

УДК 546.271:661.875

**СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ДИБОРИДА ХРОМА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА\*****Крутский Ю.Л.<sup>1</sup>**, к.т.н., доцент кафедры химии и химической  
технологии (j\_krutski@rambler.ru)**Дюкова К.Д.<sup>2</sup>**, инженер аналитической лаборатории (dyukova\_kx701@mail.ru)**Кузьмин Р.И.<sup>1</sup>**, аспирант кафедры материаловедения  
в машиностроении (kuzmin.2010@corp.nstu.ru)**Нецкина О.В.<sup>3,4</sup>**, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории исследования  
гидридных соединений (netskina@catalysis.ru)**Иорх А.Е.<sup>1</sup>**, бакалавр кафедры материаловедения в машиностроении (fronghlight@mail.ru)<sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет  
(630073, Россия, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20)<sup>2</sup> ООО «Международный научный центр по теплофизике и энергетике»  
(630090, Россия, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 7/11)<sup>3</sup> Институт катализа им. А.В. Борескова СО РАН  
(630090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3)<sup>4</sup> Новосибирский государственный университет  
(630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2)

**Аннотация.** Представлены результаты исследования процесса синтеза высокодисперсного порошка диборида хрома. Диборид хрома был получен восстановлением оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  нановолокнистым углеродом (НВУ) и карбидом бора в индукционной печи в среде аргона. НВУ – продукт каталитического разложения легких углеводородов. Основной характеристикой НВУ является высокое значение площади удельной поверхности (~150 000 м<sup>2</sup>/кг), что существенно выше, чем у сажи (~50 000 м<sup>2</sup>/кг). Содержание примесей в НВУ находится на уровне 1 % (по массе). Использованный в качестве реагента карбид бора характеризовался высокой дисперсностью (на уровне ~2 мкм) и незначительным содержанием примесей – не более 1,5 % (по массе). На основе анализа диаграммы состояния системы Cr–B определены состав шихты и верхний температурный предел реакции боридообразования для получения диборида хрома  $\text{CrB}_2$  в порошкообразном состоянии. На основе термодинамического анализа определена температура начала реакции восстановления оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  углеродом и карбидом бора при различных давлениях CO. Состав и характеристики диборида хрома изучены с использованием рентгенофазового анализа, метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), сканирующей электронной микроскопии с применением локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX), низкотемпературной адсорбции азота с последующим определением удельной поверхности по методу БЭТ, седиментационного анализа, синхронной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК). Полученный при оптимальных параметрах материал представлен одной фазой – диборидом хрома  $\text{CrB}_2$ . Содержание примесей в дибориде хрома не превышает 2,5 % (по массе). Частицы порошка преимущественно агрегированы. Средний размер частиц и агрегатов составляет 7,95 мкм с широким диапазоном распределения по размерам. Площадь удельной поверхности однофазного образца составляет 3600 м<sup>2</sup>/кг. Окисление диборида хрома начинается при температуре 430 °С и при достижении температуры 1000 °С степень окисления составляет примерно 25 %. Оптимальными параметрами синтеза являются соотношение реагентов по стехиометрии на получение диборида хрома при температуре 1700 °С и времени выдержки 20 мин. Показано, что для такого процесса нановолокнистый углерод является эффективным реагентом и что оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  практически полностью восстанавливается до диборида хрома.

**Ключевые слова:** высокодисперсный порошок, синтез, диборид хрома, нановолокнистый углерод, карбид бора, восстановление, индукционный нагрев.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-10-800-806

**ВВЕДЕНИЕ**

Диборид хрома  $\text{CrB}_2$  характеризуется тугоплавкостью, химической инертностью, высокими значениями

твердости и теплопроводности [1]. Он используется в виде компонентов наплавочных порошковых смесей, стойких к абразивному износу [2], при нанесении износостойких покрытий на изделия из нержавеющей стали и на твердосплавный инструмент [3, 4], изготовлении высококачественной керамики [5].

