

*Н.И. Полушин, В.В. Яковлев, А.В. Елютин,
А.И. Лантев, А.А. Поздняков*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ОЧИСТКА ОТ АЗОТА ЖЕЛЕЗА, ПРИМЕНЯЕМОГО ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА НА ЗАТРАВКЕ

При различных химических процессах, например, при использовании железа в качестве составной части катализатора синтеза алмазов, требуется снижение в нем концентрации азота. Это связано с тем, что азот из расплава катализатора попадает в растущий алмаз, что оказывает отрицательное влияние на его физические свойства [1]. В то же время повышенное содержание углерода в сплаве-катализаторе не оказывает существенного влияния на его каталитические свойства. Поэтому снижение содержания азота в исходных материалах, применяемых при изготовлении катализатора, имеет важное значение.

Целью настоящей работы являлась разработка методики снижения содержания азота в железе, применяемом при синтезе алмазов как в чистом виде, так и в виде сплава с никелем, кобальтом, марганцем и другими металлами.

Очистку от азота проводили вакуумной плавкой с одновременным введением в исходную шихту оксида металла и восстановителя для осуществления интенсивного процесса барботирования расплава пузырьками CO, абсорбирующими азот. При деазотации использовали реагент в виде смеси Fe₂O₃ + C, при нагреве которой до высоких температур происходит интенсив-

ное выделение газообразного CO. Химический состав исходных материалов представлен в табл. 1.

Определение содержания азота проводили на приборе LECO TC-36 методом высокотемпературной газовой экстракции (восстановительное плавление в графитовом тигле и последующий анализ газовой фазы). [N] – анализ по теплопроводности (катометр). Чувствительность прибора 5·10⁻⁵ %.

Содержание кислорода и азота в исходном и термообработанном железе представлено в табл. 2.

Эксперименты по деазотации проходили следующим образом: после помещения тигля с реакционной смесью в вакуумную печь проводили нагрев до определенной температуры, прекращали вакуумирование реакционной камеры и записывали изменения давления по показаниям вакуумметра с использованием термометрического датчика, по которым судили о кинетике выделения газов из реакционной смеси. Предварительно определяли натекание в вакуумной печи, которое составило не более 1 % от увеличения давления за счет выделения газов из реакционной смеси. После завершения процесса газовой выделенности при выбранной температуре

Таблица 1

Химический состав исходных материалов

Материал	Массовая доля элемента, %					
	Si	Mn	Ni	Cu	Al	Mg
Порошок железа карбонильный марки ПЖОК1 (ГОСТ 9849 – 74)	0,07	0,02	0,08	0,06	0,26	0,04
Fe ₂ O ₃	0,09	0,006	–	0,02	–	0,003

Таблица 2

Содержание газов в исходном и термообработанном железе

Образец	Вид обработки	[O], % (по массе)	[N], % (по массе)
Fe – формованный	$P = 0,63 \text{ МПа}$	0,46	0,0020
Fe – формованный и отожженный в вакууме	$T = 1350 \text{ }^\circ\text{C}$ $P = 10^{-5} \text{ мм.рт.ст}$	0,37	0,0006

реакционную камеру снова вакуумировали, повышали температуру до выбранного значения и проводили запись изменения давления и так до конца эксперимента. Изотермические зависимости изменения давления в

реакционной камере приведены на рис. 1 – 8. Описание условий проведения экспериментов и результаты определения кислорода и азота в реакционной смеси приведены в табл. 3.

