

Низкотемпературный синтез микронных порошков нитридов системы Fe – N

Е. П. Ковалев, М. И. Алымов, А. Б. Анкудинов,
А. Г. Гнедовец, В. А. Зеленский

Реализована принципиальная возможность синтеза микронных коррозионностойких порошковых материалов на основе низших и высших нитридов Fe – N в виде объемной композиции и в виде системы «ядро – оболочка» при относительно невысоких температурах. Методами Оже-спектроскопии и количественного рентгенофазового анализа получена информация об элементном и химическом составе нитридов железа. При температурах в диапазоне 300 – 350 °C в объемах микрокристаллов идентифицированы Fe₃N- и Fe₄N-фазы в виде композиций с непрореагировавшим α-Fe без посторонних примесей. Наибольшую массовую концентрацию фазы Fe₄N наблюдали при температуре 350 °C и времени азотирования 60 мин (α-Fe — 14,70 %, Fe₃N — 24,50 %, Fe₄N — 60,80 %). При температуре синтеза 165 °C и времени 420 мин были получены микрочастицы карбонильного железа с пористым нанопокрывтием толщиной ~10 – 15 нм. Это нанопокрывтие в первом приближении соответствует соединению ~Fe_{15,7}N₂.

Ключевые слова: синтез, нитриды железа, система Fe – N, наночастицы, нанопокрывтие, порошковые материалы, коррозионная стойкость, намагниченность насыщения, карбонильное железо, количественный рентгенофазовый анализ, Оже-спектроскопия.

The practical possibility of the synthesis of corrosion-resistant powder materials based on the lower and higher nitrides of Fe – N system in the form of bulk composition and the form of the «core-shell» was implemented at relatively low temperatures. Information on the elemental and chemical composition of the iron nitrides was obtained by Auger electron spectroscopy and X-ray quantitative analysis. Fe₃N and Fe₄N phases were identified in the volume of microcrystals in the form of compositions with unreacted α-Fe without impurities in the temperature range 300 – 350 °C. Most mass concentration of Fe₄N phase was observed at 350 °C and nitriding time of 60 minutes (α-Fe — 14,70%, Fe₃N — 24,50 %, Fe₄N — 60,80 %). Porous nanocoating were synthesized on surface of microparticles of the carbonyl iron at 165 °C and time of 420 minutes. This coating has a thickness of about 10 – 15 nm, and in line with a chemical compound ~ Fe_{15,7}N₂.

Key words: synthesis, iron nitrides, Fe-N system, nanoparticles, nanocoating, powder materials, corrosion resistance, saturation magnetization, carbonyl iron, quantitative X-ray diffraction, Auger spectroscopy.

Введение

Высокоэффективные магнитно-мягкие материалы с большой магнитной индукцией играют значительную роль в перспективных разработках современных конструкций радиоэлектронных устройств, машин, механизмов, а также технологических процессов. Применение материалов с более высокими магнитными показателями, по сравнению с существующими, может обеспечить улучшение эксплуатационных характеристик изделий: более эффективное поглощение электромагнитной энергии; уменьшение отражающих поверхностей наземных и морских

объектов; противолокационной маскировки летательных аппаратов; увеличение безопасности испытательных камер для исследований антенных и СВЧ- устройств. Вполне возможно использование этих порошковых материалов в качестве новых типов лекарственных форм при реализации технологий адресной доставки лекарств к определенным тканям и клеткам (ядро частиц — ферромагнитная фаза, оболочка — коррозионностойкая фаза).

В последнее время значительное внимание уделяется нитридам железа в качестве эффективных магнитных материалов из-за их уникальных свойств — высокой намагниченности насыщения и корро-

зионной стойкости [1, 2]. В состав этих соединений, которые являются относительно недорогими в производстве и экологически чистыми, не входят редкоземельные элементы. У них есть огромный потенциал для замены магнитных материалов на основе редких металлов, таких как Fe – Pt и Nd – Fe – В. Нитриды железа классифицируются как промежуточные соединения, их кристаллические структуры и магнитные свойства зависят от содержания азота. Типичные нитриды железа: α' -Fe₁₆N₂ (ОЦК); γ' -Fe₄N (ГЦК) и ϵ' -Fe₃N (ГПУ), являются ферромагнетиками при комнатной температуре. α' -Fe₁₆N₂ при этой температуре находится в метастабильном состоянии [1].