Синтез диборида хрома из элементов был реализован при механоактивации шихты с последующей ее термической обработкой при 1000 °С в вакууме. Полученный

\* Работа выполнена в Новосибирском государственном техническом университете при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства (договор № 02.G25.31.0144 от 01.12.2015 г.).

продукт, помимо целевого соединения, содержал низшие боридные фазы ( $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}_3$ ) [6]. Боротермический метод получения этого соединения был описан ранее [7]. Особенностью боротермических процессов является повышенный (сверх стехиометрического) расход бора. Карботермический синтез был изучен в работе [8]. Исходными реагентами служили оксид хрома, борная кислота и сажа. Смесь предварительно перемешивалась в шаровой мельнице в течение 6 ч. Процесс синтеза проводился в среде водорода. Оптимальными параметрами синтеза являются температура  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ , сравнительно длительное время (2,5 ч). При металлотермическом методе восстановителем может служить магний [9]. Характерной особенностью металлотермических процессов является необходимость очистки целевых продуктов от соединений металлов-восстановителей (в данном случае оксида  $\text{MgO}$ ). Карбидоборный процесс был описан в работе [10]. В качестве источника углерода использовалась ламповая сажа с удельной поверхностью  $50\ 000\ \text{м}^2/\text{кг}$ . Поскольку химический состав промышленного карбида бора вследствие наличия в нем значительного количества примесей отличается от теоретического для  $\text{V}_4\text{C}$  [11], то при расчете состава шихты проводили соответствующий пересчет количества сажи, добавляемой в шихту. Оптимальные параметры процесса синтеза диборида хрома следующие: температура  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ , время синтеза 60 мин, защитная атмосфера из водорода. Размер частиц полученного диборида хрома не приводится. Синтез диборида хрома этим процессом также описан в работе [12]. Для экспериментов применялся порошок карбида бора с содержанием примесей примерно 2 % (по массе) со средним размером частиц 5,34 мкм, а также порошок нефтяного кокса со средним размером частиц 13,9 мкм. Эксперименты проводились в индукционной печи в условиях глубокого вакуума ( $10^{-5}\ \text{бар} \approx 1\ \text{Па}$ ). Время выдержки во всех случаях составляло 2 ч. Однофазный продукт, содержащий только диборид хрома, получен при температуре  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ . Полученный образец затем измельчали в мельнице до размеров 4–5 мкм. Синтез ультратонкого порошка диборида хрома осуществлен при восстановлении оксида хрома пропан-бутаном в присутствии бора в потоке азото-водородной плазмы [13]. Средний размер частиц 41 нм, содержание основного вещества 90,05–93,55 % (по массе).

Высказывается мнение [14], что карбидоборный метод наиболее перспективен для организации крупномасштабного производства диборидов переходных металлов, в том числе и диборида хрома. Однако следует отметить, что сведения о влиянии вида углеродного материала, а также чистоты и дисперсности карбида бора на параметры синтеза карбидоборным методом диборида хрома и, в особенности, на его характеристики в литературе ограничены. В частности, практически полностью отсутствует информация об использовании в качестве реагентов нановолокнистого углерода

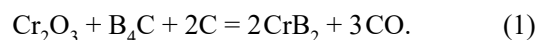
(НВУ), полученного при каталитическом пиролизе легких углеводородов [15] и высокодисперсного карбида бора с незначительным содержанием примесей [16]. В то же время установлено, что они являются эффективными реагентами для синтеза высокодисперсного порошка диборида титана [17].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния температуры на процесс синтеза диборида хрома карбидоборным методом с использованием в качестве реагентов НВУ и высокодисперсного карбида бора и изучение характеристик и свойств продуктов реакции.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Нановолокнистый углерод состоит из гранул размером 4–8 мм, образованных плотно переплетенными нанонитями диам. 30–100 нм. НВУ достаточно чист: находящиеся в нем примеси представляют собой остатки исходного катализатора (90 %  $\text{Ni}$ /10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); их содержание не превышает 1 % (по массе) [15]. Для проведения синтеза гранулы НВУ растирались в агатовой ступке и просеивались через сито 100 мкм. Удельная поверхность измельченного НВУ находится на уровне  $150\ 000\ \text{м}^2/\text{кг}$ , т.е. существенно выше, чем у ламповой сажи (примерно  $50\ 000\ \text{м}^2/\text{кг}$ ) [10, 15]. На снимках просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), полученных на микроскопе JEM-2010 (JEOL), отчетливо видно, что при сопоставимых размерах поверхность частиц НВУ по сравнению с сажой развита значительно более сильно (рис. 1). Другими реагентами были оксид хрома (ГОСТ 2912–79, сорт ОХП-1, примерно 99 % чистоты, средний размер 50 % (по массе) частиц  $D_{50} = 1,59\ \text{мкм}$ ) и карбид бора со средним размером частиц 2,1 мкм и содержанием примесей около 1,5 % (по массе) [16]. Все они перед использованием выдерживались в печи при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  для удаления влаги.