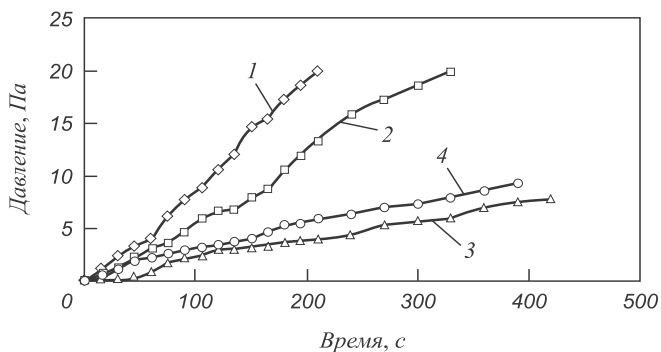


Рис. 1. Зависимость давления от времени для эксперимента 1, °С: 1 – 800; 2 – 1000; 3 – 1200; 4 – 1400

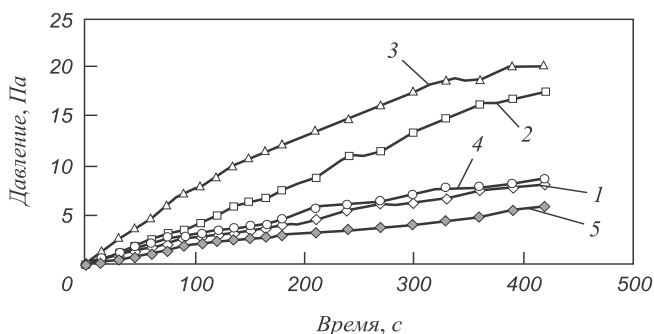


Рис. 5. Зависимость давления от времени для эксперимента 5, °С: 1 – 900; 2 – 1000; 3 – 1200; 4 – 1400 (1); 5 – 1400 (2)

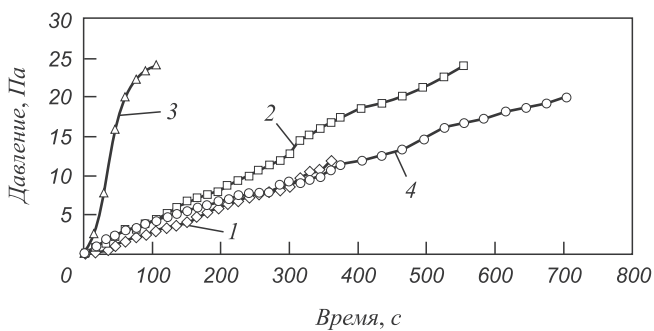


Рис. 2. Зависимость давления от времени для эксперимента 2, °С: 1 – 900; 2 – 1000; 3 – 1200; 4 – 1400

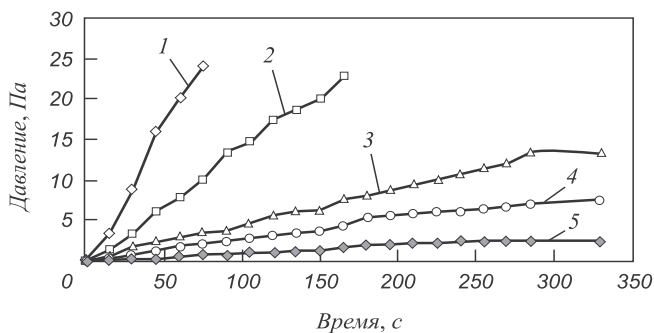


Рис. 6. Зависимость давления от времени для эксперимента 6, °С: 1 – 1000; 2 – 1200; 3 – 1400 (1); 4 – 1400 (2); 5 – 1400 (3)

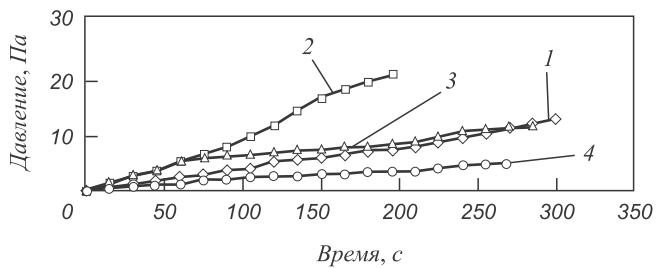


Рис. 3. Зависимость давления от времени для эксперимента 3, °С: 1 – 600; 2 – 1000; 3 – 1200 (1); 4 – 1200 (2)

