

# Фазовые превращения нитридов железа $\text{Fe}_3\text{N}$ – $\text{Fe}_4\text{N}$ при давлении до 30 ГПа, исследованные методом *in situ* рентгеновской дифрактометрии

. . . +\*1), . . . +\*, . . . \*o, . . . x, . . . \*, . . . x

<sup>+</sup> Институт геологии и минералогии им. Соболева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>\*</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>o</sup> Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

<sup>x</sup> Факультет наук о веществе Земли и планет, Университет Тохоку, 9808578 Сэндай, Япония

Поступила в редакцию 28 октября 2013 г.

В работе определены параметры уравнения состояния  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$  (где  $x = 0.8$ ), стабильного нитрида в системе Fe–N при давлениях до 30 ГПа и температурах до 1273 К. В результате приближения  $P$ – $V$ – $T$ -данных с помощью уравнения состояния Винэ и термических параметров в рамках подхода Ми–Грюнайтзена–Дебая найдены следующие величины для  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0.8}$ :  $V_0 = 81.48(2) \text{ \AA}^3$ ,  $K_T = 162(3) \text{ ГПа}$ ,  $K_T = 4.0 = 1.66(2)$ ,  $\gamma_0 = 555 \text{ К}$  и  $q = 1$ . Аномального изменения объема ячейки в связи с возможными магнитными переходами не обнаружено. Установлена нестабильность  $\text{Fe}_4\text{N}$  при высоком давлении и  $\text{Fe}_3\text{N}$  в условиях дефицита азота в системе. При этом в интервале температур 300–673 К и давлений 20–30 ГПа стабильной фазой вместо  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0.8}$  становится как раз  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ .

DOI: 10.7868/S0370274X13240090

Высокопрочные нитриды железа представляют интерес как износостойкие материалы с повышенными выносливостью и коррозионной устойчивостью [1, 2]. Они обладают сильными магнитными свойствами (магнитный момент  $\text{Fe}_4\text{N}$  составляет 2.7–2.0  $\mu_B$ ). Это определяет большое количество работ по исследованию соотношения между химической связью и магнетизмом [3, 4]. Кроме того, изучение стабильности и термоупругих свойств нитридов железа имеет важное значение для геофизики, так как они могут являться составной частью внутреннего и внешнего (в составе жидкости) ядра Земли [5]. Азот – один из наименее изученных элементов в составе Земли. Его содержание во внутренних оболочках, включая ядро, остается практически неизвестным [6].

При давлении 0.1 МПа система Fe–N содержит ряд промежуточных соединений с переменным составом от  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  (роалдит) до  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  и с промежуточным нитридом  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$  с целой серией изоструктурных нестехиометрических соединений с  $x = 0.75$ –1.4 [7, 8]. Стехиометрический состав  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ , скорее всего, имеет симметрию  $P6_322$ . Однако большинство других  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$  относятся к пространственной груп-

пе  $P312$ . Зависимость состава  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$  от температуры затрудняет изучение уравнения состояния и упругих свойств данного нитрида.

В последние годы нитриды железа интенсивно исследовались в экспериментах при высоких давлениях и температурах. При нагреве в многопуансонном аппарате происходит синтез  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$  из  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  при 8.5(8) ГПа и 1373(150) К [9], а также при 15(2) ГПа и 1600(200) К [10]. Найдены параметры уравнения состояния (УС)  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ ,  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1.05}$ ,  $\varepsilon\text{-Fe}_7\text{N}_3$  при сжатии в алмазной ячейке [5, 9, 11]. Установлено, что сжатие  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  в алмазной ячейке при 298 К приводит к спонтанному формированию  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0.75}$  при давлении выше 17 ГПа. Однако граница перехода является кинетической и при дальнейшем сжатии даже до 33 ГПа полного превращения не наблюдалось [9, 12]. Теоретические исследования упругих свойств, уравнений состояния и электронной структуры нитридов железа проводились в работах [9–11, 13, 14].

