

УДК 546.7; 544.427; 54.057; 54.185

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НИТРИДА ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССЕ БЕСПЛАМЕННОГО ГОРЕНИЯ ГЕКСОГЕНА

Ю. М. Михайлов, В. В. Алёшин, Л. В. Жемчугова, А. В. Бакешко

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, bav@icp.ac.ru

Экспериментально показано, что в процессе беспламенного горения смесей гексогена с прекурсорами железа, азотсодержащими добавками и полимерным связующим может происходить образование нитридов железа. В результате оптимизации соотношения исходных компонентов и условий беспламенного горения гексогена получены наноразмерные частицы нитрида железа (Fe_3N). Разработанный таким образом метод получения нитридов железа может быть использован для получения наноразмерных частиц нитридов других элементов.

Ключевые слова: беспламенное горение, гексоген, формиат железа, нитрат гуанидиния, азодикарбонамид, аминотетразол, нитриды железа.

DOI 10.15372/FGV20230307

ВВЕДЕНИЕ

Нитриды переходных металлов обладают высокой коррозионной стойкостью, специфическими механическими и термическими свойствами: высокой твердостью, тугоплавкостью, жаростойкостью, уникальными электрическими и магнитными свойствами. Среди перспективных областей применения порошков нитрида железа можно отметить использование их в качестве магнитомягкого материала в сердечниках трансформаторов и катушек индуктивности [1], в качестве модифицирующих добавок для улучшения свойств композитного анода литий-ионного аккумулятора [2] и катализаторов синтеза углеводородов [3, 4].

Известно несколько методов получения нитридов: нагреванием порошка железа или оксида железа (III) в потоке аммиака, термическим разложением прекурсоров с добавками органических соединений азота [5], лазерной абляцией металлов в среде жидкого азота [6, 7]. Разработан метод получения нитридов металлов, входящих в триаду железа, методом СВЧ в результате горения смесей порошков металлов с азидом натрия и хлоридом аммония [8]. Однако с помощью таких методов можно получить только порошки нитридов микронного размера.

В последнее время большое внимание уделяется получению наноразмерных частиц нитридов железа при относительно низких температурах, которые обладают уникальными ферромагнитными свойствами [8, 9]. Наноразмерные порошки металлов триады железа можно получить в процессе взаимодействия соответствующих галидов с азидом натрия в высококипящем растворителе под давлением [9], в результате интенсивной пластической деформации трением в среде воздуха или аммиака [10, 11], а также при горении гелеобразных смесей нитрата железа с гексаметилентетрамином [12, 13].

Одним из перспективных способов получения наноразмерных частиц переходных металлов является метод беспламенного горения энергетического компонента в балластированных системах [14].

Ранее было обнаружено, что в результате взаимодействия прекурсора железа с некоторыми органическими соединениями азота в волне беспламенного горения гексогена может происходить образование пористого композиционного материала, содержащего в числе прочих смеси наноразмерных частиц железа и его нитридов [15].

Целью настоящей работы была разработка метода получения композиционного материала, содержащего наноразмерные частицы нитрида железа, в волне беспламенного горения гексогена.

Работа выполнена по теме государственного задания ИПХФ РАН (номер государственной регистрации АААА-А19-119101690058-9).

© Михайлов Ю. М., Алёшин В. В., Жемчугова Л. В., Бакешко А. В., 2023.

МАТЕРИАЛЫ И РЕАГЕНТЫ

Использовались гексоген марки «Г» ГОСТ 20395-74 в виде порошка с размерами частиц $30 \div 60$ мкм; гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) степени чистоты «ч»; формиат железа (III) степени «ч» с содержанием металла 32.6 %; нитрат гуанидиния и азодикарбонамид ($C_2H_4N_4O_2$) степени «ч»; аминотетразол (CH_3N_5) фирмы «Aldrich» с содержанием основного вещества 99.5 % и размером частиц $5 \div 10$ мкм.

ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Температурный профиль реакционной зоны горения регистрировали с помощью запресованной в образец хромель-алюмелевой термопары диаметром около 180 мкм. Сигнал термопары после оцифровки на аналого-цифровом преобразователе L14-440 (ЗАО «L-Card») записывали и обрабатывали на компьютере с помощью программного осциллографа PowerGraph 3.3.5 (ООО «ДИСофт»). Точность измерения температуры составляла ± 5 °С, времени — ± 0.1 с. Линейную скорость распространения процесса рассчитывали по времени устойчивого беспламенного горения образца известной высоты.