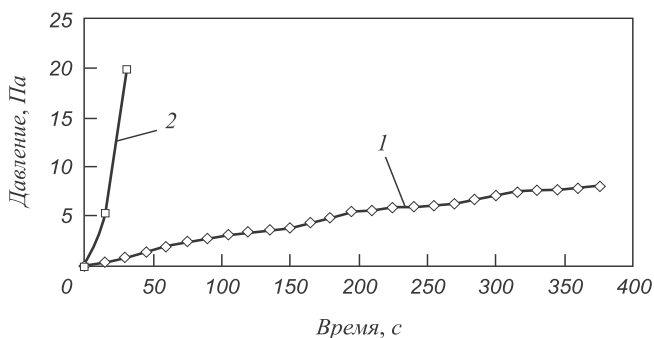


Рис. 7. Зависимость давления от времени для эксперимента 7, °С: 1 – 1000; 2 – 1200

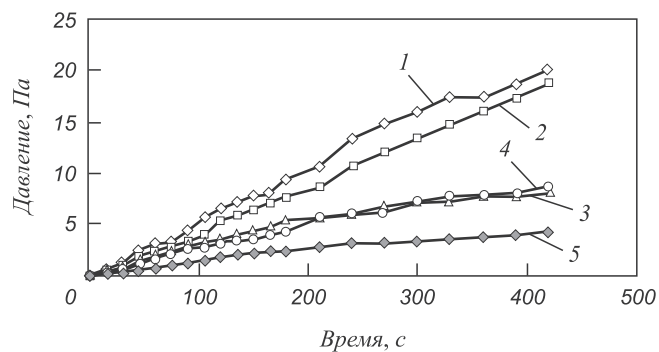


Рис. 4. Зависимость давления от времени для эксперимента 4, °С: 1 – 900; 2 – 1000; 3 – 1200; 4 – 1400 (1); 5 – 1400 (2)

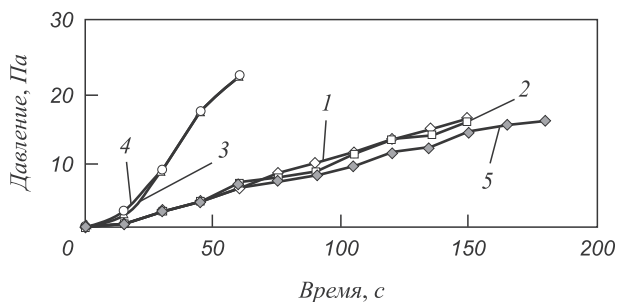


Рис. 8. Зависимость давления от времени для эксперимента 8, °С: 1 – 900; 2 – 1000; 3 – 1100 (1); 4 – 1100 (2); 5 – 1200