На протяжении более семидесяти лет предпринимались попытки специалистов исследовать композиционные сплавы системы Fe – N и синтезировать Fe₁₆N₂ в виде тонких пленок и порошков. Е. Lehrer первым сообщил о магнитных свойствах Fe – N композиций [3]. В 1950 году К. Jack впервые идентифицировал Fe₁₆N₂ в виде осадков нитридов в мартенситной матрице при быстром охлаждении аустенита в жидком азоте [4]. Несмотря на попытки исследователей усовершенствовать этот метод, так и не удавалось получить Fe₁₆N₂ в виде чистой фазы — всегда присутствовали вторичные фазы, такие как α -FeN, γ -FeN и другие [5].

Тем не менее, в [6, 7] приведены результаты исследования магнитных свойств нанопорошков Fe₁₆N₂, полученных методом водородного восстановления α -Fe₂O₃ с последующим синтезом в газовой среде NH₃ + N₂. Наиболее эффективными для этого технологического процесса оказались нанопорошки α -Fe₂O₃ с размером частиц порядка 60 нм. Конечный продукт представлял собой смесь наночастиц Fe₁₆N₂ и α -Fe с гигантской намагниченностью насыщения. Современные теории предсказывают существование предела намагниченности у магнитных материалов. Еще в 1972 году исследователи объявляли, что Fe₁₆N₂ обладает мощными магнитными свойствами. В 1990-е годы сотрудники компании Hitachi сообщили об экспериментах, которые подтверждали эти свойства, но до настоящего времени практически никому не удавалось экспериментально подтвердить их выводы. Специалисты университета Миннесоты считают, что намагниченность состава Fe₁₆N₂ на 18 % превышает намагниченность самых сильных магнетиков [8, 9]. Если удастся наладить массовое производство таких материалов, то современные электронные системы, в том числе компьютеры, будут более мощными и компактными. Некоторые обнадеживающие результаты перспективных способов синтеза нитридов железа (Fe₁₆N₂) и исследований их магнитных характеристик в последние годы приведены в [10 – 14].

Цель данной работы — исследование принципиальной возможности получения микронных коррозионноустойчивых порошковых материалов на основе низших и высших нитридов системы Fe – N в виде объемной композиции и в виде системы “ядро – оболочка” при относительно невысоких температурах, порядка 165 – 350 °С. В дальнейшем такие порошковые материалы, после идентификации их магнитных характеристик, могут быть использованы в качестве наполнителей в синтетических покрытиях или объемных материалах [15, 16] в радиоэлектронных, аэрокосмических, медицинских и других технологиях.

Методика эксперимента

Синтез (азотирование карбонильного железа) микронных порошков нитридов железа проводили на установке, схема которой приведена на рис. 1. В качестве исходного порошкового материала для получения нитридов системы Fe – N использовали карбонильное железо марки ВС сферической формы с размером частиц 3 – 8 мкм с содержанием α -Fe не менее 99,5 масс. %. Порошки карбонильного железа засыпали слоем толщиной до ~5 – 10 мм в кварцевую лодочку, которую помещали в реактор и предварительно очищали поверхностные слои кристаллитов исходного материала в потоке водорода при температуре 300 °С в течение 60 минут.

Синтез проводили при температурах 300 – 350 °С (время — 60 и 300 мин) и 165 °С (время — 300 и 420 мин) в контролируемом потоке аммиака и смеси аммиака с азотом (расход ~0,3 – 0,5 л/мин), затем печь реактора с образцами охлаждали до комнатной температуры. Конечный продукт пассивировался за короткий промежуток времени при температуре ~50 °С, поток аммиака останавливали, а поток азота увеличивали до 1,0 л/мин. После охлаждения печи до комнатной температуры порошок удаляли из реактора и подвергали анализу. В виду предполагаемой метастабильности системы Fe – N, синтезируемой при температуре 165 °С, анализ образцов проводили не позднее 24 ч с момента их получения.