Идентификацию соединений, входящих в состав получаемых твердых продуктов горения в виде суспензии в вазелиновом масле, проводили методом рентгенофазового анализа по данным рентгеновского дифрактометра АДП-2-01 (Cu K_{α} -излучение, Cu- или Cr-фильтр). При расшифровке дифрактограмм использовалась база данных ICDD PDF2. Размеры образующихся частиц соединений железа определяли по результатам просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе EM-304 Philips. Размеры частиц также контролировали по величине уширений соответствующих линий на рентгеновских дифрактограммах по методу Дебая — Шерера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Исходные компоненты, состоящие из энергетического материала, неорганического прекурсора, органического связующего и специальных добавок, смешивали в тефлоновой ступке при комнатной температуре в течение 10 мин. Затем из полученной смеси методом глухого прессования под давлением

$30 \div 60$ МПа формировали пластичные цилиндрические образцы высотой около 20 мм, диаметром 15 мм, которые отверждали в течение 2 ч при температуре 80 °С.

Для организации процесса беспламенного горения изготовленный образец помещали в цилиндрический кварцевый реактор объемом около 310 мл с крышками из нержавеющей стали. Реактор продувался азотом при нормальном давлении. Процесс экзотермического разложения энергетического компонента инициировали нихромовой спиралью, нагреваемой электрическим током до 550 °С. Далее реакционная зона распространялась по образцу в беспламенном автоволновом режиме за счет тепла, выделяющегося при частичном разложении энергетического компонента. За ходом процесса можно было следить по распространению черной окраски продуктов превращения по цветной массе исходного образца и по показаниям термопары. Выделяющиеся парогазовые продукты реакции фильтровались наружу через пористую массу твердых продуктов горения и уносились потоком азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При восстановлении формиата железа в волне беспламенного горения гексогена в присутствии азодикарбонамида наблюдалось лишь частичное разложение прекурсора с образованием смеси частиц оксида (Fe_3O_4) и нитридов (Fe_2N , Fe_3N) железа. Варьируя соотношение исходных компонентов, можно было добиться изменения размеров частиц конечных продуктов, увеличения скорости горения и выхода целевого продукта. Однако даже при оптимальных условиях в продуктах всё равно присутствовал оксид железа (рис. 1) (номера Powder Diffraction Files (PDF): Fe_3O_4 — 000-77-1545; Fe_2N — 00-050-0958; Fe_3N — 00-049-1662). Скорость горения смеси составляла 0.29 мм/с при максимальной температуре в зоне реакции около 440 °С.

При восстановлении формиата железа в волне беспламенного горения гексогена в присутствии нитрата гуанидиния происходит полное восстановление прекурсора с образованием частиц 0-валентного железа и их дальнейшее частичное азотирование с образованием нитридов (Fe_2N и Fe_3N) (рис. 2) (номер PDF: Fe — 000-06-0696). Скорость горения смеси составляла 0.21 мм/с при максимальной температуре в зоне реакции около 575 °С.

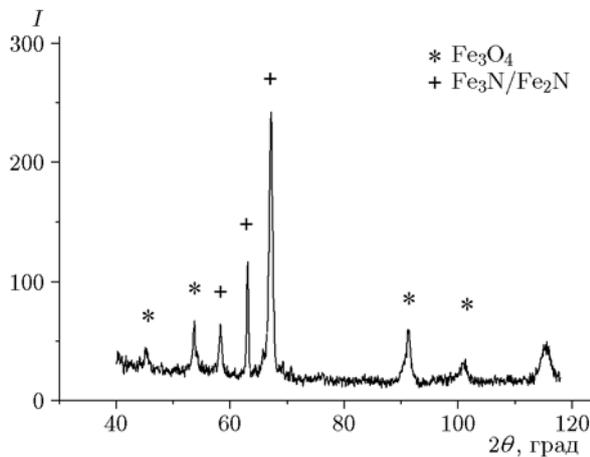


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма продуктов горения смеси 35 % гексогена, 30 % формиата железа, 15 % азодикарбонамида и 20 % ГМДИ

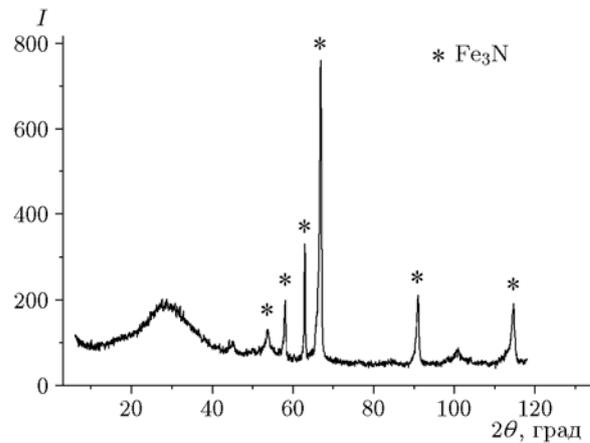


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма продуктов горения смеси 35 % гексогена, 30 % формиата железа, 15 % аминотетразола и 20 % ГМДИ

