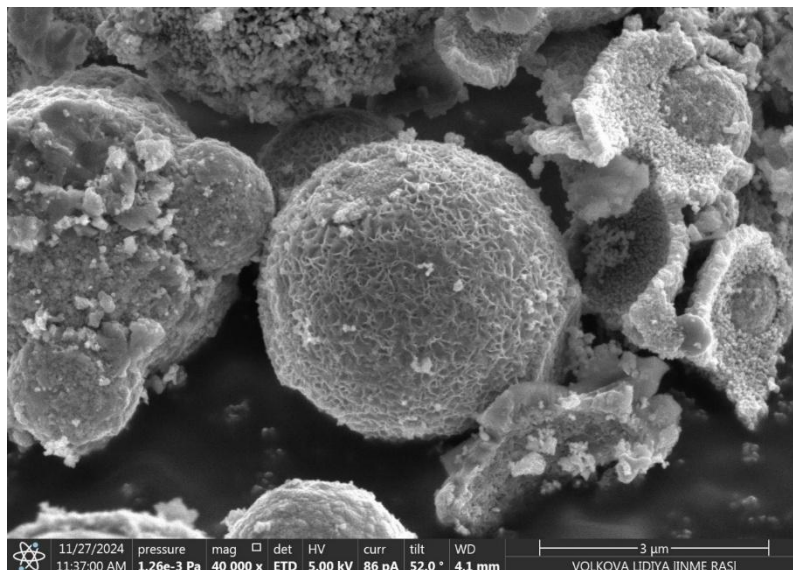


Рисунок 4.11 – Частица с оболочкой в виде сотовой структуры, отобранная для ПЭМ-исследования

На рисунке 4.12 (а) представлено ПЭМ-изображение частицы с оболочкой в виде сотовой структуры. Установлено, что частица обладает структурой «ядро-оболочка». Размер частицы составляет порядка 4,2–4,6 мкм, при этом ядро имеет более плотную структуру по сравнению с оболочкой. На рисунке 4.12 (б) показан фрагмент оболочки при большем увеличении. Видно, что оболочка имеет развитую неоднородную структуру. Толщина оболочки изменяется по поверхности частицы и составляет до 300 нм.

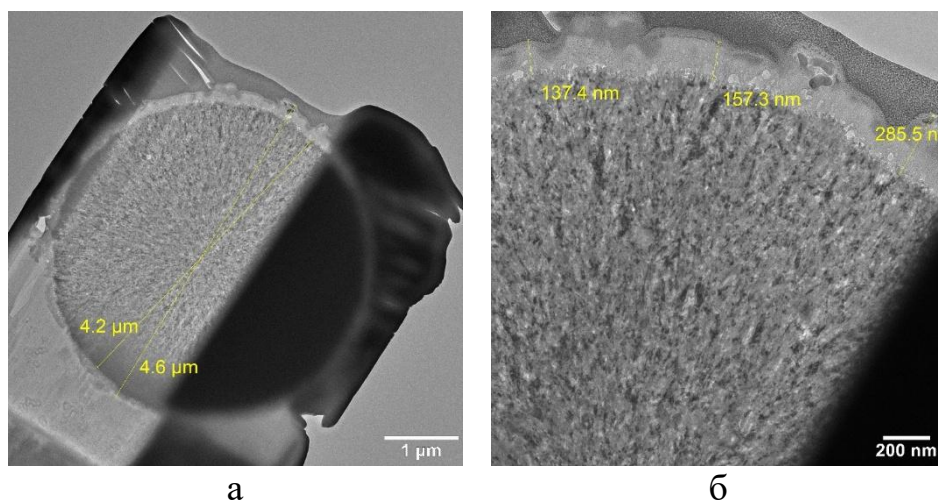


Рисунок 4.12 – ПЭМ-изображения частицы с оболочкой сотовой структуры «ядро-оболочка»: а – общий вид частицы; б – фрагмент оболочки

На рисунке 4.13 (а) представлено ПЭМ-изображение фрагмента частицы, а также соответствующая картина электронной дифракции, полученная из области ядра (выделенная зона). Дифракционная картина имеет кольцевой характер, что указывает на кристаллическую структуру исследуемой области. Анализ и индексация колец показывают, что основная фаза ядра соответствует α -Fe с ОЦК-решеткой с включениями γ' -Fe₄N. При этом дифракционные кольца являются уширенными, что свидетельствует о нанокристаллическом характере структуры и малых размерах областей когерентного рассеяния. На изображении ядра наблюдается дисперсная структура, представленная совокупностью мелких контрастных включений, равномерно распределенных в объеме и в целом соответствует типичной структуре карбонильного железа [174, 175]. На рисунке 4.13 (б) показан увеличенный фрагмент границы раздела «ядро-оболочка». В данной области структура существенно отличается от ядра и характеризуется большей неоднородностью. Вблизи границы раздела «ядро-оболочка» фиксируется зона с повышенной концентрацией мелкодисперсных образований. Эти образования могут являться зародышами фаз системы Fe_xN–Fe₃C, формирующихся в результате взаимной диффузии элементов между ядром и оболочкой в процессе азотирования железа.

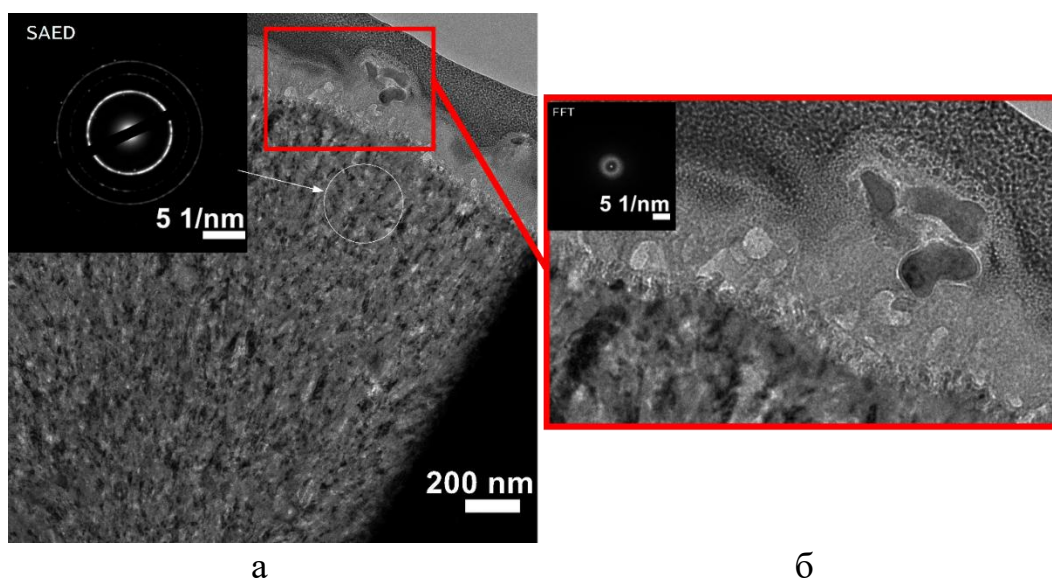


Рисунок 4.13 – ПЭМ-изображения частицы со структурой «ядро-оболочка»:
а – структуры ядра; б – области границы раздела «ядро-оболочка»

При большем увеличении и анализе структуры оболочки было установлено, что она имеет преимущественно аморфный характер и состоит из двух частей (рисунок 4.14). Аморфный характер подтверждается FFT-изображением, имеющим вид диффузного кольца без выраженных рефлексов, что указывает на отсутствие дальнего кристаллического порядка в исследуемой области. Внутренняя (светлая) часть оболочки, соответствующая выделенной области, характеризуется неоднородной структурой. В ее объеме наблюдаются локальные образования, отличающиеся по контрасту и размеру, которые могут являться зародышами нанокристаллических зерен. Эти включения распределены неравномерно и формируют переходную область между ядром и внутренней частью оболочки. Внешняя (темная) часть оболочки, толщиной до 30 нм, располагается по периферии частицы и характеризуется более однородной структурой и по всей видимости, является аморфным углеродом.

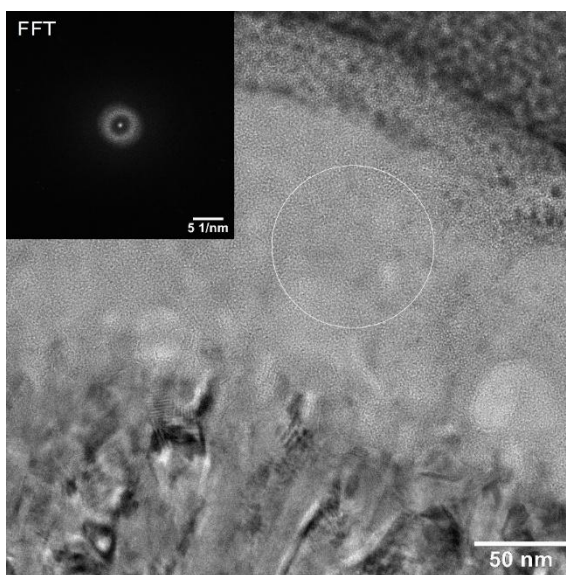


Рисунок 4.14 – ПЭМ-изображение структуры оболочки частицы

На рисунке 4.15 представлен фрагмент области частицы со структурой «ядро-оболочка», включая выделенные зоны анализа, карты распределения элементов и результаты ЭДС (таблица 4.1).

В области 1, соответствующей ядру частицы, по данным карт распределения и таблицы 4.1 установлено, что основным элементом является

железо, при этом основной примесью выступает кислород (9,74 ат. %). Кислород присутствует на поверхности частиц железа в качестве пассивирующего оксидного слоя, типичного для металлов [174]. Карты распределения показывают, что азот, углерод и кислород относительно равномерно распределены в объеме ядра. Содержание азота и углерода в ядре составляет 2,9 и 3,0 ат. % соответственно. При этом вблизи границы раздела «ядро-оболочка» содержание азота и углерода 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.

В области 2, соответствующей оболочке, фиксируется повышенное содержание кислорода (до 34,4 ат. %). Его присутствие может быть связано с адсорбцией кислорода и влаги при контакте с атмосферой, а также с частичным окислением поверхности в процессе изготовления ламели. Анализ карт распределения и данных ЭДС показывает, что светлая часть оболочки представляет собой углерод-азотную матрицу с повышенным содержанием кислорода и содержит дисперсные включения железа. Внешняя (темная) часть оболочки характеризуется повышенным содержанием углерода при относительно низком содержании азота и железа. Появление углерода в оболочке может быть связано с протеканием восстановительных реакций с участием CO и H₂, приводящих либо к осаждению аморфного углерода на поверхности частиц, либо к взаимодействию с железом с образованием θ -Fe₃C. С учетом совокупности полученных данных оболочка представляет собой аморфную углерод-азотную фазу, предположительно состава CN_x, содержащую дисперсные включения железа.

Наличие аморфной оболочки на поверхности азотированных частиц железа согласуется с результатами СЭМ и РФА и свидетельствует о том, что в рассматриваемых условиях азотирования процесс кристаллизации не завершен [176].

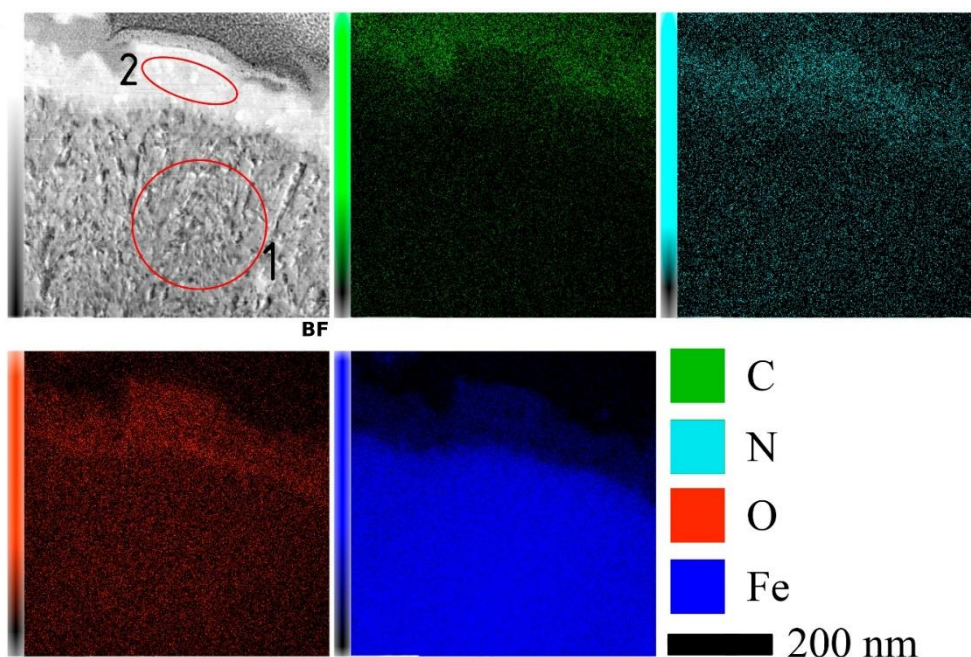


Рисунок 4.15 – Фрагмент участка поверхности ядра и оболочки и данные карт распределения элементов.