В данной работе была поставлена задача получить стабильные нитриды железа в экспериментах при давлениях до 30 ГПа и по возможности систематически изучить их термоупругие свойства, которые до этого исследовались для ряда составов лишь при комнатной температуре.

<sup>1)</sup> e-mail: klitasov@igm.nsc.ru

Для этого был проведен эксперимент с несколькими циклами нагрева образца с помощью метода рентгеновской дифракции *in situ* с использованием синхротронного излучения. Эксперимент проводился на станции BL04B1 ускорителя SPring-8 (Япония), где установлены два многопуансонных гидравлических прессы типа Каваи. Использовалась стандартная конфигурация ячейки высокого давления на основе оксидов циркония и магния, помещенных в октаэдрическую полость в центре блока из восьми твердосплавных пуансонов с рабочими площадками 2 мм. Для нагрева ячейки применялся нагреватель из хромита лантана. В качестве материала капсулы служил BN. Температуру измеряли с помощью термопары W-Re(3/25%). Характеристики различных типов ячеек и методика экспериментов на ускорителе детально рассмотрены в работах [15–17]. Внутри капсулы помещался образец, состоящий из смеси  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N и  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N, с целью определения параметров ячейки обоих нитридов. Образец отделялся перегородкой из BN от маркера давления, который состоял из смеси MgO и Au, находящейся в эквивалентной позиции относительно нагревателя. Давление определялось по объему элементарной ячейки маркера с помощью УС из работы [18]. Для определения параметров элементарной ячейки использовалось 8–9 пиков для пространственной группы *P*312.

Результаты эксперимента показаны на рис. 1. На диаграмме прослеживается несоответствие кривой сжимаемости нитрида при 300 К в интервалах давлений 1–17 и 17–30 ГПа. Выше 30 ГПа точки ложатся близко к продолжению кривой сжимаемости для  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>1.05</sub> из работы [11]. Кроме того, была отмечена следующая характерная особенность. Точки объемов при температуре 1273 К и давлениях 17–30 ГПа ложатся на продолжение изотермы сжимаемости при более низких давлениях, а объем элементарной ячейки в первых трех циклах нагрева (начиная с высоких давлений) сначала увеличивается от 300 до 673 К, а затем уменьшается на интервале 873–1273 К. Указанное поведение  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>*x*</sub> соответствует уменьшению значения *x* с повышением температуры, что подобно поведению  $\epsilon$ -нитрида на фазовой диаграмме Fe–N при 0.1 МПа. Это изменение объема дополнительно сопровождается полным исчезновением  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N на дифрактограмме при 1273 К (рис. 2).

Согласованность точек  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>*x*</sub> на *P–V–T*-диаграмме (рис. 1) позволяет утверждать, что изменения состава фазы при дальнейших нагревах до умеренной температуры в 1273 К были незначительными. Параметры ячейки  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>*x*</sub>, рассчитанные после опыта, составляют:  $a = 4.6461(2) \text{ \AA}$ ,

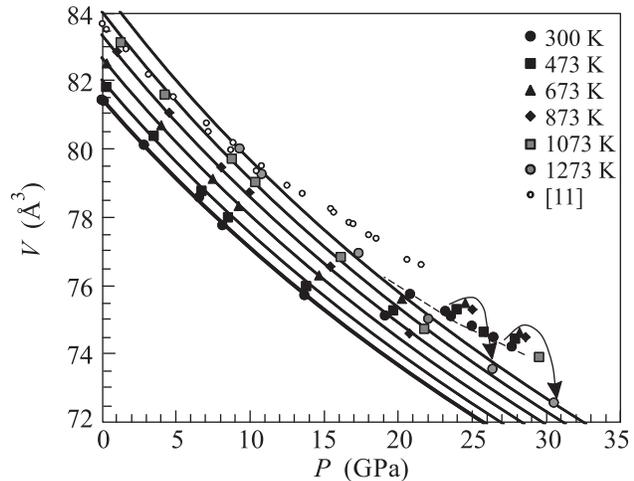


Рис. 1. Аппроксимация *P–V–T*-данных для  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>M<sub>*x*</sub> с помощью УС МГД. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – соответствующие расчетные изотермы. Пунктирная линия – изменение объема  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>*x*</sub> при 298 К и давлении выше 20 ГПа. Стрелками показано изменение объема с увеличением температуры для первых двух циклов нагрева