Условия эксперимента и содержание газов в сплавах

Номер эксперимента	Состав реакционной шихты	Распределение реагента в исходном материале	[O], % (по массе)	[N], % (по массе)
1	Основная шихта: 8 г карбонильного железа и 62,05 г железа с 4 % углерода в виде гранул размером от 0,5 до 2 мм. Газовыделяющая шихта: таблетки, 91 % Fe, 5 % Fe ₂ O ₃ , 4 % C массой 2,375 г. Отжиг при 800, 1000, 1200, 1400 °C.	В таблетках под исходным материалом	0,012	0,00044
2	Основная шихта: 13,8 г карбонильного железа и 62,05 г железа с 4 % углерода в виде гранул размером от 0,5 до 2 мм. Газовыделяющая шихта: таблетки, 82 % Fe ₂ O ₃ , 18 % C массой 1,72 г. Отжиг при 900, 1000, 1200, 1400 °C.	–”–	0,012	0,00032
3	Основная шихта: 15,75 г карбонильного железа и 62,05 г железа с 4 % углерода в виде гранул размером от 0,5 до 2 мм. Газовыделяющая шихта: таблетки, 82 % Fe ₂ O ₃ , 18 % C массой 1,72 г. Отжиг при 600, 1000, 1200 °C.	В таблетках под исходным материалом	0,045	0,00095
4	Основная шихта: 15,75 г карбонильного железа и 62,05 г железа с 4 % углерода в виде гранул размером от 0,5 до 2 мм. Газовыделяющая шихта: таблетки, 82 % Fe ₂ O ₃ , 18 % C массой 1,72 г. Отжиг при 900, 1000, 1200, 1400 °C.	–”–	0,013	0,00051
5	Основная шихта: 75,37 г карбонильного железа и 2,48 г углерода в виде гранул размером от 0,5 до 2 мм. Газовыделяющая шихта: 82 % Fe ₂ O ₃ , 18 % C общей массой 1,72 г. Отжиг при 900, 1000, 1200, 1400 °C.	В смеси с исходным материалом	0,021	0,00049
6	Основная шихта: 43,94 г порошка железа с 4 % углерода. Газовыделяющая шихта: 82 % Fe ₂ O ₃ , 18 % C общей массой 9 г. Отжиг при 1000, 1200, 1400 °C.	–”–	0,024	0,00016
7	Основная шихта: 43,94 г порошка железа и 2,16 г графита. Газовыделяющая шихта: таблетки Fe ₂ O ₃ общей массой 9,83 г. Отжиг при 1000, 1200 °C.	В таблетках под исходным материалом	0,016	0,00052
8	Газовыделяющая шихта: 82 % Fe ₂ O ₃ , 18 % C общей массой 11,88 г без железа и графита. Отжиг при 900, 1000, 1100, 1200 °C.			

В эксперименте 1 (рис. 1) при наличии в таблетках смеси железа с реагентом Fe₂O₃ + C процесс газовой выделения зарегистрирован с 800 °C, который постепенно замедляется при 1000 – 1400 °C в связи с расходом реагента. В экспериментах 3, 4 (рис. 3, 4) приблизительно такой же ход газовой выделения, как в эксперименте 1. В эксперименте 2 исследовано влияние более длительной выдержки реакционной шихты при температуре 900 – 1000 °C, максимальное газовыделение происходило при 1200 °C. Следовательно можно заключить, что наиболее интенсивное газовыделение наблюдалось при сохранении достаточного количества реагента до температуры 1200 °C, соответствующей переходу смеси Fe–C в жидкое состояние. Однако количество реагента к моменту превышения этой температуры оказывается недостаточным. В связи с этим при повышении температуры расплава до 1400 °C не

наблюдается интенсивного газовой выделения из расплава (рис. 2).

В эксперименте 5 (рис. 5) для сравнения, вместо таблеток реагента, применена его смесь с гранулированным железом. При этом сохраняется, хотя и в меньшей степени, интенсивное выделение газа при температуре 1200 °C, как и в предыдущем эксперименте, и уменьшение газовой выделения при 1400 °C. Полученное за время откачки количество выделившегося газа может быть недостаточным для более полного удаления азота из металла. Поэтому для увеличения количества выделившегося газа, абсорбирующего азот, в следующих экспериментах количество реагента было увеличено до 3,5 – 10 г (~7 – 20 % от массы металла, эксперименты 6, 7). В эксперименте 6 (рис. 6) был опробован вариант перенесения основной части газовой выделения от температур 1000 – 1200 °C на 1400 °C, при которой про-

должительность выдержки увеличили. В этом эксперименте наблюдалось значительное выделение газов при 1000 и 1200 °С, при 1400 °С длительность выдержки достигала 300 с, при повторных измерениях при 1400 °С процесс газовой выделению замедлялся. Это говорит о том, что реагент еще сохранялся, что должно приводить к более полному удалению азота из расплава.