Таблица 4.1 – 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

4.3 Механизм формирования нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией

Анализ результатов СЭМ, ПЭМ, ЭДС и рентгенофазового анализа позволяет предложить обобщенную модель механизма азотирования порошка железа в присутствии $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией.

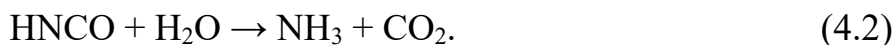
Исходя из совокупности экспериментальных данных, процесс азотирования железа в присутствии $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ протекает в несколько стадий и включает как газовое азотирование, так и твердофазные реакции на границе

раздела «ядро-оболочка». При разложении $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ образуется NH_3 , который участвует в процессе газового азотирования железа. Одновременно формируются промежуточные продукты разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, которые в результате последующей полимеризации образуют матрицу, связывающую частицы железа в агломераты. При дальнейшем нагреве полимерная матрица претерпевает термическое разложение с выделением аминогрупп и становится самостоятельной реакционной средой, выступая источником азота и углерода для последующих диффузионных и фазообразующих процессов.

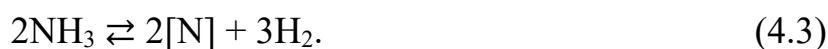
На первой стадии при нагреве происходит термическое разложение $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Основными продуктами разложения на первой стадии являются NH_3 и HNCO :



При наличии водяного пара HNCO может гидролизироваться с дополнительным образованием NH_3 и CO_2 :

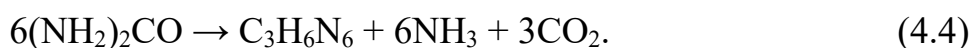


Начиная с момента образования NH_3 , на поверхности частиц железа реализуется процесс газового азотирования. NH_3 адсорбируется на поверхности железа и диссоциирует с образованием адсорбированного азота, который затем участвует в образовании нитридов железа по реакции:



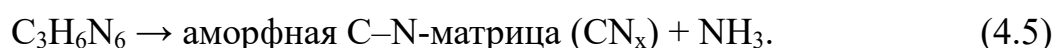
Водород создает восстановительные условия, способствуя удалению поверхностных оксидных пленок и поддержанию активного состояния железа, необходимого для диссоциации NH_3 и образования адсорбированного азота [37].

Одновременно в системе образуются промежуточные продукты разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, среди которых возможно образование $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ [177]. Это превращение можно схематически представить следующим уравнением:



после чего $C_3H_6N_6$ полимеризуется с образованием матрицы, связывающей частицы в агломераты. При дальнейшем нагреве полимерная матрица претерпевает последовательные структурные превращения. Известно, что при нагреве $C_3H_6N_6$ переходит в более упорядоченные структуры типа мелама, мелема, мелона, а затем в нанокристаллические или аморфные углерод-азотные соединения состава CN_x [177, 178].

В рамках настоящей работы из совокупности экспериментальных данных эти превращения можно описать как образование полимерной матрицы, которая затем превращается в аморфную фазу состава CN_x . Данное превращение можно схематически представить следующим уравнением:



Данная последовательность хорошо согласуется с результатами ПЭМ и FFT. На поверхности частиц первоначально формируется полимерная матрица, обеспечивающая связывание отдельных частиц в агломераты, которая затем трансформируется в аморфную оболочку, обогащенную углеродом и азотом.

На следующей стадии в области границы раздела «ядро-оболочка» начинается взаимная диффузия элементов, входящих в состав оболочки и ядра частицы. Согласно данным ПЭМ и ЭДС, в данной области формируются мелкодисперсные образования, которые могут быть связаны с зарождением фаз системы Fe–N–C. В частности, на границе раздела «ядро-оболочка» возможно образование карбидных, нитридных и карбонитридных фаз, включая $\theta\text{-Fe}_3C$, $\gamma'\text{-Fe}_4N$ и $\varepsilon\text{-Fe}_3N_x$, а также карбонитрида железа $\varepsilon\text{-Fe}_3N_xC_{1-x}$. Образование $\theta\text{-Fe}_3C$ в рассматриваемых условиях представляется возможным, поскольку при наличии газовой смеси CO/H₂ и NH₃ при температуре синтеза могут формироваться как нитриды, так и карбиды железа [93]. При этом источником углерода служат как газовая фаза, так и продукты термического старения полимерной матрицы.

Таким образом, 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.

4.4 Выводы по главе 4

1. Установлено, что при азотировании порошка карбонильного железа в присутствии $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ продукты азотирования железа представлены агломератами, состоящими из сферических частиц железа, скрепленных полимерной матрицей.

2. Показано, что на поверхности азотированных частиц формируются оболочки двух типов: нанокристаллические оболочки, представленные композицией $\text{Fe}_x\text{N-Fe}_3\text{C}$ и аморфные оболочки с развитой сотовой структурой.

3. По данным СЭМ и ЭДС установлено, что материал матрицы, обеспечивающий агломерацию частиц, представлен в виде углерода и азота,

что свидетельствует об участии промежуточных продуктов разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в ее формировании.

4. Дополнительные эксперименты с использованием $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ показали, что промежуточные продукты разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ способны образовывать полимерную матрицу на поверхности частиц, которая при дальнейшем термическом воздействии переходит в аморфную фазу нитрида углерода (CN_x).

5. Методом ПЭМ установлено, что азотированные частицы обладают структурой «ядро-оболочка»: ядро характеризуется более плотным поликристаллическим строением, а оболочка толщиной до 300 нм, преимущественно аморфной и неоднородной структурой.

6. Показано, что ядро частицы в основном сохраняет фазовый состав на основе $\alpha\text{-Fe}$ с единичными включениями $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$, тогда как в области границы раздела «ядро-оболочка» формируются мелкодисперсные образования, связанные с зарождением фаз системы Fe-N-C .

7. Установлено, что вблизи границы раздела между ядром и оболочкой наблюдается увеличение содержания азота и углерода, что свидетельствует о протекании взаимной диффузии элементов и активном межфазном взаимодействии в ходе азотирования.

8. На основании совокупности данных СЭМ, ПЭМ, ЭДС, РФА и результатов дополнительных экспериментов предложена модель многостадийного механизма азотирования железа в присутствии $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, включающий газофазное азотирование с участием NH_3 , формирование полимерной матрицы, ее последующее превращение в аморфный CN_x и образование фаз системы Fe-N-C на поверхности частиц.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ АЗОТИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА

5.1 Исследование термической стабильности продуктов азотирования железа

Для исследования термической стабильности продуктов азотирования железа были выбраны три образца: исходный порошок карбонильного железа, а также два образца, полученные в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией при содержании 15 и 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. При этом в обоих азотированных образцах доминирует $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$, а ее содержание близко по величине для обоих образцов, что делает такие порошки удобными модельными объектами для последующего исследования влияния температуры и времени отжига на процессы диссоциации и окисления.

Из таблицы 5.1 следует, что исходное карбонильное железо содержит в своем составе элементы О, С и N. По данным РФА, в составе продуктов азотирования железа, полученных при содержании 15 и 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, отсутствуют оксидные фазы, хотя по данным химического анализа в них фиксируется значительное содержание кислорода. Это позволяет предположить, что кислород присутствует преимущественно в адсорбированном состоянии, в составе тонкой поверхностной оксидной пленки либо рентгеноаморфной кислородсодержащей фазы ($\text{Fe}_x\text{O}_{1-x}$).

Таблица 5.1 – Состав исходного и азотированных порошков 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

После отжига при 350 °С в течение 30 мин в продуктах азотирования железа сохраняется доминирование фазы $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ (таблица 5.2). Вместе с тем

уже на этой стадии наблюдается начало окисления: в образце, полученном при содержании 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, суммарная доля Fe_3O_4 и Fe_2O_3 составляет 6,5 мас. %, а в образце, полученном при содержании 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, составляет 5,6 мас. %. Данные таблицы 5.3 показывают, что при 350 °С продукты азотирования железа еще сохраняют сравнительно высокое содержание азота и углерода: для образца, полученного при содержании 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ содержание N и C составляет 3,00 и 2,23 мас. %, а для образца, полученного при содержании 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ составляет 3,13 и 3,06 мас. % соответственно. Содержание кислорода при этом остается относительно низким и составляет 1,9 и 4,8 мас. %. Следовательно, при 350 °С в течение 30 мин процессы диссоциации и окисления еще не приводят к разложению нитридов и карбидов железа, а основные фазы соответствуют исходному состоянию.

При повышении температуры отжига до 400 °С в течение 30 мин характер фазовых превращений существенно изменяется. В обоих азотированных образцах резко возрастает содержание оксидных фаз: для образца, полученного при содержании 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ суммарная доля Fe_3O_4 и Fe_2O_3 достигает 68,5 мас. %, а для образца, полученного при содержании 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ достигает 74,3 мас. %. Одновременно уменьшается содержание $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ практически в два раза: до 21,2 и 13,7 мас. % соответственно. Эти изменения хорошо согласуются с данными химического анализа (таблица 5.3). Содержание кислорода возрастает до 11,6–11,9 мас. %, тогда как содержание азота снижается до 2,59–2,34 мас. %, а углерода до 1,39–1,59 мас. %. Таким образом, при 400 °С в течение 30 мин окисление становится одним из определяющих факторов формирования конечного фазового и элементного состава продуктов азотирования железа.

Для исходного порошка железа влияние отжига проявляется еще более выразительно. Уже после 30 мин выдержки при 350 °С суммарная доля Fe_3O_4 и Fe_2O_3 составляет до 50 мас. %, а при 400 °С их суммарная доля возрастает до 66,7 мас. %. Это согласуется с увеличением содержания кислорода

в исходном порошке до 12,7 и 14,3 мас. % по данным химического анализа. Следовательно продукты азотирования железа, при нагреве до 350 °С сохраняют преобладание нитридных фаз, несмотря на начало процессов окисления.

Снижение содержания углерода при повышении температуры отжига, по-видимому, связано с диссоциацией θ -Fe₃C по реакции:



после чего выделившийся углерод окисляется кислородом воздуха с образованием газообразных оксидов углерода. В этом случае уменьшение содержания θ -Fe₃C сопровождается, с одной стороны, увеличением содержания металлического железа, а с другой – его последующим окислением, что и объясняет рост содержания Fe₃O₄ и Fe₂O₃ в отожженных образцах.

Изменения содержания нитридов железа согласуются с общими представлениями о термической устойчивости фаз системы Fe–N. При нормальном давлении и повышенной температуре нитриды железа являются термодинамически неустойчивыми по отношению к железу и газообразному азоту, однако их распад при умеренных температурах кинетически затруднен вследствие высокой энергии рекомбинации атомарного азота в молекулярный N₂. Поэтому в ряде работ показано, что диссоциация азота из нитридов железа при нагреве носит стадийный характер, а устойчивость системы определяется температурой, морфологией поверхности, толщиной азотированного слоя, дисперсностью и составом газовой среды [33–37, 127, 179]. В частности, для ϵ + γ' -системы при отжиге сначала происходит диссоциация ϵ -Fe₃N_x с образованием γ' -Fe₄N и выделением азота, а затем при дальнейшем нагреве происходит диссоциация γ' -Fe₄N до α -Fe. Такая последовательность подтверждена как для массивных изделий, так и порошков на основе нитридов железа [53]. С учетом этого уменьшение

доли $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ и одновременное увеличение доли $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ после отжига при 350 °С можно связать с реализацией реакции:



причем процесс диссоциации нитридов железа 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:



Таблица 5.2 – Фазовый состав исходного и азотированного порошка железа после отжига в течение 30 мин

№	Содержание $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, мас. % / 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
1-2	0/350	42,7	–	6,5	–	48,6	2,2
1-3	0/400	30,5	–	2,8	–	64,4	2,3
2-2	15/350	26,5	47,7	4,9	14,4	3,2	3,3
2-3	15/400	3,2	21,2	4,0	3,1	49,7	18,8
3-2	30/350	43,1	47,8	–	3,6	2,4	3,2
3-3	30/400	2,9	13,7	4,1	5,0	42,1	32,2

Таблица 5.3 –Элементный состав исходного и азотированного порошка железа после отжига в течение 30 мин

№	Содержание $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, мас. % / Т отжига, °С	Химический состав, мас. %		
		О	Н	С
1-2	0/350	12,7	0,26	0,64
1-3	0/400	14,3	0,44	0,59
2-2	15/350	1,9	3,00	2,23
2-3	15/400	11,6	2,59	1,39
3-2	30/350	4,8	3,13	3,06
3-3	30/400	11,9	2,34	1,59

Увеличение времени отжига с 30 до 120 мин смещает начало активного окисления до 350 °С (таблица 5.4). После 120 мин выдержки при 350 °С

суммарное содержание Fe_3O_4 и Fe_2O_3 в продуктах азотирования железа возрастает до 40,5 мас. % для состава с 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и до 38,2 мас. % для состава с 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. При 400 °С окисление становится преобладающим процессом: суммарная доля оксидов железа достигает 73,5 и 81,3 мас. % соответственно. Наиболее неустойчивыми фазами в этих условиях оказываются $\alpha\text{-Fe}$ и $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, содержание которых уменьшается и при 400 °С практически исчезает. Вместе с тем, нитриды железа обладают более высокой устойчивостью. При 350 °С наблюдается увеличение содержания $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, что соответствует промежуточному превращению фазы $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ по реакции (5.2), тогда как при 400 °С $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ начинает разлагаться по реакции (5.3). Примечательно, что даже после длительного отжига при 400 °С фаза $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ не исчезает полностью и сохраняется на уровне 13,7–21,7 мас. %. Это позволяет предположить, что по мере окисления поверхности формируется оксидный слой, который препятствует дальнейшей диссоциации азота из слоя нитридов железа. Подобный эффект образования оксидного барьера, что приводит к подавлению диссоциации нитридов железа согласуется с литературными данными [179, 180].