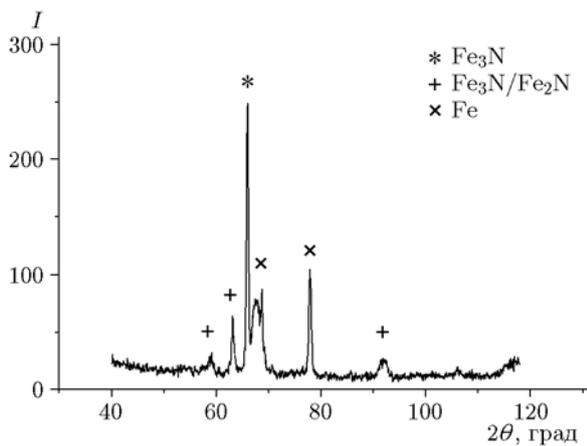


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма продуктов горения смеси 30 % гексогена, 33 % формиата железа, 20 % нитрата гуанидиния и 17 % ГМДИ

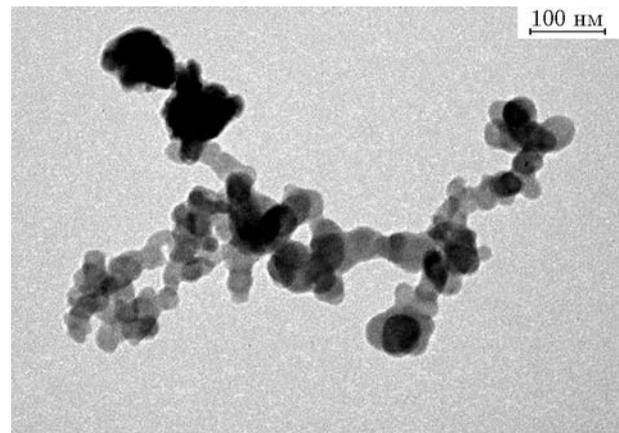


Рис. 4. Микрофотография продуктов беспламенного горения смеси гексогена, формиата железа, аминотетразола и ГМДИ. Просвечивающая электронная микроскопия

При восстановлении формиата железа в волне беспламенного горения гексогена в присутствии аминотетразола установлено, что в оптимальных условиях скорость горения смеси гексогена с формиатом железа, аминотетразолом и ГМДИ составляет 0.16 мм/с, максимальная температура в зоне реакции достигает 530 °С. При этом в реакционной зоне беспламенного горения происходит полное превращение формиата железа в нитрид железа (Fe_3N) (рис. 3).

Можно отметить, что линии Fe_3N на его дифрактограмме существенно расширены, что указывает на малые размеры его частиц.

Это наблюдение подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии этого продукта (рис. 4).

Судя по микрофотографии, частицы нитрида железа имеют заметное сходство с частицами 0-валентного железа, полученными аналогичным способом [16]. Как и частицы железа, частицы его нитрида имеют примерно такие же размеры (50 ÷ 60 нм) и соединяются в длинные цепочки, вероятно, из-за наличия специфических магнитных свойств.

В результате выбора подходящих исходных компонентов, оптимизации их соотношения и внешних условий удалось получить композиционный материал, содержащий нанораз-

мерные частицы нитрида железа (Fe_3N). Кроме нитрида, в продуктах горения в малом количестве (несколько процентов) содержится сажа. При необходимости ее можно отделить подходящим методом.

Известно, что прекурсоры железа проявляют большую вариативность поведения в волне беспламенного горения [15, 16]. По этой причине на данном этапе исследований невозможно предложить какой-либо механизм превращения формиата железа в нитрид без дополнительного изучения стадийности этого процесса.

Таким образом, установленные результаты существенно расширяют возможности использования процесса беспламенного горения энергетического компонента для получения различных композиционных материалов, содержащих наноразмерные частицы переходных металлов и их производных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в условиях беспламенного горения гексогена в присутствии прекурсора железа и азотирующей добавки происходит образование нитридов железа.

Выбор подходящих компонентов и оптимизация условий беспламенного горения гексогена позволили разработать метод получения высокопористого композиционного материала, содержащего наноразмерные частицы нитрида железа (Fe_3N) размером $50 \div 60$ нм.

Разработанный метод может быть использован для получения композиционных материалов, содержащих наноразмерные частицы нитридов других переходных элементов.