Известно, что диборид хрома имеет очень узкую область гомогенности (66–70 ат. % В) [1, 18], поэтому для его получения без примесей исходных реагентов шихта готовилась строго по стехиометрии для реакции:



На практике даже при незначительной неоднородности шихты (например, во время расслаивания при длительном хранении или вибрации) в системе  $\text{Cr}-\text{B}$  возможно появление жидкой фазы уже при температуре около  $1830\text{ }^\circ\text{C}$  [18]. Поэтому для получения диборида хрома в виде порошка синтез его целесообразно проводить при температурах, заведомо не превышающих это значение. Смешивание компонентов осуществлялось в шаровой планетарной мельнице АГО-2С при ускорении 20g, времени смешения 5 мин и отношении массы загрузки к массе шаров 8:150.

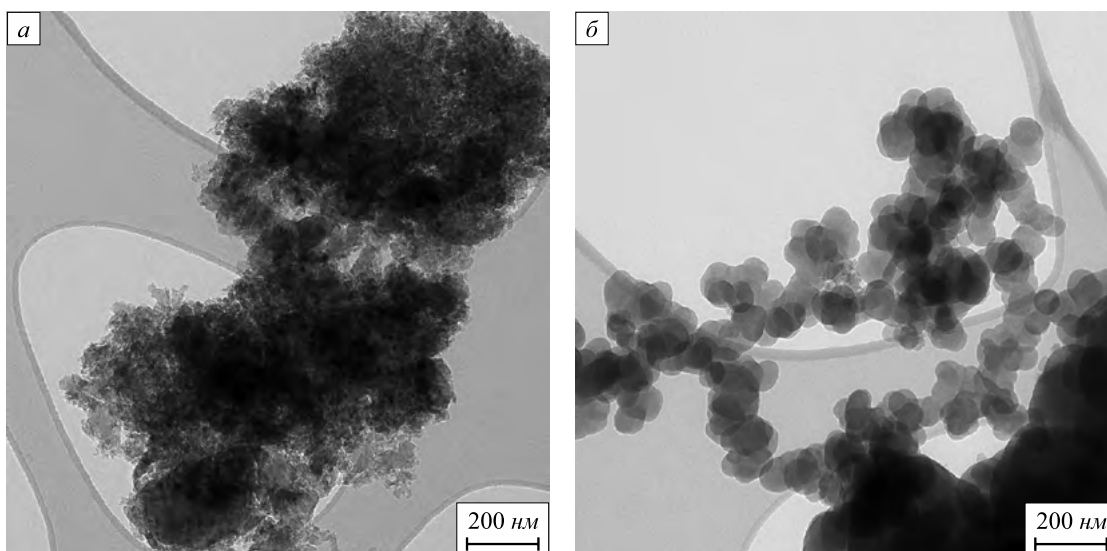


Рис. 1. Снимки ПЭМ образцов измельченных НВУ (а) и сажи (б)

Fig. 1. TEM images of the samples of grinded NFC (a) and carbon black (b)