Таблица 5.4 – Состав исходного и азотированного порошка железа после отжига в течение 120 мин.

№	Содержание $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, мас. % / 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

Исходный порошок карбонильного железа характеризуется сферической формой частиц с относительно гладкой поверхностью. После отжига при 400 °С в течение 120 мин наблюдается существенное изменение морфологии порошка железа (рисунок 5.1). Частицы утрачивают исходную сферичность и формируют рыхлые агломераты неправильной формы (рисунок 5.1 а). Поверхность частиц становится развитой и шероховатой за счет образования мелкокристаллических продуктов окисления. На увеличенном изображении (рисунок 5.1 б) видно, что сформированные агломераты состоят из мелких кристаллитов пластинчатой и зернистой формы. Такая структура характерна для оксидных фаз железа (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), формирующихся в процессе окисления [181, 182]. Наличие пористой, рыхлой структуры свидетельствует о протекании процессов окисления с одновременным ростом оксидных кристаллитов. Таким образом, отжиг исходного порошка железа приводит к переходу от сферических частиц к агломерированным оксидным образованиям с развитой поверхностью, что согласуется с данными РФА о формировании Fe_3O_4 и Fe_2O_3 .

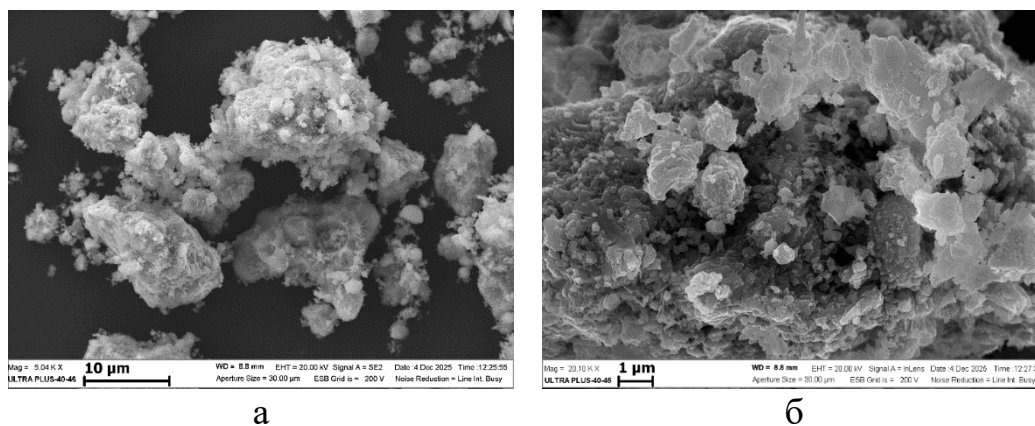


Рисунок 5.1 – СЭМ-изображение исходного порошка железа после отжига при 400 °С в течение 120 мин: а – общий вид частиц; б – поверхность отдельной частицы

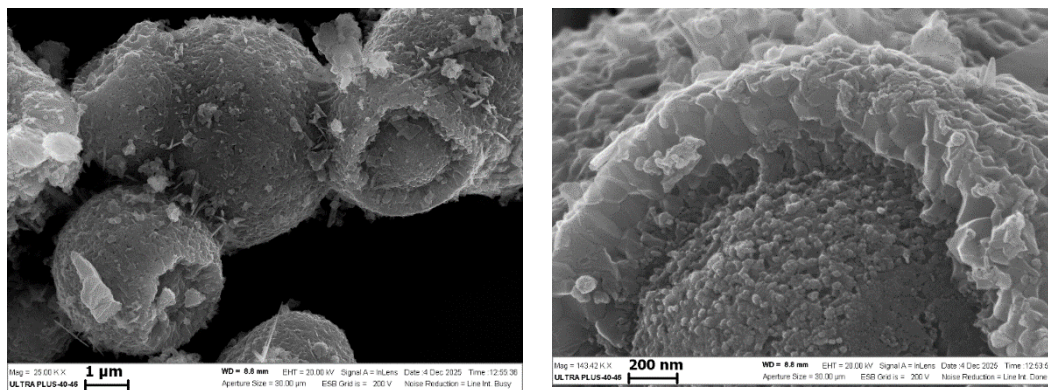
После отжига азотированного порошка железа, полученного в присутствии 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, частицы в целом сохраняют исходную сферическую форму (рисунок 5.2 а), что отличает их от исходного порошка

железа после отжига, для которого характерно разрушение исходной структуры и образование рыхлых агломератов неправильной формы. Вместе с тем поверхность азотированных частиц изменяется: на ней формируется сплошная плотная оболочка с выраженным рельефом, представленная пластинчатыми и мелкокристаллическими образованиями (рисунок 5.2 б). В ряде частиц наблюдаются отколотые фрагменты оболочки, что позволяет различить более плотный внешний слой и мелкодисперсную внутреннюю область.

С учетом данных РФА оболочка может быть отнесена к продуктам окисления железа, формирующимся при отжиге в атмосфере воздуха. Образование плотного поверхностного оксидного слоя, по-видимому, затрудняет диффузию азота из внутренних областей частицы и тем самым замедляет дальнейшую диссоциацию нитридов железа. Именно этим, вероятно, объясняется сохранение заметного содержания $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ даже после длительного отжига при 400 °С. Следует отметить, что продукты азотирования железа, полученные в присутствии 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, после отжига характеризуются аналогичной морфологией: они также сохраняют сферическую форму частиц и имеют плотную поверхностную оболочку, формирующуюся в результате окисления. Это указывает на одинаковый характер структурных преобразований в продуктах азотирования железа при отжиге независимо от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Таким образом, установлено, что окисление исходного и азотированного порошков железа при отжиге принципиально различается. Исходный порошок железа при 400 °С подвергается интенсивному окислению, сопровождающемуся разрушением сферической формы частиц и образованием рыхлых агломератов из оксидов железа. В то же время продукты азотирования железа, полученные в присутствии 15 и 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, сохраняют исходную сферическую форму частиц за счет формирования плотной оксидной оболочки. Образование данной оболочки затрудняет диффузию азота из объема частиц и тем самым

способствует повышению термической стабильности продуктов азотирования железа.



а

б

Рисунок 5.2 – СЭМ-изображение азотированного порошка железа, полученного в присутствии 30 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, после отжига при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 120 мин: а – общий вид частиц; б – поверхность и структура оболочки отдельной частицы.

В целом полученные результаты показывают, что термическая стабильность продуктов азотирования железа в атмосфере воздуха определяется соотношением скоростей окисления и распада нитридов и карбидов железа. При $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ сохраняется в качестве основной фазы. Повышение температуры до $400\text{ }^\circ\text{C}$ и увеличение времени отжига до 120 мин приводят к интенсивному окислению с образованием Fe_3O_4 и Fe_2O_3 , снижению содержания $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$, $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ и $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, а также к заметному уменьшению содержания азота и углерода в образцах. Вместе с тем даже в наиболее жестких условиях отжига полного распада $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ не происходит: для образца, полученного в присутствии 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, содержание этой фазы сохраняется на уровне около 21 мас. %, что свидетельствует о ее относительной стабилизации в окислительной среде. Сопоставление полученных результатов с литературными данными показывает, что синтезированные порошки характеризуются удовлетворительной термической стабильностью. Так, в работе [94] показано, что карбонитрид $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}_x\text{N}_{1-x}$ сохраняет устойчивость до 473 К в атмосфере воздуха и до 673 К

в инертной атмосфере, тогда как в настоящей работе фиксируется сохранение значительной доли $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ даже после отжига при 400 °С (673 К) в атмосфере воздуха. Это указывает на повышенную устойчивость продуктов азотирования железа, полученных в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией к термическому воздействию в сравнении с описанными в литературе системами.

5.2 Исследование магнитных свойств продуктов азотирования железа

Магнитные свойства продуктов азотирования железа являются важной характеристикой, определяющей их потенциальные области применения и позволяющей оценить влияние фазового состава и структурных особенностей на функциональные свойства материала. Как следует из результатов фазового анализа, параметр «х» в соединении $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ определяется условиями синтеза и в наибольшей степени зависит от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в исходной шихте. Увеличение содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ приводит к росту содержания азота в фазе $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$. Данный фактор имеет принципиальное значение при анализе магнитных свойств, поскольку для материалов на основе $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ удельная намагниченность насыщения существенно зависит от содержания азота и уменьшается с его увеличением, что связано со снижением магнитного момента атомов железа в структуре нитрида [158, 183].

Результаты исследования магнитных свойств продуктов азотирования железа приведены в таблице 5.6, а соответствующие петли гистерезиса представлены на рисунке 5.3. Для анализа были отобраны образцы, отличающиеся фазовым составом и значением параметра «х» в $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ (таблица 5.5), что позволило оценить влияние состава на магнитные характеристики. Все исследованные образцы обладают ферромагнитными свойствами. Значения удельной намагниченности насыщения σ_s составляют 142–157 эме/г, что ниже, чем у исходного карбонильного железа (202 эме/г),

однако остается достаточно высоким для порошковых систем на основе Fe–N–C. Снижение σ_s по сравнению с чистым железом обусловлено формированием карбидов и нитридов железа, обладающих меньшей удельной намагниченностью насыщения по сравнению с α -Fe [69].

Анализ данных таблицы 5.5 показывает, что исследованные образцы существенно различаются по фазовому составу: содержание ϵ -Fe₃N_x изменяется в пределах 42,6–62,7 мас. %, α -Fe в пределах 21,1–43,8 мас. %, а θ -Fe₃C в пределах 9,5–23,1 мас. %. Несмотря на это, значения σ_s изменяются в относительно узком диапазоне, что связано с ферромагнитной природой всех основных фаз (ϵ -Fe₃N_x, α -Fe и θ -Fe₃C), вносящих сопоставимый вклад в суммарную намагниченность. Максимальное значение σ_s (157 эме/г) наблюдается для образца № 1, характеризующегося наибольшим содержанием ϵ -Fe₃N_x (62,7 мас. %) и минимальным значением параметра «х» ($0,93 \pm 0,05$). Снижение σ_s до 142–148 эме/г для образцов № 2–4 связано как с уменьшением доли нитридов железа, так и с увеличением параметра «х» (до 1,15), что соответствует более высокому содержанию азота и, как следствие, снижению удельной намагниченности.

Следует отметить, что изменение состава ХП практически не оказывает влияния на магнитные свойства продуктов азотирования железа. Так, для образцов № 3 и № 4, полученных с использованием различных составов ХП (Ti+C и 5Ti+3Si), значения σ_s (142 и 148 эме/г) и σ_r (3,9 и 4,0 эме/г) близки между собой, несмотря на различия в фазовом составе. Это свидетельствует о том, что определяющим фактором формирования магнитных свойств является соотношение фаз в системе Fe–N–C и значение параметра «х» в ϵ -Fe₃N_x.

Коэрцитивная сила H_c варьируется в пределах 42–107 Э и в целом возрастает с увеличением содержания азота и структурной неоднородности материала. Наибольшее значение H_c наблюдается для образца № 3 (107 Э), что может быть связано с образованием наноразмерных зародышей зерен на границе раздела «ядро-оболочка» и увеличением магнитной анизотропии.

Для сопоставления полученных результатов в таблице 5.6 приведены литературные данные по магнитным свойствам материалов на основе нитридов железа. Сравнение показывает, что значения удельной намагниченности насыщения для синтезированных порошков находятся на уровне или превышают значения, характерные для $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ и $\epsilon\text{-Fe}_3\text{C}_x\text{N}_{1-x}$, полученных другими методами, что подтверждает эффективность выбранного способа синтеза [168].