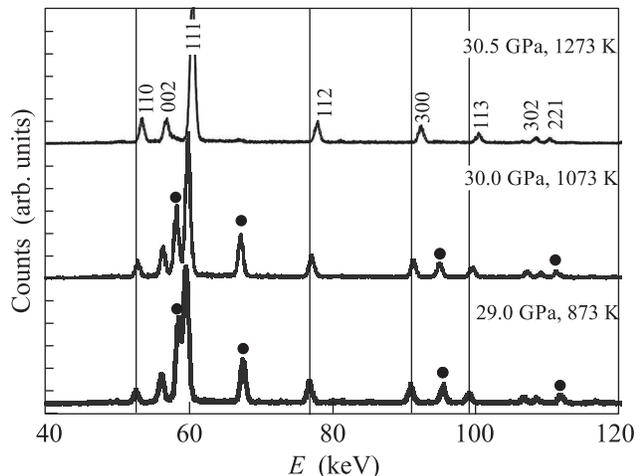


Рис. 2. Дифрактограммы нитридов железа при 30 ГПа. Пики  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>*x*</sub> проиндексированы согласно пространственной группе *P*312. Точками отмечены пики  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. Пунктирные линии показывают, что при увеличении температуры пики  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>*x*</sub> смещаются в сторону меньших энергий (меньшего объема ячейки)

$b = 4.3566(2) \text{ \AA}$  и  $V = 81.44(1) \text{ \AA}^3$ . Используя линейную зависимость состава  $\epsilon$ -нитридов от объема ячейки [9, 12], получаем  $x = 0.80$ . Состав нитрида был также измерен методом электронно-зондового анализа с помощью прибора Tescan MYRA 3 LMU с энергодисперсионной приставкой. При анализе применялось напыление из хрома. Калибровка сигнала

Термоупругие параметры нитридов железа\*)

	Метод	$P$ , ГПа	$V_0$ , Å <sup>3</sup>	$K_T$ , ГПа	$K'_T$	Лит.
$\varepsilon$ -Fe <sub>3</sub> N <sub>0.8</sub>	МА	0–31	81.48(2)	162(3)	<b>4.0</b>	наст. работа
$\varepsilon$ -Fe <sub>3</sub> N <sub>1.1</sub>	DAC	0–10	84.77	172	<b>5.7</b>	[11]
$\varepsilon$ -Fe <sub>3</sub> N	DFT		81.00	214		[11]
$\varepsilon$ -Fe <sub>3</sub> N	DFT		82.83	170.9		[14]
$\varepsilon$ -Fe <sub>3</sub> N	DFT		83.55	191.5		[13]
$\varepsilon$ -Fe <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	DAC	0–51	86.04	168	5.7	[5]
$\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N	DAC	0–33	54.50	155.8	4.23	[9]
$\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N	DAC	0–31	54.95	155	<b>4.0</b>	[5]
$\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N	DFT			166	4.24	[10]
$\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N	DFT		54.64	191.8		[20]

\*) Полу жирным шрифтом отмечены фиксированные значения. Термические параметры:  $\gamma_0 = 1.66$  при зафиксированном параметре  $q = 1$  и  $\theta_0 = 555$  К [14];  $\partial K_T/\partial T = -0.019(2)$  ГПа/К,  $a = 3.76(14)$  К<sup>-1</sup>,  $b = 0.35(18)$  К<sup>-2</sup> ( $\alpha = a + bT$ ). МА – многопуансонный аппарат, DAC – алмазная ячейка, DFT – теория функционала плотности (см. источники, чтобы узнать детали расчета).