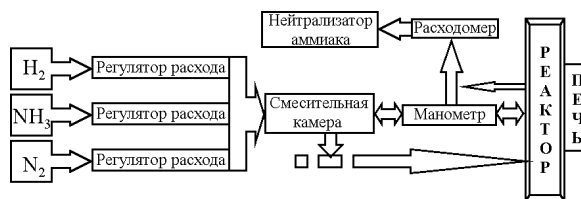


Рис. 1. Схема установки для синтеза порошков нитридов железа.

Для исследования поверхностных и приповерхностных слоев использовали установку электронного спектрометра AUGER NANOPROBE PHI-680 фирмы "PHYSICAL ELECTRONICS". Основным предназначением установки является определение элементного состава твердофазных материалов методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), основанного на анализе энергетического распределения Оже-электронов, эмитированных с поверхности вещества в вакууме при его возбуждении электронным пучком. Ионная пушка с дифференциальной откачкой, встроенная в камеру анализатора, позволяет очищать поверхности образцов от адсорбированных на воздухе примесей, а также осуществлять ионное травление образцов на глубину до 1 мкм. Использование ионного травления иногда приводит к эффектам, искажающим количественный элементный анализ. Тем не менее, в этом случае остается возможность проведения сравнительного полуколичественного элементного анализа поверхности образцов, синтезированных в различных экспериментальных условиях. Для исследования соотношений кристаллических фаз в объеме материала применяли количественный рентгенофазовый анализ (метод корундовых чисел) на дифрактометра Rigaku Ultima IV компании Rigaku. Измерения осуществляли с помощью классической фокусирующей схемы Брегга-Брентано с использованием современной технологии параллельного пучка.

Результаты и их обсуждение

Кинетика низкотемпературного азотирования порошковых материалов к настоящему времени остается практически малоизученной. Для выявления механизмов, контролирующих эффективность азотирования и формирование дисперсной структуры при низкотемпературной химико-термической обработке наномикронных, субмикронных и микронных металлических материалов в газовой атмосфере, были разработаны математические модели и компьютерные программы, основанные на стохастических методах Монте-Карло и молекулярно-кинетической теории газов [17]. Эти модели предназначены для расчетов проницаемости порошковых засыпок газами, определяющими скорости доставки реагентов к поверхности, следовательно, и скорости синтеза требуемых материалов.

Количественный рентгенофазовый анализ микрочастиц после азотирования α -Fe при температуре 300 °C в течение 60 мин показал, что при этих условиях массовые концентрации α -Fe, Fe_4N составляли соответственно 80,12 % и 19,88 % (рис. 2а).