Таблица 5.5 – Фазовый состав продуктов азотирования железа, отобранных для исследования магнитных свойств

№	Условия синтеза			Фазовый состав		
	Состав ХП	Содержание $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, мас. %	m ХП/Fe	Фаза	x	Мас. %
1	Ti+C	15	1,5:1	$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$	$0,93\pm 0,05$	62,7
				$\alpha\text{-Fe}$		21,1
				$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$		12,6
				$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$		3,6
2	Ti+C	30	1,5:1	$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$	$1,14\pm 0,05$	46,1
				$\alpha\text{-Fe}$		43,8
				$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$		10,1
3	Ti+C	30	1,75:1	$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$	$1,16\pm 0,07$	53,4
				$\alpha\text{-Fe}$		37,1
				$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$		9,5
4	5Ti+3Si	30	2,75:1	$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$	$1,15\pm 0,06$	42,6
				$\alpha\text{-Fe}$		34,2
				$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$		23,1

Таблица 5.6 – Магнитные свойства продуктов азотирования железа в зависимости от условий синтеза

Образец	σ_s , эме/Г	σ_r , эме/Г	H_c , Э
1	157	5,7	42
2	142	3,7	85
3	142	3,9	107
4	148	4,0	78
P100-Ф2	202	2,2	43
$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ [76, 129]	124–144	–	–
$\epsilon\text{-Fe}_3\text{C}_x\text{N}_{1-x}$ [94, 184]	125–142	9,7	121
Fe_3N (теор.) [75]	123 (теор.)	–	–

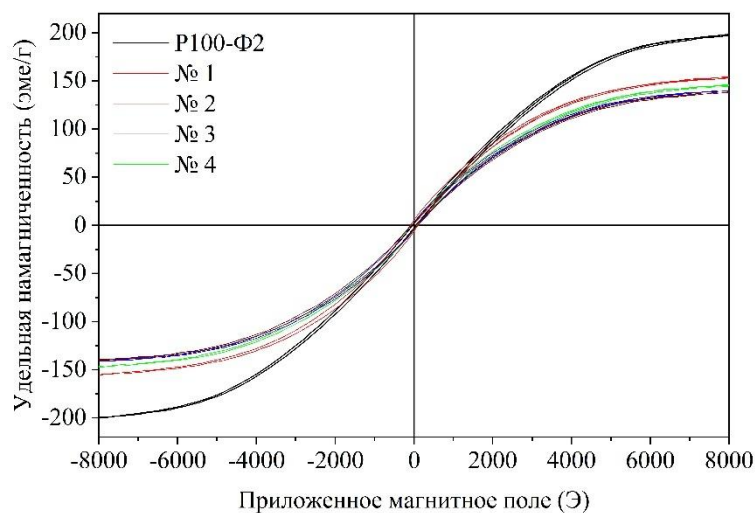


Рисунок 5.3 – Петли гистерезиса исходного и азотированных порошков железа

Таким образом, при варьировании условий синтеза можно получать материалы на основе нитридов железа с заданными значениями магнитных свойств и фазового состава.

Результаты исследования магнитных свойств продуктов азотирования железа, полученных в оптимальных условиях, приведены в таблице 5.7. Фазовый состав соответствующих образцов был представлен ранее в таблицах 3.5 и 3.6. Установлено, что все исследованные образцы характеризуются высокими значениями удельной намагниченности насыщения σ_s (145–165 эме/г). При этом изменение диаметра образца (14 и 20 мм) не оказывает заметного влияния на магнитные характеристики: значения σ_s и σ_r для образцов, полученных при 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, совпадают в пределах погрешности (165 эме/г и 6,9–7,3 эме/г соответственно), что свидетельствует о воспроизводимости процесса синтеза. Максимальное значение $\sigma_s = 165$ эме/г достигается для образцов, полученных при содержании 15 мас. % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Как показано ранее, для данных составов характерно формирование $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ с минимальным значением параметра «x» (0,88–0,93), что соответствует более высокой удельной намагниченности насыщения. При увеличении содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ до 30 мас. % наблюдается снижение σ_s до 145 эме/г, обусловленное увеличением содержания азота в $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$.

Коэрцитивная сила H_c для данных образцов составляет 105–125 Э, что в 2–3 раза превышает значение для исходного железа (43 Э). Наибольшее значение H_c (125 Э) характерно для образца с 30 мас. % $(NH_2)_2CO$. Рост коэрцитивной силы связан с формированием наноструктурированной оболочки и формированием нанокристаллических зерен на границе раздела «ядро-оболочка», что приводит к увеличению магнитной анизотропии и затруднению перемагничивания [94].

Таким образом, продукты азотирования железа, полученные в оптимальных условиях при термическом сопряжении с СВС-реакцией, характеризуются сочетанием высокой удельной намагниченности насыщения и повышенной коэрцитивной силы. Регулирование содержания $(NH_2)_2CO$ в исходной шихте позволяет управлять параметром «х» в $\epsilon-Fe_3N_x$ и, соответственно, целенаправленно изменять магнитные характеристики материала.

Таблица 5.7 – Магнитные свойства продуктов азотирования железа в зависимости от содержания $(NH_2)_2CO$ и диаметра образца

Содержание $(NH_2)_2CO$, мас. % / диаметр образца, мм	σ_s , эмс/г	σ_r , эмс/г	H_c , Э
15 / Ø 20 мм	165	7,3	105
15 / Ø 14 мм	165	6,9	105
30 / Ø 20 мм	145	4,3	125

5.3 Выводы по главе 5

1. Установлено, что термическая стабильность продуктов азотирования железа в атмосфере воздуха определяется соотношением процессов окисления и диссоциации нитридов и карбидов железа.

2. Показано, что при 350 °С (30 мин) сохраняется преобладание фазы $\epsilon-Fe_3N_x$, тогда как при 400 °С и увеличении времени отжига до 120 мин происходит интенсивное окисление с образованием Fe_3O_4 и Fe_2O_3 и снижением содержания нитридов и карбидов железа.

3. Установлено, что при отжиге при температуре 400 °С в течение 120 мин фаза $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ стабилизируется на уровне 21 мас. %, что, вероятно, связано с формированием поверхностного оксидного слоя, который препятствует дальнейшему окислению и диссоциации азота из слоя нитридов железа.

4. Показано, что отжиг приводит к разрушению сферической формы исходного порошка железа, тогда как азотированные частицы сохраняют структуру за счет образования плотной поверхностной оболочки.

5. Установлено, что продукты азотирования железа являются ферромагнитными материалами и характеризуются высокими значениями удельной намагниченности насыщения от 142 до 165 эме/г и коэрцитивной силой от 42 до 125 Э. Увеличение содержания азота в $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ приводит к снижению удельной намагниченности насыщения.

6. Показано, что изменение состава ХП не оказывает существенного влияния на магнитные свойства, которые определяются фазовым составом и параметром «х» в $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$.

ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ 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 $Ti+C$, обеспечивающая взаимодействие порошка карбонильного железа с размером частиц до 10 мкм и азотсодержащей добавкой $(NH_2)_2CO$ (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 $(NH_2)_2CO$ 15 до 30 мас. %, что обусловлено эндотермическим характером его разложения.

3. Установлена прямая зависимость фазового и элементного состава продуктов азотирования железа от содержания $(NH_2)_2CO$ в исходной шихте. Установлено, что основной фазой продуктов азотирования железа является $\epsilon-Fe_3N_x$ с гексагональной плотноупакованной решеткой, при этом значение параметра «х» изменяется в диапазоне 0,88–1,23 в зависимости от содержания $(NH_2)_2CO$. Установлено, что в процессе азотирования железа суммарный выход нитридов железа составляет выше 80 мас. %. Показана возможность частичного замещения азота углеродом с образованием карбонитридной фазы $\epsilon-Fe_3N_{1-x}C_x$.

4. Показано, что продукты азотирования железа состоят из сферических частиц со структурой «ядро-оболочка», где поликристаллическое ядро ($\alpha-Fe$, $\gamma'-Fe_4N$) окружено нанокристаллической или аморфной оболочкой, структура которой определяется составом исходной

шихты. На основе комплекса экспериментальных данных предложена модель многостадийного механизма азотирования, включающая: 1) разложение $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; 2) газофазное азотирование аммиаком и одновременную полимеризацию промежуточных продуктов разложения $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 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 $\text{Fe}_x\text{N}-\text{Fe}_3\text{C}$.

5. Исследование термической стабильности показало, что продукты азотирования железа устойчивы на воздухе до $350\text{ }^\circ\text{C}$. При отжиге при $400\text{ }^\circ\text{C}$ происходит интенсивное окисление, сопровождающееся последовательной диссоциацией нитридов железа: $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x \rightarrow \gamma'\text{-Fe}_4\text{N} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ с последующим образованием оксидов железа (Fe_2O_3 и Fe_3O_4).

6. Установлено, что продукты азотирования железа обладают ферромагнитными свойствами с удельной намагниченностью насыщения $142\text{--}165$ эме/г и коэрцитивной силой до 125 Э.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Humbert, M. S. Economics of Electrowinning Iron from Ore for Green Steel Production / M. S. Humbert, G. A. Brooks, A. R. Duffy, C. Hargrave, M. A. Rhamdhani // *J. Sustain. Metall.* – 2024. – Vol. 10. – P. 1679–1701. DOI: 10.1007/s40831-024-00878-3
2. Jette, E. R. Precision Determination of Lattice Constants / E. R. Jette, F. Foote // *J. Chem. Phys.* – 1935. – Vol. 3. – No. 10. – P. 605–616. DOI: 10.1063/1.1749562
3. Гуляев, А. П. *Металловедение: учебник для вузов* / А. П. Гуляев. – 7-е изд., перераб. и доп. – Москва: Альянс, 2011. – 643 с.
4. Smetana, B. Phase transformation temperatures of pure iron and low alloyed steels in the low temperature region using DTA / B. Smetana, S. Zlá, J. Dobrovská, P. Kozelský // *Int. J. Mater. Res.* – 2010. – Vol. 101. – No. 3. – P. 398–404. DOI: 10.3139/146.110283
5. Murata, Y. Recrystallization behaviour of pure iron at Curie temperature / Y. Murata, M. Morinaga // *Scr. Mater.* – 2000. – Vol. 43. – No. 6. – P. 509–513. DOI: 10.1016/S1359-6462(00)00458-9
6. Danan, H. New Determinations of the Saturation Magnetization of Nickel and Iron / H. Danan, A. Herr, A. J. P. Meyer // *J. Appl. Phys.* – 1968. – Vol. 39. – No. 2. – P. 669–670. DOI: 10.1063/1.2163571
7. Alcántara, J. Marine Atmospheric Corrosion of Carbon Steel: A Review / J. Alcántara, Ddl. Fuente, B. Chico, J. Simancas, I. Díaz, M. Morcillo // *Materials.* – 2017. – Vol. 10. – No. 4. – Art. 406. DOI: 10.3390/ma10040406
8. Fradet, Q. Thermogravimetric and microstructural analysis of the low-temperature oxidation of iron powders / Q. Fradet, S. Fong, M. Kurnatowska, A. Soria-Verdugo, L. Choisez, U. Riedel // *Fuel.* – 2025. – Vol. 401. – Art. 135866. DOI: 10.1016/j.fuel.2025.135866
9. He, W. Isothermal Oxidation Kinetics of Iron Powders Under Vapor Atmosphere / W. He, J. Chen, Y. Deng, Z. Yan // *Metals.* – 2025. – Vol. 15. – No. 5. – Art. 553. DOI: 10.3390/met15050553

10. Montes, J. M. Medium-Frequency Electrical Resistance Sintering of Oxidized C.P. Iron Powder / J. M. Montes, F. G. Cuevas, F. Ternero, R. Astacio, E. S. Caballero, J. Cintas // *Metals*. – 2018. – Vol. 8. – No. 6. – Art. 426. DOI: 10.3390/met8060426
11. Tuček, J. Zeta-Fe₂O₃ – A New Stable Polymorph in Iron (III) Oxide Family / J. Tuček, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, R. Zbořil // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5. – Art. 15091. DOI: 10.1038/srep15091
12. Zbořil, R. Iron (III) Oxides from Thermal Processes: Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications / R. Zbořil, M. Mashlan, D. Petridis // *Chem. Mater.* – 2002. – Vol. 14. – No. 3. – P. 969–982. DOI: 10.1021/CM0111074
13. Wu, W. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies / W. Wu, Q. He, C. Jiang // *Nanoscale Res. Lett.* – 2008. – Vol. 3. – No. 11. – P. 397–415. DOI: 10.1007/s11671-008-9174-9
14. Berthon, J. Growth of Wüstite (Fe_{1-x}O) Crystals of Various Stoichiometries / J. Berthon, A. Revcolevschi, H. Morikawa, B. Touzelin // *J. Cryst. Growth*. – 1979. – Vol. 47. – No. 5–6. – P. 736–738. DOI: 10.1016/0022-0248(79)90020-4
15. Laurent, S. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications / S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R.N. Muller // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108. – No. 6. – P. 2064–2110. DOI: 10.1021/cr068445e
16. El Mendili, Y. Structural behavior of laser-irradiated γ -Fe₂O₃ nanocrystals dispersed in porous silica matrix: γ -Fe₂O₃ to α -Fe₂O₃ phase transition and formation of ε -Fe₂O₃ / Y. El Mendili, J.-F. Bardeau, N. Randrianantoandro, J.-M. Greneche, F. Grasset // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2016. – Vol. 17. – No. 1. – P. 597–609. DOI: 10.1080/14686996.2016.1222494
17. Bhadeshia, H. K. D. H. Cementite / H. K. D. H. Bhadeshia // *Int. Mater. Rev.* – 2020. – Vol. 65. – No. 1. – P. 1–27. DOI: 10.1080/09506608.2018.1560984