Авторы выражают благодарность А. М. Колесниковой за помощь в дешифровке результатов рентгеновских дифрактограмм и В. В. Матвееву за выполнение просвечивающей электронной микроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Monson T. C., Zheng B., Delaney R. E., Pearce C. J., Zhou Y., Atcitty S., Lavernia E. Synthesis and behavior of bulk iron nitride soft magnets via high-pressure spark plasma sintering // *J. Mater. Res.* — 2022. — V. 37. — P. 380–389. — DOI: 10.1557/s43578-021-00379-z.
2. Idrees M., Haidyrah A. S., Ata-ur-Rehman, Zhang Q., Li X., Abbas S. M. Fe_2N stabilized on reduced graphene oxide to enhance the performance of a lithium-ion battery composite anode // *J. Alloys Compd.* — 2021. — V. 883. — 160824. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160824.
3. Zhao B., Sun M., Chen F., Shi Y., Yu Y., Li X., Zhang B. Unveiling the activity origin of iron nitride as catalytic material for efficient hydrogenation of CO_2 to C_{2+} hydrocarbons // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2021. — V. 60, N 9. — P. 4496–4500. — DOI: 10.1002/anie.202015017.
4. Wang Ch., Zhang J., Chen J. Preparation of single-phase iron nitrides and investigation of their Fischer — Tropsch synthesis performance // *Chem. Select.* — 2020. — V. 5, N 13. — P. 3953–3958. — DOI: 10.1002/slct.202000456.
5. Chen Q., Gong N., Zhu T., Yang Ch., Peng W., Li Y., Zhang F., Fan X. Surface phase engineering modulated iron-nickel nitrides/alloy nanospheres with Tailored d-band center for efficient oxygen evolution reaction // *Small.* — 2022. — V. 18, N 4. — DOI: 10.1002/sml.202105696.
6. Gubert G., Varalda J., Mosca D. H. Effect of wavelength and fluence in laser-induced iron nitride nanostructures // *J. Alloys Compd.* — 2021. — V. 856. — 157392. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157392.
7. Hasegawa M., Niwa K. Synthesis and crystal growth of inorganic materials using supercritical fluid in high pressure and temperature // *Seramikkusu.* — 2011. — V. 46, N 5. — P. 378–385.
8. Майдан Д. А., Бичуров Г. В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов металлов IV, V и VIII групп с использованием азидов натрия и галлоидных солей аммония // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* — 2001. — № 2. — С. 76–80.
9. Choi J., Gillan E. G. Solvothermal metal azide decomposition routes to nanocrystalline metastable nickel, iron, and manganese nitrides // *Inorg. Chem.* — 2009. — V. 48, N 10. — P. 4470–4477. — DOI: 10.1021/ic900260u.
10. Yurkova A. I., Byakova A. V., Belots'ky A. V., Milman Yu. V., Dub S. N. Mechanical behaviour of nanostructured iron fabricated by severe plastic deformation under diffusion flow of nitrogen // *Mater. Sci. Forum.* — 2006. — V. 503-504. — P. 645–650. — DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.503-504.645.
11. Zieschang A.-M., Bocarsly J. D., Dürrschnabel M., Molina-Luna L., Kleebe H.-J., Seshadri R., Albert B. Nanoscale iron nitride, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$: Preparation from liquid ammonia and magnetic properties // *Chem. Mater.* — 2017. — V. 29, N 2. — P. 621–628. — DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04088.
12. Yermekova Z., Roslyakov S. I., Kovalov D. Yu., Danghyan V., Mukasyan A. S. One-step synthesis of pure $\gamma\text{-FeNi}$ alloy by reactive sol-gel combustion route: mechanism and properties // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* — 2020. — V. 94, N 2. — P. 310–321. — DOI: 10.1007/s10971-020-05252-9.

13. Mukasyan A. S., Roslyakov S., Pauls J. M., Gallington L. C., Orlova T., Liu X., Dobrowolska M., Furdyna J. K., Manukyan K. V. Nanoscale metastable ε -Fe₃N ferromagnetic materials by self-sustained reactions // *Inorg. Chem.* — 2019. — V. 58, N 9. — P. 5583–5592. — DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03553.
14. Михайлов Ю. М., Алешин В. В. Низкотемпературные волновые превращения в балластированных энергетических системах и получение наноразмерных частиц металлов и их соединений // Докл. АН. — 2012. — Т. 442, № 2. — С. 206–210.
15. Михайлов Ю. М., Алешин В. В., Колесникова А. М., Жемчугова Л. В., Максимов Ю. В. Превращения соединений железа в волне беспламенного горения систем на основе гексогена, балластированного формиатом железа и другими добавками // Изв. АН. Серия хим. — 2017. — № 6. — С. 975–979.
16. Mikhailov Yu. M., Aleshin V. V., Zhemchugova L. V., Kovalev D. Yu. Transformations of iron (III) precursors in a wave of flameless RDX combustion // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2018. — V. 27, N 3. — P. 162–166. — DOI: 10.3103/S106138621803007X.

Поступила в редакцию 13.07.2022.

После доработки 06.09.2022.

Принята к публикации 07.09.2022.