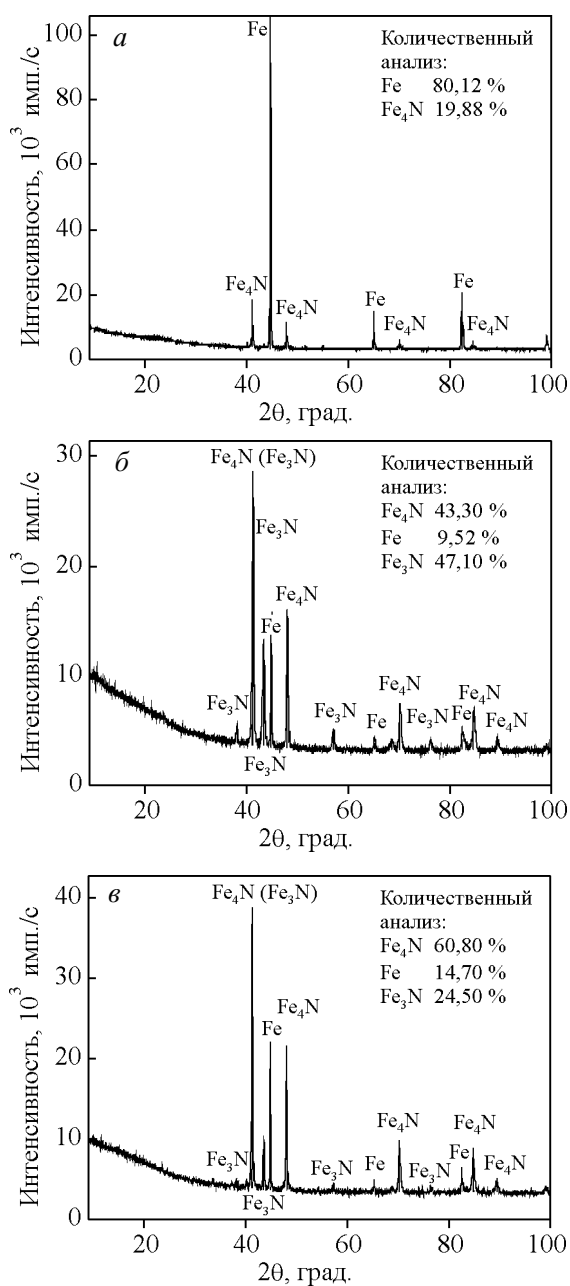


Рис. 2. Дифрактограммы и количественные анализы синтезированных микропорошков системы Fe – N при температуре и времени: а – 300 °C, 60 мин; б – 300 °C, 300 мин; в – 350 °C, 60 мин.

Другой фазы системы Fe – N идентифицировано не было. Порошок был сформирован в виде смеси с непрореагировавшим α -Fe и Fe_4N и практически не содержал посторонних примесей. Самая упорядоченная структура системы Fe – N, как показано в [18], кубическая γ - Fe_4N . Такая гранецентрированная кубическая решетка увеличена в объеме почти на 33 % за счет внедрения в центр атомов азота, параметр

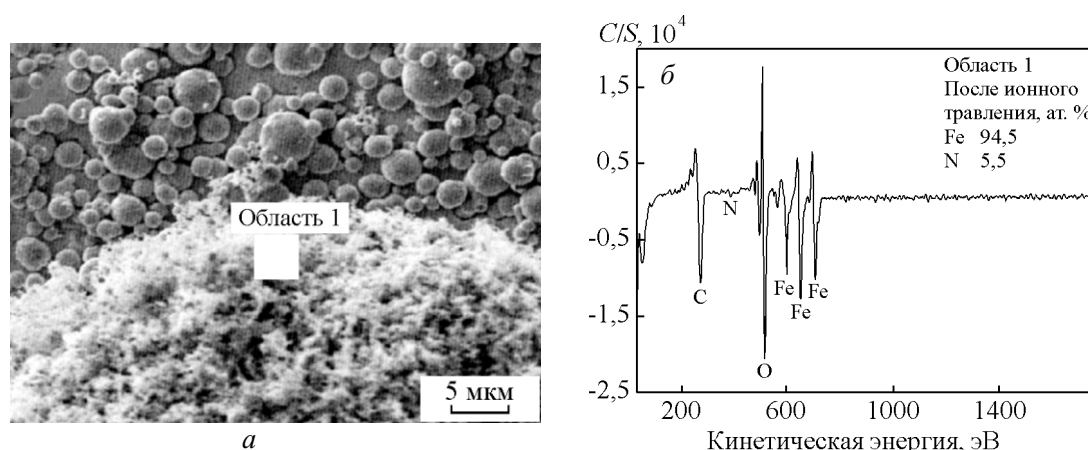


Рис. 3. Микроструктура системы Fe – N (а) и Оже-спектр в указанной области на рис. а (б) при температуре синтеза 165 °С и времени 300 мин.

решетки $a = 379,5$ пм по сравнению с 345 пм для α -Fe. Азотирование порошка карбонильного железа значительно стабилизирует ферромагнитное свойство конечного продукта γ -Fe₄N [18]. При увеличении времени азотирования до 300 мин, при подобных условиях эксперимента, был идентифицирован и Fe₃N. Массовые концентрации α -Fe, Fe₃N, Fe₄N в композиции составляли соответственно 9,52 %, 47,10 % и 43,30 %, при посторонних примесях — не более 0,08 % (рис. 2б). Наибольшую массовую концентрацию фазы Fe₄N наблюдали при темпе-

ратуре 350 °С и времени азотирования 60 мин (рис. 2в) (α -Fe — 14,70 %, Fe₃N — 24,50 %, Fe₄N — 60,80 %). Таким образом, преобладающим фактором, по всей видимости, для синтеза Fe₄N-фазы является температура.