по азоту проводилась с использованием стандартов Fe<sub>3</sub>N и Fe<sub>4</sub>N. Измеренный состав оказался близок к рассчитанному с  $x = 0.78 \pm 0.05$ . Пиков бора и кислорода при анализе обнаружено не было. Таким образом, состав нитрида, для которого было получено УС, есть  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>0.8</sub>. По-видимому, этот нитрид близок к  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>0.75</sub>, исследованному в работе [9].

Для аппроксимации  $P$ – $V$ – $T$ -данных для  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>0.8</sub> при 298 К использовали УС Винэ третьего порядка:  $P = [3K_T(1-y)/y^2] \exp[1.5(K'_T - 1)(1-y)]$ , где  $y = (V/V_0)^{1/3}$ . Высокотемпературная часть УС формулируется с помощью двух стандартных методов: 1) УС Ми–Грюнайтзена–Дебая (МГД), 2) высокотемпературного УС (ВТ). Формализм расчетов с использованием этих УС приведен, например, в работах [17, 19]. Обработка  $P$ – $V$ – $T$  данных проводилась с помощью программного пакета OriginPro 8.0. При использовании каждого метода получается шесть параметров для оптимизации методом наименьших квадратов. В случае УС МГД это объем  $V_0$  элементарной ячейки при 0.1 МПа и 298 К, изотермический модуль всестороннего сжатия  $K_T$ , его производная по давлению  $K'_T = \partial K_T/\partial P$ , параметр Грюнайтзена  $\gamma_0$ , температура Дебая  $\theta_0$  и безразмерный параметр  $q$ . В случае УС ВТ это  $V_0$ ,  $K_T$ ,  $K'_T$ , производная  $K_T$  по температуре ( $\partial K_T/\partial T$ ) и термическое расширение  $\alpha = a_1 + a_2T$ .

Полученные для  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>0.8</sub> термоупругие параметры и их сравнение с литературными данными для нитридов железа приведены в таблице. Значения  $V_0$ ,  $K_T$ , и  $K'_T$  были найдены путем аппроксимации изотермы 298 К. Так как данные ограничены по давлению (13 ГПа), производная  $K'_T$  принята равной 4. Найденное значение  $K$  оказалось меньше, чем полученное в предыдущих экспериментах и рассчитанное теоретически для  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N <sub>$x$</sub> . Расчетные изотермы для

УС МГД показывают хорошую сходимость с экспериментальными данными (рис. 1), хотя аппроксимация проводилась при фиксированных температуре Дебая (555 К [14]) и параметре  $q$ . Значение термического параметра Грюнайтзена ( $\gamma = 1.66$ ) практически не зависит от параметра  $q$  (расчетное значение  $q = 0.18$ ). На рис. 3 приведено сравнение теплового расширения  $\varepsilon$ -

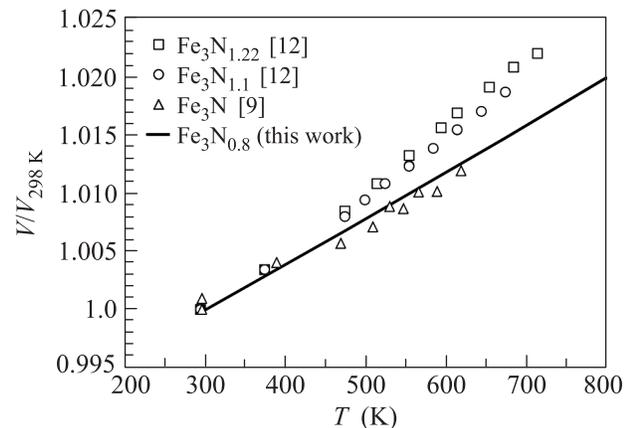


Рис. 3. Зависимость объема  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N <sub>$x$</sub>  от температуры при 0.1 МПа, показывающая разницу в термическом расширении в зависимости от содержания в нитриде азота

Fe<sub>3</sub>N <sub>$x$</sub> , рассчитанного по нашим новым данным при высоком давлении, с предыдущими измерениями при 0.1 МПа. Прослеживается довольно явная корреляция увеличения теплового расширения с увеличением содержания азота в нитриде.