Изменение свободной энергии для реакции (1) при давлении монооксида углерода 0,1 МПа, вычисленное по термодинамическим данным [1, 19], становится отрицательным при температурах выше 1210 К, или около 940 °С. При уменьшении давления СО эта температура существенно снижается. Например, при давлении СО, равном 0,0001 МПа, она составляет примерно 890 К, или около 620 °С. Для обеспечения полноты протекания реакции (1) могут потребоваться более высокие температуры. Эксперименты были проведены при температурах: 1300, 1500 и 1700 °С (образцы 1, 2, 3 соответственно). Время выдержки шихты при этих температурах во всех случаях составляло 20 мин, поскольку на основании предыдущих экспериментов [16, 17] было установлено, что для такой массы шихты оно является оптимальным. Температуры плавления всех реагентов выше [1, 19, 20], поэтому при термической обработке шихты жидкая фаза должна отсутствовать. Диборид хрома плавится при температуре около 2200 °С [1], в связи с чем при температурах процесса он должен образовываться в порошкообразном состоянии.

Эксперименты выполнялись в индукционной печи тигельного типа модели ВЧ-25АВ (ООО ТД «Мосиндуктор») в среде аргона, что уменьшало парциальное давление СО и позволяло снижать температуру синтеза и предотвращать нежелательное азотирование карбида бора. Шихта массой примерно 20 г засыпалась в тигли из углерода, помещаемые в кварцевый реактор. Через реактор, вставляемый в многovitковый индуктор печи, продувался аргон. Температура в реакторе измерялась пирометром. После завершения реакции реактор охлаждался до комнатной температуры в потоке аргона и после этого продукты реакции извлекались из тигля. Определение полноты прохождения реакции проводилось путем взвешивания шихты и продуктов реакции

и сопоставления экспериментальных данных с теоретическими (теоретическая потеря массы составляет 36,16 % (по массе), а с учетом незначительного содержания примесей в реагентах немного ниже).

Продукты реакций исследовались рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,15406$  нм). Размер кристаллитов в фазе диборида хрома определяли по формуле Шеррера с учетом инструментального уширения [21]. Определение содержания бора и прочих элементов выполнялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре IRIS Advantage (Thermo Jarrell Ash Corporation). Морфологию поверхности и элементный состав образцов изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) S-3400N производства фирмы «Hitachi», оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа производства фирмы «Oxford Instruments». Текстульные характеристики образцов определяли по изотермам низкотемпературной адсорбции и десорбции азота при 77 К, полученным на приборе Quantachrom NOVA 2200e. Седиментационный анализ выполняли на лазерном анализаторе частиц MicroSizer 201 ВА Инструментс. Термоокислительную стабильность полученных образцов определяли с использованием прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 С Jupiter.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам экспериментов для образцов 1, 2, 3 убыль массы составляет 24,4; 31,1 и 36,1 % (по массе) соответственно. Из представленных результатов следует, что при температурах 1300 и 1500 °С реакция борообразования имеет место, однако не проходит до

конца. Значение убыли массы, близкое к расчетному, относится к образцу, синтезированному при 1700 °С. Дифрактограммы образцов приведены на рис. 2.

Дифрактограмма образца, синтезированного при температуре 1300 °С, представлена пиками, относящимися к фазам CrB, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, CrB<sub>2</sub>. На дифрактограмме образца, полученного при температуре 1500 °С, имеются рефлексы фаз CrB, CrB<sub>2</sub> и наиболее четкий рефлекс фазы Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>. Вероятно, процесс образования диборида хрома протекает через постепенное превращение фаз CrB → Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> → CrB<sub>2</sub> (от низших по содержанию бора к высшим).

По результатам элементного анализа, выполненного методом АЭС-ИСП, в образце 3 (химическое превращение в данных условиях осуществляется практически полностью) содержание хрома и бора составляет 68,06 и 31,07 % (по массе) соответственно. Расчетное содержание хрома в дибориде хрома составляет 70,27 % (по массе), а бора 29,73 % (по массе). Таким образом, содержания основных элементов в образце 3 близки к расчетным, что свидетельствует о значительной чистоте продукта реакции (на уровне примесей в нем содержатся Al, Mn, Zn, Fe, Co, Ni). Суммарное их содержание составляет 1,56 % (по массе). С учетом возможного содержания в дибориде хрома некоторых количеств кислорода и углерода наличие примесей в нем можно оценить в пределах примерно 2,5 % (по массе). Применение более высокой температуры нецелесообразно, поскольку это явно приведет к нежелательному увеличению размеров частиц. Таким образом, оптимальные условия синтеза диборида хрома в данном случае следующие: мольное соотношение реагентов по стехиометрии для осуществления реакции (1), выдержка в течение 20 мин при температуре 1700 °С.