Оптимальные температуры для синтеза фазы Fe₁₆N₂, согласно [14], лежат в пределах 150 – 170 °С. Температура должна быть как можно ниже для получения высоких концентраций и чистоты конечного продукта, хотя в [19] отмечено, что для этого достаточно температуры ~130 °С. На основании этой

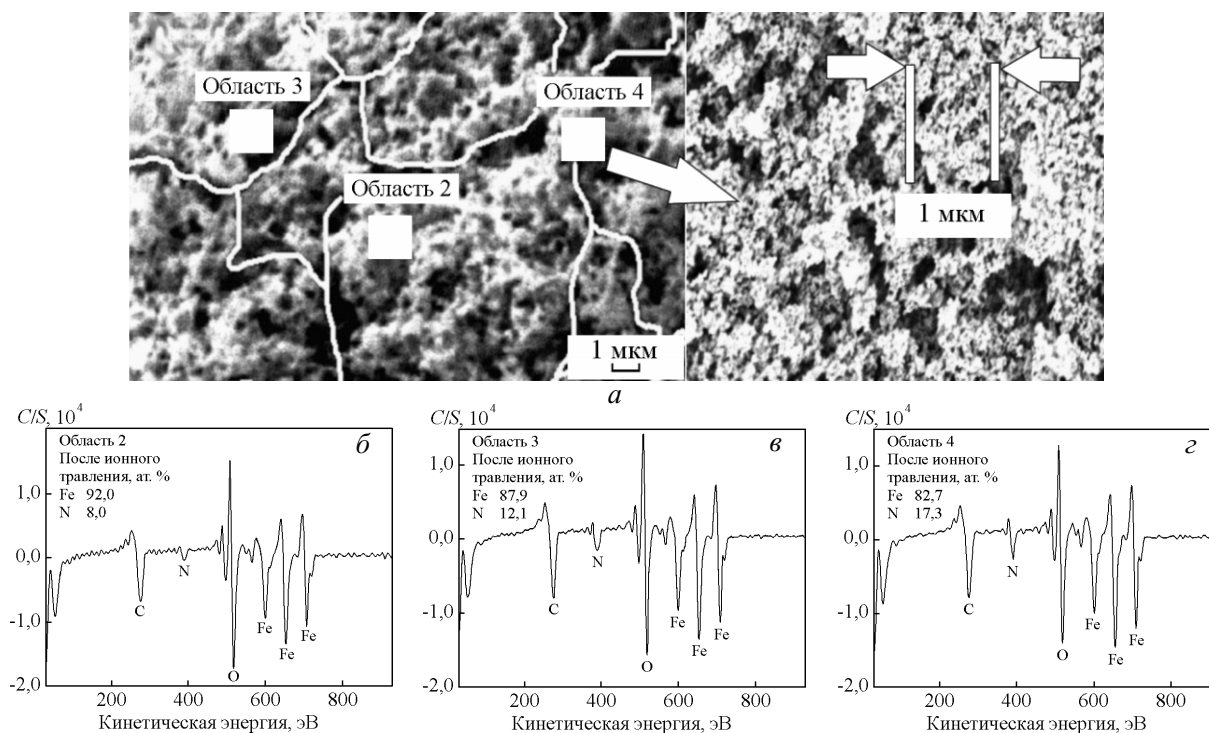


Рис. 4. Микроструктура системы Fe – N (а) и Оже-спектры в указанных на рис. а областях: б – г – области 2 – 4, соответственно, при температуре синтеза 165 °С и времени 420 минут.

информации синтез проводили при температуре 165 °С в течение 300 и 420 мин. На рис. 3 приведены микрофотография и экспериментальный спектр приповерхностного слоя (~ 2 нм) системы FeN до ионного травления (время синтеза — 300 минут). При этих условиях не происходит полного азотирования поверхностей микрочастиц карбонильного железа. На микрофотографии хорошо видна граница между системой Fe – N и микрочастицами железа (верхний участок микрофотографии). В Оже-спектрах, кроме линий основных элементов, наблюдаются и линии примесей (кислорода и углерода), рис. 3б. После ионного травления в области 1 (на глубину ~ 4 – 5 нм) количество примесей было значительно меньше. Концентрации железа и азота составляли соответственно 94,5 и 5,5 ат.%, что в первом приближении может соответствовать соединению типа ~Fe₁₇N.