Поле стабильности  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>0.8</sub> при низких давлениях (1–5 ГПа) по данным предварительных экспериментов ограничено температурой 1173 К. Однако при большем нагреве не происходит перехода в

$\text{Fe}_4\text{N}$ , как это наблюдалось для  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0.75}$  при 525 К и 0.1 МПа [9].

В предыдущих исследованиях установлено, что содержание азота в  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$  оказывает существенное влияние на электронную конфигурацию атомов железа и на их магнитные свойства. С увеличением содержания азота от  $x = 1$  до  $x = 1.48$  температура Кюри  $T_C$  и намагниченность насыщения  $M_S$  монотонно убывают ( $T_C$  от 575 до  $\sim 300$  К, а магнитный момент насыщения от 2.1 до 1.2 мкВ [12]). Однако намагниченность  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0.75}$  практически не отличается от таковой для  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ . Авторы [9] связывают это с компенсационным эффектом повышенной намагниченности атомов железа с низким координационным числом. Теоретический расчет методом функционала плотности показывает снижение магнитного момента от 2.1 мкВ для  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  до 1.9 мкВ для  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0.75}$ . Однако компенсирующие атомы (с 1 и 0 соседними атомами азота) имеют магнитный момент 2.3–2.7 мкВ [9]. В отличие от других соединений железа переход от ферромагнитной к парамагнитной форме  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$  происходит без существенного изменения параметров элементарной ячейки (см. рис. 3). Поэтому нам не удалось установить возможные параметры магнитных переходов при высоком давлении методом рентгеновской дифрактометрии.

Таким образом, в настоящей работе впервые приводятся данные о  $P\text{--}V\text{--}T$ -уравнении состояния нитрида железа стабильного при высоких давлениях и температурах. Исследован нитрид  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0.8}$ , синтезированный при 30 ГПа и 1473 К. В целом высокотемпературные измерения показывают более низкие значения модуля сжатия, чем эксперименты в алмазной ячейке при 300 К и теоретические оценки при 0 К.

В дальнейших экспериментах требуется более надежно определить границы стабильности различных нитридов железа при давлении около 20 ГПа. Кроме того, для полного термодинамического описания [17, 21] новых высокобарических нитридов железа необходимы исследования их термодинамики при 0.1 МПа. Следует отметить, что система  $\text{Fe}\text{--}\text{N}$  остается наиболее сложной для изучения при высоком давлении по сравнению с другими системами железа, имеющими отношение к составу ядра Земли. Результаты экспериментов по нитридам железа при давлениях до 30 ГПа вряд ли возможно экстраполировать на давления в твердом внутреннем ядре Земли, которые составляют 340–360 ГПа. Поэтому для оценки максимальных содержаний азота в ядре Земли необходимы дополнительные исследования в алмазной

ячейке. При этом важно исследовать как  $P\text{--}V\text{--}T$  УС, так и магнитные переходы [22, 23].

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашения # 14.В37.21.1261 и 14.В25.31.0032), а также при частичной поддержке интеграционного проекта СО РАН # 97 на 2012–2014 гг. Эксперименты проводились в рамках сотрудничества между Институтом геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН и Университетом Тохоку по программе GCOE “Advanced Science and Technology Center for the Dynamic Earth”.