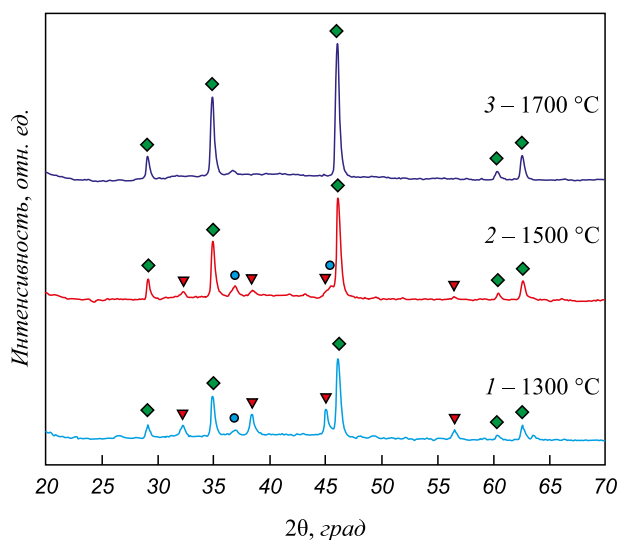


Рис. 2. Дифрактограммы образцов 1 – 3:

● – Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>; ▼ – CrB; ◆ – CrB<sub>2</sub>

Fig. 2. XRD patterns of the samples 1 – 3:

● – Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>; ▼ – CrB; ◆ – CrB<sub>2</sub>

Электронные микрофотографии образцов, полученных при разных температурах, представлены на рис. 3. При температурах термической обработки 1300 °С (образец 1) и 1500 °С (образец 2) целевая реакция проходит не до конца, о чем свидетельствует наличие на снимках частиц разной морфологии. Образец, синтезированный при 1700 °С, представлен однородными частицами неправильной формы с размерами преимущественно 1 – 5 мкм. Некоторые частицы образуют агрегаты размерами 20 – 30 мкм. По результатам энерго-