В эксперименте 7 (рис. 7), имевшем большее время выдержки металла при 1000 °С, при кратковременной выдержке при 1200 °С наблюдалось резкое повышение давления с выбросом металла из тигля. Такой ход процесса является нежелательным для получения металла компактной формы с низким содержанием азота. Более благоприятный ход процесса отмечен в эксперименте 6, когда большее время выдержки приходилось на 1200 и 1400 °С. Наблюдающееся в некоторых опытах с увеличенным количеством реагента слишком интенсивное выделение газа, приводящее к выбросу металла, показало целесообразность перевода высшего оксида Fe_2O_3 в оксиды Fe_3O_4 и FeO . Возможность протекания такого процесса показана в эксперименте 8, где исследовано газовой выделение из реагента при отсутствии основного металла (рис. 8). Из рис. 8 видно, что процесс перехода Fe_2O_3 в низшие оксиды получает наибольшее развитие при 1100 °С.

Для экспериментов 2, 5, 6 была рассчитана средняя скорость газовой выделению. Скорость газовой выделению в зависимости от температуры показана на рис. 9. Максимальная скорость во всех четырех случаях наблюдается при 1200 °С, что соответствует появлению жидкой фазы в реакционном объеме. В эксперименте 2 реагент применялся в виде таблеток, для них получена более высокая скорость газовой выделению, чем в случае применения реагента в виде смеси – эксперименты 5, 6. В случае, когда применялось большее количество реагента, скорость газовой выделению получалась выше. Полученные в экспериментах данные по исследованию влияния различных факторов на деазотацию подтверждаются анализом сплава на содержание азота и кислорода.

Максимальное содержание азота в конечном сплаве получено при менее благоприятных условиях газовой выделению и составляет соответственно 0,00095 % азота и 0,045 % кислорода. Минимальное содержание азота достигнуто в экспериментах 2 и 6 и составляет соответственно 0,00032 и 0,00016 %. Из этого можно заключить, что условиями максимальной деазотации металла являются интенсивное выделение газа из расплава в момент его плавления (эксперимент 2) и достаточные

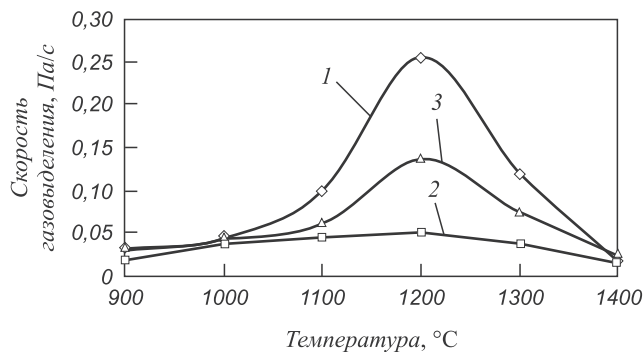


Рис. 9. Зависимость скорости dp/dT газовой выделению от температуры для экспериментов: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 6

выдержки расплавленного металла при 1400 °С в присутствии необходимого для удаления азота количества реагента.

Из результатов следует, что в выбранных условиях можно получить высокую интенсивность газовой выделению с достаточной степенью регулируемости.

Выводы. Установлено, что исследуемый метод понижения содержания азота в расплаве железа газообразующими реакциями позволяет существенно (до 4 раз) уменьшить содержание азота по сравнению с начальным его содержанием. Для достижения низкого уровня содержания азота целесообразно использовать реагент $Fe_2O_3 + C$, дающий при температурах деазотации интенсивное выделение газообразного CO . Для интенсивного протекания газообразования необходим более полный контакт Fe_2O_3 и C в реагенте, что достигается при применении реагента в виде смеси с исходным материалом. Необходимым условием наличия достаточного количества реагента при температурах 1200, 1400 °С является предотвращение его расходования во время нагрева металла в условиях эксперимента. Для получения сплавов на основе железа с минимальным содержанием азота большое значение имеет величина выдержки расплава при 1400 °С, при которой происходит дальнейшее удаление азота до низких концентраций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алмаз в электронной технике: Сб. ст. / Отв. ред. В.Б. Квасков. – М.: Энергоиздат, 1990. –248 с.

© 2012 г. Н.И. Полушин, В.В.Яковлев, А.В. Елютин, А.И. Латтев, А.А. Поздняков
Поступила 19 апреля 2012 г.