1. H. Jacobs, D. Rechenbach, and U. Zachwieja, *J. All. Comp.* **227**, 10 (1995).
2. Н. И. Кардонина, А. С. Юровских, А. С. Колпаков, *Металловедение и термическая обработка металлов* **10**, 5 (2010).
3. B. Eck, R. Dronskowski, M. Takahashi, and S. Kikkawa, *J. Mat. Chem.* **9**, 1527 (1999).
4. M. Sifkovits, H. Smolinski, S. Hellwig, and W. Weber, *J. Mag. and Mag. Mat.* **204**, 191 (1999).
5. J. F. Adler, and Q. Williams, *J. Geophys. Res.: Solid Earth* **110**, B01203 (2005).
6. W. F. McDonough, *Compositional model for the Earth's core*, in: *Treatise on Geochemistry*, ed. by H. D. Holland and K. K. Turekian, Elsevier–Pergamon, Oxford, v. 2, p. 547 (2003).
7. K. H. Jack, *Proc. Royal Soc. Lond. A* **208**, 200 (1951).
8. H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, and R. H. Nafziger, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **8**, 355 (1987).
9. K. Guo, D. Rau, J. von Appen, Y. Prots, W. Schnelle, R. Dronskowski, R. Niewa, and U. Schwarz, *High Press. Res.* (2013) (in press).
10. R. Niewa, D. Rau, A. Wosylus, K. Meier, M. Wessel, M. Hanfland, R. Dronskowski, and U. Schwarz, *J. All. Comp.* **480**, 76 (2009).
11. R. Niewa, D. Rau, A. Wosylus, K. Meier, M. Hanfland, M. Wessel, R. Dronskowski, D. A. Dzivenko, R. Riedel, and U. Schwarz, *Chem. Mat.* **21**, 392 (2009).
12. A. Leineweber, H. Jacobs, F. Huning, H. Lueken, and W. Kockelmann, *J. All. Comp.* **316**, 21 (2001).
13. Y.-J. Shi, Y.-L. Du, and G. Chen, *Comp. Mat. Sci.* **67**, 341 (2013).
14. W. Zhang, Z. Lv, Z. Shi, S. Sun, Z. Wang, and W. Fu, *J. Mag. Mag. Mat.* **324**, 2271 (2012).
15. A. Shatskiy, T. Katsura, K. D. Litasov, A. V. Shcherbakova, Y. M. Borzdov, D. Yamazaki, A. Yoneda, E. Ohtani, and E. Ito, *Phys. Earth Planet. Int.* **189**, 92 (2011).
16. K. D. Litasov, A. Shatskiy, Y. Fei, A. Suzuki, E. Ohtani, and K. Funakoshi, *J. Appl. Phys.* **108**, 053512 (2010).

17. K. D. Litasov, P. I. Dorogokupets, E. Ohtani, Y. Fei, A. Shatskiy, I. S. Sharygin, P. N. Gavryushkin, S. V. Rashchenko, Y. V. Seryotkin, Y. Higo, K. Funakoshi, A. D. Chanyshchev, and S. S. Lobanov, *J. Appl. Phys.* **113**, 093507 (2013).
18. Т. С. Соколова, П. И. Дорогокупец, К. Д. Литасов, *Геология и геофизика* **54**, 237 (2013).
19. K. D. Litasov, E. Ohtani, S. Ghosh, Y. Nishihara, A. Suzuki, and K. Funakoshi, *Phys. Earth Planet. In.* **164**, 142 (2007).
20. T. Gressmann, M. Wohlschlägel, S. Shang, U. Welzel, A. Leineweber, E. J. Mittemeijer, and Z. K. Liu, *Acta Materialia* **55**, 5833 (2007).
21. K. D. Litasov, I. S. Sharygin, P. I. Dorogokupets, A. Shatskiy, P. N. Gavryushkin, T. S. Sokolova, E. Ohtani, J. Li, and K. Funakoshi, *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2013JB010270 (2013).
22. I. S. Lyubutin, V. V. Struzhkin, A. Mironovich, A. G. Gavriliuk, P. G. Naumov, J.-F. Lin, S. G. Ovchinnikov, S. Sinogeikin, P. Chow, and Y. Xiao., *Proc. Nati. Acad. Sci.* **110**, 7142 (2013).
23. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, *УФН* **179**, 1047 (2009).