18. Fang, C. M. Structural, electronic, and magnetic properties of iron carbide Fe_7C_3 phases from first-principles theory / C. M. Fang, M. A. van Huis, H. W. Zandbergen // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 80. – No. 22. – Art. 224108. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.224108
19. Jin, Y. Fe_5C_2 nanoparticles: a reusable bactericidal material with photothermal effects under near-infrared irradiation / Y. Jin, J. Deng, J. Yu, C. Yang, M. Tong, Y. Hou // *J. Mater. Chem. B.* – 2015. – Vol. 3. – No. 19. – P. 3993–4000. DOI: 10.1039/c5tb00201j
20. Herrmann, I. K. Synthesis and Covalent Surface Functionalization of Nonoxidic Iron Core–Shell Nanomagnets / I. K. Herrmann, R.N. Grass, D. Mazunin, W. J. Stark // *Chem. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – No. 14. – P. 3275–3281. DOI: 10.1021/cm900785u
21. Zhao, X. Q. Oxidation characteristics and magnetic properties of iron carbide and iron ultrafine particles / X. Q. Zhao, Y. Liang, Z. Q. Hu, B. X. Liu // *J. Appl. Phys.* – 1996. – Vol. 80. – No. 10. – P. 5857–5860. DOI: 10.1063/1.363570
22. Ye, Z. Iron Carbides and Nitrides: Ancient Materials with Novel Prospects / Z. Ye, P. Zhang, X. Lei, X. Wang, N. Zhao, H. Yang // *Chem. Eur. J.* – 2018. – Vol. 24. – No. 36. – P. 8922–8940. DOI: 10.1002/chem.201706028
23. Narkiewicz, U. XRD, TEM and magnetic resonance studies of iron carbide nanoparticle agglomerates in a carbon matrix / U. Narkiewicz, N. Guskos, W. Arabczyk, J. Tyrek, T. Bodziony, W. Konicki, G. Gąsiorek, I. Kucharewicz, E. A. Anagnostakis // *Carbon.* – 2004. – Vol. 42. – No. 5–6. – P. 1127–1132. DOI: 10.1016/j.carbon.2003.12.069
24. Malina, O. A simple high-yield synthesis of high-purity Hägg carbide ($\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$) nanoparticles with extraordinary electrochemical properties / O. Malina, P. Jakubec, J. Kašlík, J. Tuček, R. Zbořil // *Nanoscale.* – 2017. – Vol. 9. – No. 29. – P. 10440–10446. DOI: 10.1039/c7nr02383a
25. Tajima, S. Synthesis and Magnetic Properties of Fe_7C_3 Particles with High Saturation Magnetization / S. Tajima, S.-i. Hirano // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1990. – Vol. 29. – No. 4. – P. 662–668. DOI: 10.1143/JJAP.29.662

26. Ghosh, B. Microstructure characterization of nanocrystalline Fe₃C synthesized by high-energy ball milling / B. Ghosh, S. K. Pradhan // *J. Alloys Compd.* – 2009. – Vol. 477. – No. 1–2. – P. 127–132. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.09.210

27. Arik, H. Production and characterization of in situ Fe–Fe₃C composite produced by mechanical alloying / H. Arik, M. Türkmen // *Mater. Des.* – 2007. – Vol. 28. – No. 1. – P. 140–146. DOI: 10.1016/j.matdes.2005.05.007

28. Wang, X. Facile synthesis and magnetic properties of Fe₃C/C nanoparticles via a sol–gel process / X. Wang, P. Zhang, J. Gao, X. Chen, H. Yang // *Dyes Pigments.* – 2015. – Vol. 112. – P. 305–310. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.07.021

29. Yang, C. Fe₅C₂ nanoparticles: a facile bromide-induced synthesis and as an active phase for Fischer–Tropsch synthesis / C. Yang, H. Zhao, Y. Hou, D. Ma // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134. – No. 38. – P. 15814–15821. DOI: 10.1021/JA305048P

30. Li, S. J. Characterization of cementite films prepared by electron-shower-assisted PVD method / S. J. Li, M. Ishihara, H. Yumoto, T. Aizawa, M. Shimotomai // *Thin Solid Films.* – 1998. – Vol. 316. – No. 1–2. – P. 100–104. DOI: 10.1016/S0040-6090(98)00397-6

31. Huo, C. -F. Insight into CH₄ Formation in Iron-Catalyzed Fischer–Tropsch Synthesis / C. -F. Huo, Y. -W. Li, J. Wang, H. Jiao // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – No. 41. – P. 14713–14721. DOI: 10.1021/JA9021864

32. de Smit, E. The renaissance of iron-based Fischer–Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour / E. de Smit, B. M. Weckhuysen // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – Vol. 37. – No. 12. – P. 2758–2781. DOI: 10.1039/b805427d

33. Wriedt, H. A. The Fe–N (Iron–Nitrogen) System / H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, R. H. Nafziger // *Bull. Alloy Phase Diagr.* – 1987. – Vol. 8. – No. 4. – P. 355–377. DOI: 10.1007/BF02869273

34. Mittemeijer, E. J. Thermodynamics, kinetics and process control of nitriding / E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers // *Surf. Eng.* – 1997. – Vol. 13. – No. 6. – P. 483–497. DOI: 10.1179/sur.1997.13.6.483
35. Kardonina, N. I. Transformations in the Fe–N system / N. I. Kardonina, A. S. Yurovskikh, A. S. Kolpakov // *Met. Sci. Heat Treat.* – 2011. – Vol. 52. – No. 9–10. – P. 457–467. DOI: 10.1007/s11041-010-9301-y
36. van Voorthuysen, E. H. D. M. Low-temperature extension of the Lehrer diagram and the iron-nitrogen phase diagram / E. H. D. M. van Voorthuysen, D. O. Boerma, N. C. Chechenin // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2002. – Vol. 33. – No. 8. – P. 2593–2598. DOI: 10.1007/s11661-002-0380-2
37. Лахтин, Ю. М. Химико-термическая обработка металлов: Учеб. пособие для вузов по спец. "Металловедение, оборуд. и технология терм. обраб. металлов" / Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзамасов. – Москва: Металлургия, 1985. – 256 с.
38. Epstein, S. Observations on the iron-nitrogen system / S. Epstein, H. C. Cross, E. C. Groesbeck, I. J. Wymore // *J. Research (U.S. Nat. Bur. Stand.)*. – 1929. – Vol. 3. – P. 1005–1027. DOI: 10.6028/jres.003.052
39. Lehrer, E. Über das Eisen-Wasserstoff-Ammoniak-Gleichgewicht / E. Lehrer // *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* – 1930. – Vol. 36. – No. 6. – P. 383–392. DOI: 10.1002/bbpc.19300360606
40. Brunauer, S. Equilibria in the Iron–Nitrogen System / S. Brunauer, M. E. Jefferson, P. H. Emmett, S. B. Hendricks // *J. Am. Chem. Soc.* – 1931. – Vol. 53. – No. 5. – P. 1778–1786. DOI: 10.1021/ja01356a020
41. Bhattacharyya, S. Iron Nitride Family at Reduced Dimensions: A Review of Their Synthesis Protocols and Structural and Magnetic Properties / S. Bhattacharyya // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – No. 4. – P. 1601–1622. DOI: 10.1021/jp510606z
42. Jack, K. H. The iron-nitrogen system: the preparation and the crystal structures of nitrogen-austenite(γ) and nitrogen-martensite(α') / K. H. Jack // *Proc.*

R. Soc. Lond. A. – 1951. – Vol. 208. – No. 1093. – P. 200–215. DOI: 10.1098/rspa.1951.0154

43. Jack, K. H. The occurrence and the crystal structure of α'' -iron nitride; a new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen-martensite / K. H. Jack // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1951. – Vol. 208. – No. 1093. – P. 216–224. DOI: 10.1098/rspa.1951.0155

44. Jack, K. H. The Iron–Nitrogen System: The Crystal Structures of ϵ -Phase Iron Nitrides / K. H. Jack // Acta Crystallogr. – 1952. – Vol. 5. – No. 4. – P. 404–411. DOI: 10.1107/S0365110X52001258

45. Frisk, K. A new assessment of the Fe–N phase diagram / K. Frisk // CALPHAD. – 1987. – Vol. 11. – No. 2. – P. 127–134. DOI: 10.1016/0364-5916(87)90004-6

46. Du, H. A. Reevaluation of the Fe–N and Fe–C–N Systems / H. A. Du // J. Phase Equilib. – 1993. – Vol. 14. – No. 6. – P. 682–693. DOI: 10.1007/BF02667880

47. Göhring, H. Thermodynamics of the Fe–N and Fe–N–C Systems: The Fe–N and Fe–N–C Phase Diagrams Revisited / H. Göhring, O. Fabrichnaya, A. Leineweber, E. J. Mittemeijer // Metall. Mater. Trans. A. – 2016. – Vol. 47. – No. 12. – P. 6173–6186. DOI: 10.1007/s11661-016-3731-0

48. Wetzal, M. H. Thermodynamic description of high-pressure phase equilibria in the Fe–N system / M. H. Wetzal, M. J. Kriegel, C. Schimpf, A. Leineweber // J. Alloys Compd. – 2022. – Vol. 914. – Art. 165304. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.165304

49. You, Z. Critical Evaluation and Optimization of the Fe–N, Mn–N and Fe–Mn–N Systems / Z. You, M. K. Paek, I. H. Jung // J. Phase Equilib. Diffus. – 2018. – Vol. 39. – No. 5. – P. 650–677. DOI: 10.1007/s11669-018-0666-8

50. Leineweber, A. Crystal structures of Fe₄C vs. Fe₄N analysed by DFT calculations: Fcc-based interstitial superstructures explored / A. Leineweber, T. Hickel, B. Azimi-Manavi, S. B. Maisel // Acta Mater. – 2017. – Vol. 140. – P. 433–442. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.08.059

51. Hillert, M. A thermodynamic analysis of the iron-nitrogen system / M. Hillert, M. Jarl // Metall. Trans. A. – 1975. – Vol. 6. – P. 553–559. DOI: 10.1007/BF02658414

52. Wołowiec-Korecka, E. The Stability of the Layer Nitrided in Low-Pressure Nitriding Process / E. Wołowiec-Korecka, J. Michalski, B. Januszewicz // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – No. 2. – Art. 257. DOI: 10.3390/coatings13020257

53. Frączek, T. Phase Transformations of Iron Nitrides during Annealing in Nitrogen and Hydrogen Atmosphere / T. Frączek, J. Michalski, A. Dudek, M. Kowalewska-Groszkowska, J. Owczarek // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – No. 11. – Art. 1882. DOI: 10.3390/coatings13111882

54. Sugita, Y. Magnetic and Mössbauer studies of single-crystal Fe₁₆N₂ and Fe-N martensite films epitaxially grown by molecular beam epitaxy / Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, M. Igarashi, R. Imura, T. Kambe // J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 76. – No. 10. – P. 6637–6642. DOI: 10.1063/1.358157

55. Stein, J. Solubility of nitrogen in ferrite; the Fe–N phase diagram / J. Stein, R. E. Schacherl, M. Jung, S. Meka, B. Rheingans, E. J. Mittemeijer // Int. J. Mater. Res. – 2013. – Vol. 104. – No. 11. – P. 1053–1065. DOI: 10.3139/146.110968

56. Das, J. Magnetic properties and structural implications for nanocrystalline Fe–Ti–N thin films / J. Das, S. S. Kalarickal, K. S. Kim, C. E. Patton // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – No. 9. – Art. 094435. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.094435

57. Narasimharaju, S. R. A comprehensive review on laser powder bed fusion of steels: Processing, microstructure, defects and control methods, mechanical properties, current challenges and future trends / S. R. Narasimharaju, W. Zeng, T. L. See, Z. Zhu, P. Scott, X. Jiang, S. Lou // J. Manuf. Process. – 2022. – Vol. 75. – P. 375–414. DOI: 10.1016/j.jmapro.2021.12.033

58. Murugesan, S. X-ray Diffraction Analysis of Creep-deformed Nitrogen-added 316LN Stainless Steels / S. Murugesan, R. Mythili, G. V. P. Reddy, V. Ganesan, R. Thirumurugesan, A. Dasgupta // Trans. Indian Inst. Met. – 2024. – Vol. 77. – No. 11. – P. 3537–3546. DOI: 10.1007/s12666-024-03405-w