На рис. 4 приведены микрофотография и Оже-спектры приповерхностного слоя опытного образца системы Fe – N до ионного травления (время синтеза 420 минут). При этих условиях также образуются посторонние примеси, линии кислорода и углерода. После ионного травления в областях 2 – 4 на глубину ~ 4 – 5 нм количество примесей значительно уменьшилось. Концентрации железа и азота в этих областях составляли соответственно (Fe в ат. %: 92,00; 87,90; 82,70) и (N в ат. %: 8,00; 12,10; 17,30), что в среднем может соответствовать соединению ~Fe_{15,7}N₂. После синтеза микрочастицы системы Fe – N (Fe_{15,7}N₂) представляли собой агломераты произвольной формы (рис. 4а, границы отмечены) со средним размером ~ 5 – 8 мкм. На поверхности каждой микрочастицы карбонильного железа синтезировались пористые нанопокрывтия. Далее ионное травление проводили до глубины, при которой идентифицировалась только фаза α-Fe (~ 10 – 15 нм). В первом приближении эта величина является толщиной покрытия. В процессе эксперимента были получены микрочастицы системы “ядро – оболочка” (ядро — α-Fe, оболочка — Fe_{15,7}N₂).

Процесс синтеза порошков как высших, так и низших нитридов системы Fe – N, на наш взгляд, происходит вследствие доставки реагентов к поверхности частиц через поровое пространство засыпки по механизму кнудсенской диффузии. Молекулы газа движутся в порах, многократно отражаясь от поверхности частиц порошка и сталкиваясь между собой. Для порошков со средним размером частиц до 10 мкм и температуре синтеза ≥ 150 °С оценки дают величину эффективного коэффициента диффузии в диапазоне от 0,1 до 0,4 см²/с, что на несколько порядков превышает значения коэффициентов диффузии азота в массивных образцах [20].

Заключение

Синтезированы микронные порошковые материалы на основе низших и высших нитридов системы Fe – N. Методами Оже-спектроскопии и количественного рентгенофазового анализа получена информация об элементном и химическом составе нитридов железа. При температурах в диапазоне 300 – 350 °С в объемах микрокристаллов идентифицированы Fe₃N- и Fe₄N-фазы в виде композиций с непрореагировавшим α-Fe без посторонних примесей. Наибольшую массовую концентрацию фазы Fe₄N наблюдали при температуре синтеза 350 °С и времени 60 мин (α-Fe — 14,70 %, Fe₃N — 24,50 %, Fe₄N — 60,80 %).

При температуре синтеза 165 °С и времени 420 мин были получены микрочастицы карбонильного железа с пористым нанопокрывтием толщиной ~ 10 – 15 нм. Это нанопокрывтие в первом приближении соответствует соединению ~Fe_{15,7}N₂. Микрочастицы представляли собой композиционную систему “ядро – оболочка”: ядро — α-Fe; оболочка — Fe_{15,7}N₂. Таким образом, реализована принципиальная возможность получения микронных коррозионноустойчивых порошковых материалов на основе низших и высших нитридов Fe – N в виде объемной композиции и в виде системы “ядро – оболочка” при относительно невысоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований 12-08-00838-а и 11-08-00743-а.

Литература

1. Minagawa M., Yanagihara H., Kishimoto M., Kita T. Synthesis of ε-Fe_xN (2 ≤ x ≤ 3) submicron particles and the diffusion mechanism of nitrogen atoms. *Materials Transactions*, 2010, v. 51, no. 12, p. 2173 – 2176.
2. Leineweber A. Mobility of Nitrogen in ε-Fe₃N below 150 °C: The Activation Energy for Reordering. *Acta Materialia*, 2007, v. 55, p. 6651 – 6658.
3. Lehrer E. Magnetische Untersuchungen über Das System Eisen-Stickstoff. *Zeits Elektrochemie*, 1930, v. 37, p. 460 – 473.
4. 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. *Proc. Roy. Soc.*, 1951, v. A208, p. 216 – 224.
5. Coey J. M. D. et al. The magnetization of α'-Fe₁₆N₂. *J. Phys. Condens. Matter*, 1994, v. 6, p. L23 – L28.
6. Takahashi M., Shoji H., J. α'-Fe₁₆N₂ problem – giant magnetic moment or not. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, v. 208, p. 145 – 147.
7. Kikkawa S., Kubota K., Takeda T. Particle size dependence in low temperature nitridation reaction for Fe₁₆N₂. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, v. 449, p. 7 – 10.