59. Jack, K.H. The Iron–Nitrogen System: The Crystal Structures of the Iron Nitrides / K. H. Jack // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1948. – Vol. 195. – No. 1040. – P. 34–40. DOI: 10.1098/rspa.1948.0100
60. Wojciechowski, P. Iron Nitride Thin Films: Growth, Structure, and Properties / P. Wojciechowski, M. Lewandowski // Cryst. Growth Des. – 2022. – Vol. 22. – No. 7. – P. 4618–4639. DOI: 10.1021/acs.cgd.1c01528
61. Hägg, G. X-Ray Studies on the “Nitrides” of Iron / G. Hägg // Nature. – 1928. – Vol. 121. – P. 826–827. DOI: 10.1038/121826a0
62. Osawa, A. III. X-Ray Investigation of Iron and Nitrogen Alloys / A. Osawa, S. Iwaizumi // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. – 1929. – Vol. 69. – No. 1–6. – P. 26–34. DOI: 10.1524/zkri.1929.69.1.26
63. Liu, J. Magnetic properties of the Ising ferromagnetic iron nitride system / J. Liu, Q. Zhang, H. Yu, F. Sun // J. Magn. Magn. Mater. – 2005. – Vol. 288. – P. 48–53. DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.08.016
64. Arabczyk, W. Study of Phase Transformation Processes Occurring in the Nanocrystalline Iron/Ammonia/Hydrogen System by the Magnetic Permeability Measurement Method / W. Arabczyk, R. Pelka, I. Kocemba, A. Brzoza-Kos, A. Wyszowski, Z. Lendzion-Bieluń // J. Phys. Chem. C. – 2022. – Vol. 126. – No. 17. – P. 7704–7710. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c00807
65. Atiq, S. Epitaxial Growth and Magnetic Characterization of γ' -Fe₄N Thin Films / S. Atiq, S. A. Siddiqi, H. S. Ko, S. Riaz, S. C. Shin // IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG). – 2015. DOI: 10.1109/INTMAG.2015.7157711
66. Yamaguchi, T. Synthesis and Characteristics of Fe₄N Powders and Thin Films / T. Yamaguchi, M. Sakita, M. Nakamura, T. Kobira // J. Magn. Magn. Mater. – 2000. – Vol. 215–216. – P. 529–531. DOI: 10.1016/S0304-8853(00)00210-9
67. Meinert, M. Exchange Interactions and Curie Temperatures of the Tetrametal Nitrides Cr₄N, Mn₄N, Fe₄N, Co₄N, and Ni₄N / M. Meinert // J. Phys. Condens. Matter. – 2016. – Vol. 28. – No. 5. – Art. 056006. DOI: 10.1088/0953-8984/28/5/056006

68. Leineweber, A. Theoretical Analysis of Occupational Ordering in Hexagonal Interstitial Compounds: Carbides, Nitrides and Oxides with “ ϵ -Type” Superstructures / A. Leineweber, H. Jacobs // *J. Alloys Compd.* – 2000. – Vol. 308. No. 1–2. – P. 178–188. DOI: 10.1016/S0925-8388(00)00814-8

69. Leineweber, A. Nitrogen ordering and ferromagnetic properties of ϵ - $\text{Fe}_3\text{N}_{1+x}$ ($0.10 \leq x \leq 0.39$) and ϵ - $\text{Fe}_3(\text{N}_{0.80}\text{C}_{0.20})_{1.38}$ / A. Leineweber, H. Jacobs, F. Hüning, H. Lueken, W. Kockelmann // *J. Alloys Compd.* – 2001. – Vol. 316. – No. 1–2. – P. 21–38. DOI: 10.1016/S0925-8388(00)01435-3

70. Liapina, T. The Lattice Parameters of ϵ -Iron Nitrides: Lattice Strains due to a Varying Degree of Nitrogen Ordering / T. Liapina, A. Leineweber, E. J. Mittemeijer, W. Kockelmann // *Acta Mater.* – 2004. – Vol. 52. – No. 1. – P. 173–180. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.09.003

71. Kurian, S. Low Temperature and in-Field Mössbauer Spectroscopic Studies of ϵ - Fe_3N Particles Synthesized from Iron–Citrate Complex / S. Kurian, N. S. Gajbhiye // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 493. – No. 4–6. – P. 299–303. DOI: 10.1016/j.cplett.2010.05.044

72. Landgraf, P. Evolution of Microstructure and Hardness of the Nitrided Zone during Plasma Nitriding of High-Alloy Tool Steel / P. Landgraf, T. Bergelt, L.-M. Rymer, C. Kipp, T. Grund, G. Bräuer, T. Lampke // *Metals.* – 2022. – Vol. 12. – No. 5. – Art. 866. DOI: 10.3390/met12050866

73. Fontes, M. A. Characterization of Plasma Nitrided Layers Produced on Sintered Iron / M. A. Fontes, R. G. Pereira, F. A. P. Fernandes, L. C. Casteletti, P. A. P. Nascente // *J. Mater. Res. Technol.* – 2014. – Vol. 3. – No. 3. – P. 210–216. DOI: 10.1016/j.jmrt.2014.04.003

74. Kim, S. The Effect of the Transformation of ϵ - Fe_{2-3}N into γ' - Fe_4N Phase on the Fatigue Strength of Gas-Nitrided Pure Iron / S. Kim, S. Yoon, J.-H. Kim, S. Park // *Metals* – 2020. – Vol. 10. – No. 6. – Art. 823. DOI: 10.3390/met10060823

75. Takahashi, N. Preparation of FeN Thin Films by Chemical Vapor Deposition Using a Chloride Source / N. Takahashi, Y. Toda, T. Nakamura // *Mater.*

Lett. – 2000. – Vol. 42. – No. 6. – P. 380–382. DOI: 10.1016/S0167-577X(99)00214-1

76. Zieschang, A. -M. Nanoscale Iron Nitride, ϵ -Fe₃N: Preparation from Liquid Ammonia and Magnetic Properties / A. -M. Zieschang, J. D. Bocarsly, M. Dürrschnabel, L. Molina-Luna, H. -J. Kleebe, R. Seshadri, B. Albert // Chem. Mater. – 2017. – Vol. 29. – No. 2. – P. 621–628. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04088

77. Suzuki, K. Crystal Structure and Magnetic Properties of the Compound FeN / K. Suzuki, H. Morita, T. Kaneko, H. Yoshida, H. Fujimori // J. Alloys Compd. – 1993. – Vol. 201. – No. 1–2. – P. 11–16. DOI: 10.1016/0925-8388(93)90854-G

78. Kong, Y. Electronic Structure and Magnetism of Equiatomic FeN / Y. Kong // J. Phys.: Condens. Matter – 2000. – Vol. 12. – No. 18. – P. 4161–4173. DOI: 10.1088/0953-8984/12/18/302

79. Chen, J. -S. Phase Stability, Magnetism, Elastic Properties and Hardness of Binary Iron Nitrides from First Principles / J. -S. Chen, C. Yu, H. Lu // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 625. – P. 224–230. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.11.130

80. Eck, B. Theoretical Calculations on the Structures, Electronic and Magnetic Properties of Binary 3d Transition Metal Nitrides / B. Eck, R. Dronskowski, M. Takahashi, S. Kikkawa // J. Mater. Chem. – 1999. – Vol. 9. – No. 7. – P. 1527–1537. DOI: 10.1039/a809935i

81. Gupta, M. In-situ Growth of Iron Mononitride Thin Films Studied Using X-ray Absorption Spectroscopy and Nuclear Resonant Scattering / M. Gupta, N. Pandey, V. R. Reddy, D. M. Phase, K. Schlage, H. -C. Wille, A. Gupta // Hyperfine Interact. – 2019. – Vol. 240. – Art. 99. DOI: 10.1007/s10751-019-1633-4

82. Kim, T. K. New Magnetic Material Having Ultrahigh Magnetic Moment / T. K. Kim, M. Takahashi // Appl. Phys. Lett. – 1972. – Vol. 20. – No. 12. – P. 492–494. DOI: 10.1063/1.1654030

83. Sugita, Y. Giant Magnetic Moment and Other Magnetic Properties of Epitaxially Grown Fe₁₆N₂ Single-Crystal Films / Y. Sugita, M. Komuro, A. Miyazaki // J. Appl. Phys. – 1991. – Vol. 70. – No. 10. – P. 5977–5982. DOI: 10.1063/1.350067

84. Wang, J. -P. Fabrication of Fe_{16}N_2 Films by Sputtering Process and Experimental Investigation of Origin of Giant Saturation Magnetization in Fe_{16}N_2 / J. -P. Wang, N. Ji, X. Liu, Y. Xu, C. Sanchez-Hanke, Y. Wu, F. M. F. de Groot, L. F. Allard, E. Lara-Curzio // *IEEE Trans. Magn.* – 2012. – Vol. 48. – No. 5. – P. 1710–1717. DOI: 10.1109/TMAG.2011.2170156
85. Ji, N. Theory of Giant Saturation Magnetization in $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$: Role of Partial Localization in Ferromagnetism of 3d Transition Metals / N. Ji, X. Liu, J. -P. Wang // *New J. Phys.* – 2010. – Vol. 12. – No. 6. – Art. 063032. DOI: 10.1088/1367-2630/12/6/063032
86. Ji, N. Perpendicular Magnetic Anisotropy and High Spin-Polarization Ratio in Epitaxial Fe–N Thin Films / N. Ji, M. S. Osofsky, V. Lauter, L. F. Allard, X. Li, K. L. Jensen, H. Ambaye, E. Lara-Curzio, J. -P Wang // *Phys. Rev. B* – 2011. – Vol. 84. – No. 24. – Art. 245310. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.245310
87. Ji, N. N Site Ordering Effect on Partially Ordered Fe_{16}N_2 / N. Ji, L. F. Allard, E. Lara-Curzio, J. -P. Wang // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 98. – No. 9. – Art. 092506. DOI: 10.1063/1.3560051
88. Ji, N. Strain-Induced Giant Magnetism in Epitaxial Fe_{16}N_2 Thin Film / N. Ji, X. Liu, J. -P. Wang // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 102. – No. 7. – Art. 072411. DOI: 10.1063/1.4792706
89. Wang, J. -P. Environment-friendly bulk Fe_{16}N_2 permanent magnet: Review and prospective / J. -P. Wang // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2020. – Vol. 497. – Art. 165962. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165962
90. Zhao, B. Optimizing $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ as a permanent magnet via alloying / B. Zhao, R. Xie, I. Dirba, L. Alff, O. Gutfleisch, H. Zhang // *Acta Mater.* – 2026. – Vol. 303. – Art. 121721. DOI: 10.1016/j.actamat.2025.121721
91. Widenmeyer, M. Structural and Magnetic Characterization of Single-phase Sponge-like Bulk $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ / M. Widenmeyer, L. Shlyk, A. Senyshyn, R. Mönig, R. Niewa // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2015. – Vol. 641. – No. 2. – P. 348–354. DOI: 10.1002/zaac.201500013

92. Woehrle, T. Multicomponent interstitial diffusion in and thermodynamic characteristics of the interstitial solid solution $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N,C})_{1+x}$: nitriding and nitrocarburizing of pure α -iron / T. Woehrle, A. Leineweber, E. J. Mittemeijer // Metall. Mater. Trans. A – 2013. – Vol. 44. – No. 6. – P. 2548–2562. DOI: 10.1007/s11661-013-1640-z

93. Naumann, F. Beitrag zum System Eisen–Stickstoff–Kohlenstoff / F. Naumann, H. Langenscheid // Arch. Eisenhüttenwes. – 1965. – Vol. 36. – No. 9. – P. 677–682. DOI: 10.1002/srin.196504139

94. Rounaghi, S. A. Synthesis, characterization and thermodynamic stability of nanostructured ϵ -Iron carbonitride powder prepared by a solid-state mechanochemical route / S. A. Rounaghi, D. E. P. Vanpoucke, E. Esmaeili, S. Scudino, J. Eckert // J. Alloys Compd. – 2019. – Vol. 778. – P. 327–336. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.007

95. Raghavan, V. C-Fe-N (carbon-iron-nitrogen) / V. Raghavan // J. Phase Equilib. – 1993. – Vol. 14. – No. 5. – P. 620–621. DOI: 10.1007/BF02669146

96. Göhring, H. The $\alpha+\epsilon$ Two-Phase Equilibrium in the Fe–N–C System: Experimental Investigations and Thermodynamic Calculations / H. Göhring, A. Leineweber, E. J. Mittemeijer // Metall. Mater. Trans. A – 2016. – Vol. 47. – No. 9. – P. 4411–4424. DOI: 10.1007/s11661-016-3605-5

97. Kooi, B. J. An Evaluation of the Fe–N Phase Diagram Considering Long-Range Order of N Atoms in $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ and $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ / B. J. Kooi, M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer // Metall. Mater. Trans. A – 1996. – Vol. 27. – No. 4. – P. 1063–1071. DOI: 10.1007/BF02649775

98. Chizhevskii, N. P. Iron and Nitrogen / N. P. Chizhevskii // Met. Sci. Heat Treat. – 1974. – Vol. 16. – No. 3. – P. 200–202. DOI: 10.1007/BF00663055

99. Somers, M. A. J. Thermodynamics, Kinetics and Microstructural Evolution during Nitrocarburising / M. A. J. Somers, H. Du // Prog. Heat Treat. Surf. Eng. / ed. by E. J. Mittemeijer, J. Grosch. – ASM Int. – 2000. – P. 1–10.

100. Arabczyk, W. Kinetics of Nanocrystalline Iron Nitriding / W. Arabczyk, J. Zamłyński, D. Moszyński // *Pol. J. Chem. Technol.* – 2010. – Vol. 12. – No. 1. – P. 38–43. DOI: 10.2478/v10026-010-0008-z
101. Tessier, F. Energetics of Binary Iron Nitrides / F. Tessier, A. Navrotsky, R. Niewa, A. Leineweber, H. Jacobs, S. Kikkawa, M. Takahashi, F. Kanamaru, F. J. DiSalvo // *Solid State Sci.* – 2000. – Vol. 2. – No. 4. – P. 457–462. DOI: 10.1016/S1293-2558(00)00151-5
102. Petrova, L. G. Control of Phase Composition of Nitrided Layers in Multicomponent Alloys / L. G. Petrova // *Met. Sci. Heat Treat.* – 2002. – Vol. 44. – No. 3–4. – P. 148–153. DOI: 10.1023/A:1019634523844
103. Wang, L. In Situ FT-IR Studies on Catalytic Nature of Iron Nitride: Identification of the N Active Site / L. Wang, Q. Xin, Y. Zhao, G. Zhang, J. Dong, W. Gong, H. Guo // *ChemCatChem.* – 2012. – Vol. 4. – No. 5. – P. 624–627. DOI: 10.1002/cctc.201100311
104. Yang, Z. FeN particles confined inside CNT for light olefin synthesis from syngas: Effects of Mn and K additives / Z. Yang, X. Pan, J. Wang, X. Bao // *Catal. Today.* – 2012. – Vol. 186. – No. 1. – P. 121–127. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.11.034
105. Yasavol, N. The effect of duplex plasma nitriding-oxidizing treatment on the corrosion resistance of AISI 4130 steel / N. Yasavol, F. Mahboubi // *Mater. Des.* – 2012. – Vol. 38. – P. 59–63. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.01.047
106. Pavanati, H. C. Dry sliding of plasma-sintered iron—The influence of nitriding on wear resistance / H. C. Pavanati, G. Straffelini, A. M. Maliska, A. N. Klein // *Wear.* – 2008. – Vol. 265. – No. 3–4. – P. 301–310. DOI: 10.1016/j.wear.2007.10.014
107. Namiki, Y. Magnetic Nanostructures for Biomedical Applications: An Iron Nitride Crystal/Cationic Lipid Nanocomposite for Enhanced Magnetically Guided RNA Interference in Cancer Cells / Y. Namiki, S. Matsunuma, T. Inoue, S. Koido, A. Tsubota, Y. Kuse, N. Tada // *Nanocrystal.* – Rijeka: InTech. – 2011. DOI: 10.5772/16424

108. Ablets, Y. Gram-Scale Synthesis of Fe₃N Nanoparticles via a One-Pot Thermal Decomposition Route: Implications for Magnetic Fluid Hyperthermia Applications / Y. Ablets, L. Kubíčková, A. Chanda, I. Orue, D. Koch, S. -M. Kim, B. Zhao, S. Najma, S. Forg, E. Adabifiroozjaei, L. Molina-Luna, H. Kang, J. P. Hofmann, H. Zhang, T. Kmječ, J. Á. García, F. Plazaola, R. von Klitzing, W. Donner, H. Srikanth, O. Gutfleisch, I. Dirba // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2025. – Vol. 8. – No. 40. – P. 19232–19244. DOI: 10.1021/acsanm.5c03148
109. Jami, J. Data-driven high-throughput search for the accelerated discovery of rare-earth-free permanent magnets / J. Jami, N. Bhagat, A. Bhattacharya // *Phys. Rev. Mater.* – 2025. – Vol. 9. – No. 10. – Art. 104401. DOI: 10.1103/tppf-n3kb
110. Gong, L. Nitridated Iron-Based (Nano)Materials for Environmental Remediation: Synthesis, Characterization, and Performance / L. Gong, J. Chen, F. He, M. Brumovský, J. Filip, P. G. Tratnyek // *Environ. Sci. Technol.* – 2025. – Vol. 59. – No. 46. – P. 24634–24649. DOI: 10.1021/acs.est.5c10601
111. Monson, T. C. Synthesis and Behavior of Bulk Iron Nitride Soft Magnets via High-Pressure Spark Plasma Sintering / T. C. Monson, B. Zheng, R. E. Delaney, C. J. Pearce, Y. Zhou, S. Atcitty, E. Lavernia // *J. Mater. Res.* – 2022. – Vol. 37. – No. 1. – P. 380–389. DOI: 10.1557/s43578-021-00379-z
112. Cui, J. Current Progress and Future Challenges in Rare-Earth-Free Permanent Magnets / J. Cui, M. J. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Hadjipanayis, B. Balasubramanian, D. J. Sellmyer // *Acta Mater.* – 2018. – Vol. 158. – P. 118–137. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.07.049
113. Kikkawa, S. Magnetic Iron Nitrides Inspired by Historic Research on α'' -Fe₁₆N₂ / S. Kikkawa, Y. Masubuchi // *Prog. Solid State Chem.* – 2018. – Vol. 51. – P. 19–26. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2017.06.001
114. Huang, W. Preparation and Properties of ϵ -Fe₃N-Based Magnetic Fluid / W. Huang, X. Wang // *Nanoscale Res. Lett.* – 2008. – Vol. 3. – No. 7. – P. 260–264. DOI: 10.1007/s11671-008-9148-y

115. Zheng, M. Catalytic Decomposition of Hydrazine on Iron Nitride Catalysts / M. Zheng, X. Chen, R. Cheng, N. Li, J. Sun, X. Wang, T. Zhang // *Catal. Commun.* – 2006. – Vol. 7. – No. 3. – P. 187–191. DOI: 10.1016/j.catcom.2005.10.009
116. Zhang, P. Magnetic and Hydrazine-Decomposition Catalytic Properties of ϵ -Fe₃N Synthesized from a Novel Precursor / P. Zhang, X. Wang, W. Wang, X. Lei, H. Yang // *J. Mater. Chem. A* – 2015. – Vol. 3. – No. 12. – P. 6464–6469. DOI: 10.1039/C4TA06810F
117. Dhanasekaran, P. Visible-Light-Induced Photosplitting of Water over γ' -Fe₄N and γ' -Fe₄N/ α -Fe₂O₃ Nanocatalysts / P. Dhanasekaran, K. Muthu, S. Rajendran, A. Gedanken // *J. Phys. Chem. C* – 2012. – Vol. 116. – No. 24. – P. 13115–13124. DOI: 10.1021/jp303255f
118. Batool, M. Recent Developments on Iron and Nickel-Based Transition Metal Nitrides for Overall Water Splitting: A Critical Review / M. Batool, A. Hameed, M. A. Nadeem // *Coord. Chem. Rev.* – 2023. – Vol. 480. – Art. 215029. DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215029
119. Li, H. Chemical Looping Synthesis of Amines from N₂ via Iron Nitride as a Mediator / H. Li, T. Wang, S. Wang, X. Li, Y. Huang, N. Yan // *Nat. Commun.* – 2025. – Vol. 16. – No. 1. – Art. 257. DOI: 10.1038/s41467-024-55511-4
120. Huang, H. Fe₃N Constrained inside Carbon Nanocages as an Anode for Li-Ion Batteries through Post-Synthesis Nitridation / H. Huang, S. Gao, A.-M. Wu, K. Cheng, X.-N. Li, X.-X. Gao, J.-J. Zhao, X.-L. Dong, G.-Z. Cao // *Nano Energy.* – 2017. – Vol. 31. – P. 74–83. DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.10.059
121. Sun, M. Highly Efficient and Sustainable Non-Precious-Metal Fe–N–C Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction / M. Sun, D. Davenport, H. Liu, J. Qu, M. Elimelech, J. Li // *J. Mater. Chem. A* – 2018. – Vol. 6. – No. 6. – P. 2527–2539. DOI: 10.1039/C7TA09187G
122. Wu, K. Irregularly Shaped Iron Nitride Nanoparticles as a Potential Candidate for Biomedical Applications: From Synthesis to Characterization / K. Wu,

J. Liu, R. Saha, B. Ma, D. Su, C. Peng, J. Li // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5. – No. 20. – P. 11756–11767. DOI: 10.1021/acsomega.0c01130

123. Chen, R. Friction, Wear, and Corrosion Behavior of Nitrocarburized HT250 Gray Cast Iron / R. Chen, H. Chen, C. Ye, F. Li, Y. Miao, Y. Zhao, X. Sun, Z. Zhao // Int. J. Electrochem. Sci. – 2024. – Vol. 19. – No. 6 – Art. 100582. DOI: 10.1016/j.ijoes.2024.100582

124. Chen, W. L. Phase Transformations in the Nitrocarburizing Surface of Carbon Steels Revisited by Microstructure and Property Characterizations / W. L. Chen, C. Wu, Z. Liu, S. Ni, E. J. Mittemeijer // Acta Mater. – 2013. – Vol. 61. – No. 11. – P. 3963–3972. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.02.058

125. Hoja, S. Carbonitriding of Forging Dies / S. Hoja, H. Klümper-Westkamp, M. Steinbacher // Metals. – 2021. – Vol. 11. – No. 10. – Art. 1651. DOI: 10.3390/met11101651

126. Somers, M. A. J. Model Description of Iron-Carbonitride Compound-Layer Formation during Gaseous and Salt-Bath Nitrocarburizing / M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer // Mater. Sci. Forum. – 1992. – Vol. 102–104. – P. 223–228. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.102-104.223

127. Luo, X. Preparation and Chemical Stability of Iron-Nitride-Coated Iron Microparticles / X. Luo, S. Liu // J. Magn. Magn. Mater. – 2007. – Vol. 308. – No. 1. – P. L1–L4. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.05.009

128. Ningthoujam, R. S. Magnetic Study of Single Domain ϵ -Fe₃N Nanoparticles Synthesized by Precursor Technique / R. S. Ningthoujam, N. S. Gajbhiye // Mater. Res. Bull. – 2008. – Vol. 43. – No. 5. – P. 1079–1085. DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.06.011

129. Zhao, N. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Fe₃N Nanoparticles / N. Zhao, W. Wang, X. Lei, Z. Ye, X. Chen, H. Ding, H. Yang // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. – 2017. – Vol. 28. – No. 20. – P. 15701–15707. DOI: 10.1007/s10854-017-7460-y

130. 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 // Перспективные материалы. – 2013. – № 7. – С. 61–66.

131. 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. Вишневецкая-Вайнерт, М. И. Алымов // Перспективные материалы. – 2015. – № 12. – С. 62–71.

132. Suryanarayana, C. Book Review: Mechanical Alloying and Milling / C. Suryanarayana // Adv. Mater. – 2005. – Vol. 17. – No. 23. – P. 2893–2894. DOI: 10.1002/adma.200590118

133. Chen, Y. Influence of Milling Temperature and Atmosphere on the Synthesis of Iron Nitrides by Ball Milling / Y. Chen, T. Halstead, J. S. Williams // Mater. Sci. Eng. A – 1996. – Vol. 206. – No. 1. – P. 24–29. DOI: 10.1016/0921-5093(95)09977-8

134. Chen, Y. High-temperature Phase Transformations of Iron–Anhydrous Ammonia System Realized by Ball Milling at Room Temperature / Y. Chen, J. S. Williams, G. M. Wang // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79. – No. 8. – P. 3956–3962. DOI: 10.1063/1.361822

135. 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. Mater. – 2021. – Vol. 539. – Art. 168329. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168329

136. Choi, J. Solvothermal Metal Azide Decomposition Routes to Nanocrystalline Metastable Nickel, Iron, and Manganese Nitrides / J. Choi, E. G. Gillan // Inorg. Chem. – 2009. – Vol. 48. – No. 10. – P. 4470–4477. DOI: 10.1021/ic900260u

137. Niewa, R. High-Pressure, High-Temperature Single-Crystal Growth, Ab Initio Electronic Structure Calculations, and Equation of State of ϵ -Fe₃N_{1+x} / R. Niewa, D. Rau, A. Wosylus, K. Meier, M. Hanfland, M. Wessel, R. Dronskowski,

D. A. Dzivenko, R. Riedel, U. Schwarz // Chem. Mater. – 2009. – Vol. 21. – No. 2. – P. 392–398. DOI: 10.1021/cm802721k

138. Niewa, R. High-Pressure High-Temperature Phase Transition of γ' -Fe₄N / R. Niewa, D. Rau, A. Wosylus, K. Meier, M. Wessel, M. Hanfland, R. Dronskowski, U. Schwarz // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 480. – No. 1. – P. 76–80. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.09.178

139. Schnepf, Z. One Pot Route to Sponge-Like Fe₃N Nanostructures / Z. Schnepf, M. Thomas, S. Glatzel, K. Schlichte, R. Palkovits, C. Giordano // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – No. 44. – P. 17760–17764. DOI: 10.1039/C1JM12842F

140. Yamada, M. Fabrication of Iron Nitride Coatings by Reactive RF Plasma Spraying / M. Yamada, Y. Kouzaki, T. Yasui, M. Fukumoto // Surf. Coat. Technol. – 2006. – Vol. 201. – No. 3–4. – P. 1745–1751. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.02.046

141. Мержанов, А. Г. Способ получения неорганических соединений / А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская – Авторское свидетельство СССР № 255221. – 1967 // Бюллетень изобретений. – 1975. – № 26. – С. 29.

142. Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская // Доклады АН СССР. – 1972. – № 2. – С. 366–369.

143. Мержанов, А. Г. Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов, А. С. Мукасян – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.

144. Grigoryan, H. E. Gasless Combustion in the Ti–Si–C System / H. E. Grigoryan, A. S. Rogachev, A. E. Sytshev // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. – 1997. – Vol. 6. – No. 1. – P. 29–39.

145. Григорян, А. Э. Горение титана с неметаллическими нитридами / А. Э. Григорян, А. С. Рогачев // ФГВ. – 2001. – Т. 37, № 2. – С. 51–56.

146. Вадченко, С. Г. Режимы горения сильно разбавленной системы Ti+2B / С. Г. Вадченко, И. А. Филимонов // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39, № 2. – С. 48–55.

147. Кобяков, В. П. Горение порошковой смеси Fe_2O_3 - TiO_2 -Al-C в режиме СВС и структура образующихся продуктов / В. П. Кобяков, В. Д. Зозуля, М. А. Сичинава, Н. В. Сачкова, А. Ф. Беликова, Д. Ю. Ковалев // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 60–66.

148. Левашов, Е. А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. – М: Издательство БИНОМ, 1999. – 176 с.

149. Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. – М: Машиностроение-1, 2007 – 567 с.

150. Зиятдинов, М. Х. Технология СВС композиционных ферросплавов часть I. Металлургический СВС процесс. Синтез нитридов феррованадия и феррохрома / М. Х. Зиятдинов, И. М. Шатохин, Л. И. Леонтьев // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61, № 5. – С. 339–347. DOI: 10.17073/0368-0797-2018-5-339-347

151. Шатохин, И. М. Перспективы получения легирующих материалов нового поколения методом СВС / И. М. Шатохин, М. Х. Зиятдинов, А. В. Кутищев, А. В. Бессмертных // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2005. – Т. 11. – № 3. – С. 16–23.

152. Манашев, И. Р. Технология производства азотированных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / И. Р. Манашев, Т. О. Гаврилова, И. М. Шатохин, М. Х. Зиятдинов // ТИТМП. – 2019. – Т. 31. – № 4. – С. 4–12.

153. Зиятдинов, М. Х. Из истории азотированных ферросплавов / М. Х. Зиятдинов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2020. – Т. 63. № 10. – С. 773-781. DOI: 10.17073/0368-0797-2020-10-773-781.

154. Ziatdinov, M. Kh. Thermally Coupled Combustion Synthesis of Composite Ferroalloys / Ziatdinov, M. Kh. // CIS Iron Steel Rev. – 2024. – Vol. 28. – P. 26–32. DOI: 10.17580/cisistr.2024.02.05

155. Yuxhvid, V. I. Centrifugal SHS-metallurgy of nitrogen steels / Yuxhvid, V. I., Ikornikov, D. M., Andreev, D. E., Sanin, V. N., Alymov, M. I., Sachkova, N. V., Semenova, V. N., Kovalev, I. D. // *Lett. Mater.* – 2018. – Vol. 8. – No. 4. – P. 499–503. DOI: 10.22226/2410-3535-2018-4-499-503

156. Алымов, М. И. Введение азота в состав легированной стали методом СВС-металлургии под давлением газа / М. И. Алымов, Д. Е. Андреев, Ю. С. Вдовин, П. А. Милосердов, В. А. Горшков, В. И. Юхвид, М. Ю. Ширяева // *Металлы.* – 2020. – № 5. – С. 107–111.

157. Амосов, А. П. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов / А. П. Амосов, Г. В. Бичуров. – Москва: Машиностроение-1, 2007. – 528 с.

158. Mukasyan, A. S. Nanoscale Metastable ϵ -Fe₃N 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. – Vol. 58. – No. 9. – P. 5583–5592. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03553

159. Мержанов, А.Г. Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А.Г. Мержанов // *ДАН.* 2010. –Т. 434. – № 4. С. 489–492.

160. Линде, А. В. Экспериментальная диагностика термически сопряженных процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в слоевой системе Fe₂ O₃ + 2Al/Ti + Al / А. В. Линде, И. А. Студеникин, А. А. Кондаков, В. В. Грачев // *Горение и взрыв.* – 2019. – Т. 12. – № 1. – С. 108–115. DOI: 10.30826/CE19120113

161. Чухломина, Л. Н. Химически и термически сопряженный синтез композиций на основе нитрида кремния с использованием ферросилиция / Л. Н. Чухломина // *Стекло и керамика.* – 2009. – Т. 82, – № 8. – С. 21–25.

162. Petříček, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* – 2014. – Vol. 229. – No. 5. – P. 345–352. DOI: 10.1515/ZKRI-2014-1737

163. Криштал, М. М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М. М. Криштал. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.
164. Волченко, Е. И. Азотирование порошка железа в режиме СВС / Е. И. Волченко, Т. В. Баринаова, Г. Р. Нигматуллина, М. И. Алымов // *Металлы*. – 2024. – № 4. – С. 35–40. DOI: 10.31857/S0869573324043540
165. Алымов, М. И. Порошковые СВС материалы для электроники / М. И. Алымов, В. В. Закоржевский, Е. И. Волченко, Т. В. Баринаова, 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
166. 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 // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* – 2025. – Vol. 34. – No 2. – P. 89–94. DOI 10.3103/S1061386225700037
167. Химическая энциклопедия Т. 1. – Москва: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.
168. Баринаова, Т. В. Азотирование железа в условиях термического сопряжения процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: фазовый и элементный состав, магнитные свойства / Т. В. Баринаова, Е. И. Волченко, Ю. Г. Морозов, Г. Р. Нигматуллина, В. Н. Семенова, М. И. Алымов // *Доклады РАН. Физика, технические науки*. – 2025. – Т. 525. – С. 80–87. – DOI: 10.7868/S3034508125060093
169. Schaber, P. M. Thermal Decomposition (Pyrolysis) of Urea in an Open Reaction Vessel / P. M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer // *Thermochim. Acta* – 2004. – Vol. 424. – No. 1–2. – P. 131–142. DOI: 10.1016/j.tca.2004.05.018
170. Zhang, G. Polycondensation of Thiourea into Carbon Nitride Semiconductors as Visible Light Photocatalysts / G. Zhang, J. Zhang, M. Zhang, X. Wang // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – No. 16. – P. 8083–8091. DOI: 10.1039/C2JM00097K

171. Barinova, T. V. Regularities of Iron Nitriding via Chemical Oven Method / T. V. Barinova, E. I. Volchenko, I. E. Semenchuk, G. R. Nigmatullinaa, M. I. Alymov // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* – 2026. – Vol. 35. – No. 1. – P. 6–11. DOI: 10.3103/S1061386225700372

172. Tischer, S. Thermodynamics and reaction mechanism of urea decomposition / S. Tischer, M. Börnhorst, J. Amsler, G. Schoch, O. Deutschmann // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 21. – No. 30. – P. 16785–16797. DOI: 10.1039/C9CP01529A

173. Мартемьянов, Н. А. Влияние условий термического синтеза на структурные и оптические свойства $g\text{-C}_3\text{N}_4$ / Н. А. Мартемьянов, И. Н. Ильяшенко, И. Н. Байнов, Р. В. Камалов, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн. – Текст: электронный // *Физика. Технологии. Инновации: сборник статей VIII Международной молодежной научной конференции (Екатеринбург, 17–21 мая 2021 г.)*. – Екатеринбург: УрФУ, 2021. – С. 189–197.

174. König, R. The crystal structures of carbonyl iron powder – revised using in situ synchrotron XRPD / R. König, S. Müller, R. E. Dinnebier, B. Hinrichsen, P. Müller, A. Ribbens, J. Hwang, R. Liebscher, M. Etter, C. Pistidda // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* – 2017. – Vol. 232. – No. 12. – P. 835–842. DOI: 10.1515/zkri-2017-2067

175. Japka, J. E. Microstructure and Properties of Carbonyl Iron Powder / J. E. Japka // *JOM.* – 1988. – Vol. 40. – No. 8. – P. 18–21. DOI: 10.1007/BF03258115

176. Баринаова Т. В. Структура продуктов азотированного железа, полученных в условиях термического сопряжения процессов СВС / Т. В. Баринаова, 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

177. Chamorro-Posada, P. From urea to melamine cyanurate: Study of a class of thermal condensation routes for the preparation of graphitic carbon nitride / P. Chamorro-Posada, R. C. Dante, J. Vázquez-Cabo, D. G. Dante, P. Martín-Ramos,

Ó. Rubiños-López, F. M. Sánchez-Arévalo // *J. Solid State Chem.* – 2022. – Vol. 310. – Art. 123071. DOI: 10.1016/j.jssc.2022.123071

178. Yi, Y. Exploring the evolution patterns of melem from thermal synthesis of melamine to graphitic carbon nitride / Y. Yi, J. Wang, Y. Niu, Y. Yu, S. Wu, K. Ding // *RSC Adv.* – 2022. – Vol. 12. – P. 24311–24318. DOI: 10.1039/D2RA03337B

179. Somers, M. A. J. Phase transformations and nitrogen redistribution on oxidation of iron-nitride layers / M. A. J. Somers, B. J. Kooi, W. G. Sloof, E. J. Mittemeijer // *Mater. Sci. Forum* – 1994. – Vol. 154. – P. 87–98. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.154.87

180. Jutte, R. H. On the oxidation of α -Fe and ϵ -Fe₂N_{1-z}: I. Oxidation kinetics and microstructural evolution of the oxide and nitride layers / R. H. Jutte, B. J. Kooi, M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer // *Oxid. Met.* – 1997. – Vol. 48. – No 1–2. – P. 87–109. DOI: 10.1007/BF01675263

181. Marciuš, M. Formation of Iron Oxides by Surface Oxidation of Iron Plate / M. Marciuš, M. Ristić, M. Ivanda, S. Musić // *Croat. Chem. Acta* – 2012. – Vol. 85. – No. 1. – P. 117–124. DOI: 10.5562/cca1943

182. Kuhn, C. Iron as recyclable metal fuel: Unraveling oxidation behavior and cyclization effects through thermogravimetric analysis, wide-angle X-ray scattering and Mössbauer spectroscopy / C. Kuhn, A. Knapp, M. P. Deutschmann, J. Spielmann, S. Tischer, U. I. Kramm, H. Nirschl, O. Deutschmann // *ChemSusChem* – 2024. – Vol. 17. – No. 15. – Art. e202400351. DOI: 10.1002/cssc.202400351

183. Leineweber, A. ϵ -Fe₃N: magnetic structure, magnetization and temperature dependent disorder of nitrogen / A. Leineweber, H. Jacobs, F. Hüning, H. Lueken, H. Schilder, W. Kockelmann // *J. Alloys Compd.* – 1999. – Vol. 288. – No. 1–2. – P. 79–87. DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00150-4

184. Zhao, X. Q. The oxidation behavior and magnetic properties of iron carbonitride ultrafine particles / X. Q. Zhao, Y. Liang, Z. Q. Hu, B. X. Liu // *J. Mater. Res.* – 1996. – Vol. 11. – No. 11. – P. 2689–2692. DOI: 10.1557/JMR.1996.0339

ПРИЛОЖЕНИЕ А


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН)

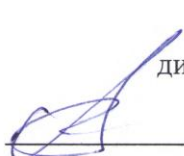



УТВЕРЖДАЮ
Директор ИСМАН
член-корр. РАН
М.И. Алымов
«10» ноября 2025 г.

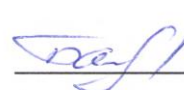
АЗОТИРОВАНИЕ ПОРОШКА ЖЕЛЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩИХ СОСТАВОВ

Ноу-хау
НХ 2-2025

Зав.лаб. УВП,
директор ИСМАН

М.И. Алымов

Науч.рук.,
директор ИСМАН

М.И. Алымов

М.Н.С.

Е.И. Волченко

В.Н.С., К.Х.Н.

Т.В. Барина

Черноголовка