8. Ji N., Liu X., Wang J-P. Theory of giant saturation magnetization in α' -Fe₁₆N₂: role of partial localization in ferromagnetism of 3d transition metals. *New Journal of Physics*, 2010, v.12, p. 1 – 8.
9. Wang J-P., Ji N., Liu X., Xu Yunhao, Sanchez-Hanke C. Origin of Giant Saturation Magnetization in Fe₁₆N₂ thin film. APS Meeting 2010. American Physical Society, 2010, March 15 – 19.
10. Koyano T., Mizutani U. Method for producing iron-nitride powders. United States Patent 5330554, Publication Date: 07/19/1994, Assignee: Aisin Seiki Kabushiki Kaisha (Kariya, JP).
11. Masada K., Amino T., Nagatomi A. Iron nitride magnetic powder and method of producing the powder. United States Patent 7241501, Publication Date: 07/10/2007, Assignee: Dowa Mining Co., Ltd. (Tokyo, JP).
12. Masada K., Amino T., Nagatomi A. High-weatherability iron nitride-based magnetic powder and method of manufacturing the powder. United States Patent 7371458, Publication Date: 05/13/2008, Assignee: Dowa Electronics Materials Co., Ltd. (Tokyo, JP).
13. Inoue T., Sasaki Y. Iron Nitride Magnetic Powder and Magnetic Recording Medium Comprising the Same. United States Patent Application 20100035086, Publication Date: 02/11/2010, Assignee: HITACHI MAXELL. LTD. (Ibaraki-shi, JP).
14. Sankar S. G., Simizu S., Zande B. J., Obermyer R. T. Iron nitride powders for use in magnetic, electromagnetic, and microelectronic devices. United States Patent Application 20110059005 A1, Publication Date: 03/10/2011.
15. Гусаров А.В., Ковалев Е.П. Эффективная теплопроводность свободно насыпанных и слабоспеченных порошков. I. Модель. Физика и химия обработки материалов. 2009, № 1, с. 70 – 82.
16. Gusarov A. V., Kovalev E.P. Model of thermal conductivity in powder beds. *Physical Review B*, 2009, v. 80, p. 024202 (1 – 15).
17. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Гнедовец А.Г. и др. Низкотемпературное азотирование нанопорошков железа в атмосфере аммиака, XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 25 – 30 сентября 2011 года. Сборник докл. Волгоград, ИУНЛ ВолгГТУ, 2011, т. 3, с. 285.
18. Coey J.M.D., Smith P.A.I. Magnetic nitrides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, v. 200, p. 405 – 424.
19. Kikkawa S., Yamada A., Masubuchi Y., Takeda T. Fine Fe₁₆N₂ powder prepared by low-temperature nitridation. *Materials Research Bulletin*, 2008, v. 43, p. 3352 – 3357.
20. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Гнедовец А.Г., Зеленский В.А. Низкотемпературный синтез нитридов в микро- и нанопорошках железа в потоке аммиака. Физикохимия ультрадисперсных наносистем, Материалы X Всероссийской конференции и Российской молодежной научной школы, Ростов-на-Дону. Издательство Южного федерального университета, 2012, с. 21 – 22.

Статья поступила в редакцию 31.01.2013 г.

Ковалев Евгений Петрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области материаловедения, композиционных материалов и трибологии. E-mail: ker@imet.ac.ru.

Алымов Михаил Иванович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией. Ведущий специалист в области физикохимии поверхности, технологии получения конструкционных материалов с особыми свойствами и ультрадисперсных порошковых материалов. E-mail: alymov@imet.ac.ru.

Анкудинов Алексей Борисович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), научный сотрудник. Специалист в области материаловедения и порошковой металлургии. E-mail: a-58@bk.ru

Гнедовец Алексей Григорьевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), старший научный сотрудник. Специалист в области физикохимии тонких пленок, наноструктур и моделирования процессов при пучковой модификации поверхностей. E-mail: agg@imet.ac.ru.

Зеленский Виктор Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области физикохимии поверхности и технологии получения ультрадисперсных порошковых материалов. E-mail: zelensky55@bk.ru.