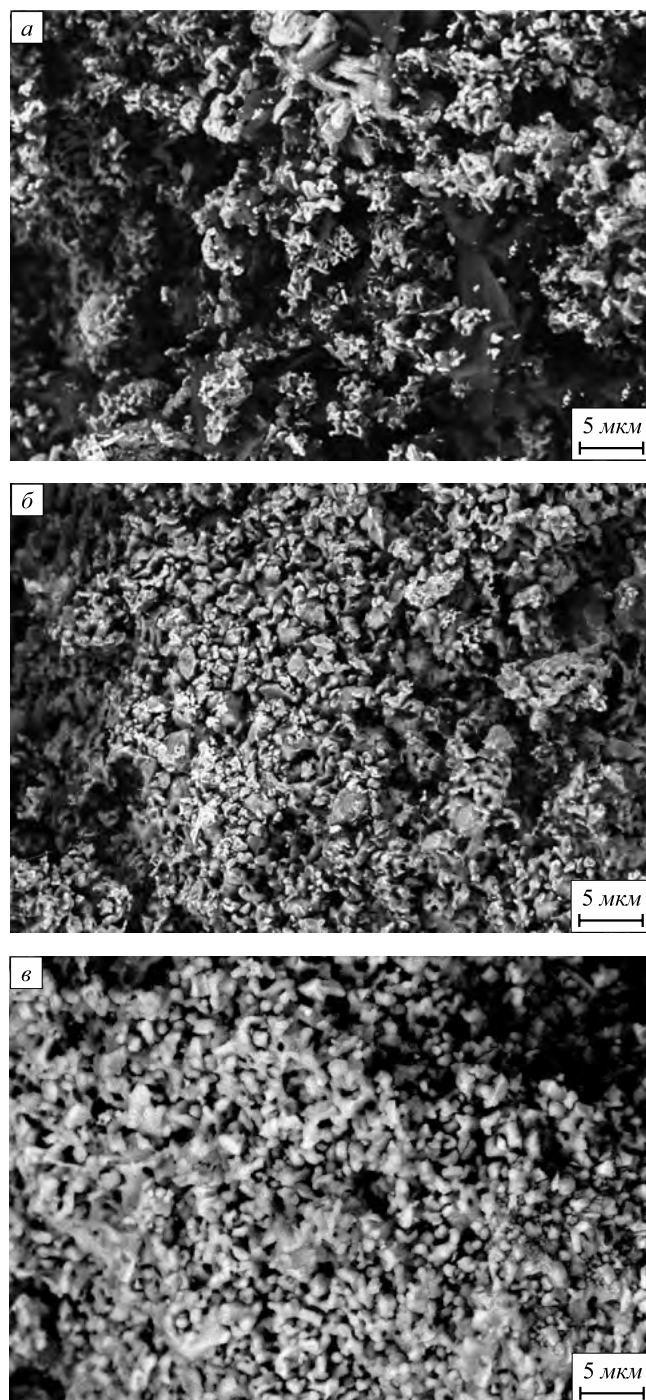


Рис. 3. Снимки СЭМ образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в)

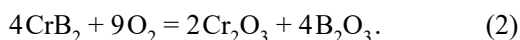
Fig. 3. SEM images of the samples 1 (a), 2 (б), 3 (в)

дисперсионного анализа образец 3 содержит хром, бор, а также незначительные количества кислорода и углерода; наличие азота не обнаружено, поскольку синтез проводился в среде аргона.

Значение площади удельной поверхности однофазного образца 3 составляет  $3600 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; тогда средний размер «первичных» частиц в нем, оцененный в предположении их шарообразной формы, составляет 319 нм.

По методике, приведенной в работе [22], «геометрическим методом» определены средние размеры частиц/агрегатов, величины стандартных отклонений, диапазонов дисперсности и показателей асимметричности. Их значения следующие: средний размер частиц 7,95 мкм, средний размер 50 % (по массе) частиц  $D_{50} = 8,48 \text{ мкм}$ , стандартное отклонение 2,24 мкм, степень асимметричности  $-0,16$ . Из этих сведений следует, что частицы/агрегаты диборида хрома имеют широкий диапазон распределения по размерам (полидисперсны), а кривая распределения по размерам симметрична. Размеры «первичных» частиц в образце значительно меньше (см. выше, 319 нм  $\approx 0,3 \text{ мкм}$ ).

При нагреве диборида хрома в кислороде термодинамически наиболее вероятно протекание следующей реакции [23]:



Расчетная прибыль массы при этом составляет 97,30 % (по массе).

На рис. 4 представлена дериватограмма образца 3. Температура начала окисления этого образца составила примерно 430 °С. При температуре 1000 °С образец окислился частично, так как прирост массы составил всего примерно 25 % (по массе). Следовательно, доля окисленного диборида составила  $25/97,30 \approx 0,26$ . Это предположительно связано с защитным действием образующейся на поверхности частиц жидкой пленки оксида бора. Отсутствие экзотермического эффекта, сопровождающегося убылью массы при температуре около 500 °С, свидетельствует о практически полном отсутствии в образце примеси свободного углерода.

## Выводы

Проведено исследование процесса синтеза высокодисперсного порошка диборида хрома карбидоборным методом с использованием нановолокнистого углерода. Процесс проведен в индукционной печи тигельного типа в среде аргона. Оптимальные параметры процесса следующие: массовое соотношение реагентов по стехиометрии на диборид  $\text{CrB}_2$ ; время выдержки при температуре 1700 °С составляет 20 мин. Полученный продукт однофазный и содержит только диборид  $\text{CrB}_2$  с незначительным количеством примесей – примерно 2,5 % (по массе). По результатам растровой электронной микроскопии установлено, что частицы диво-

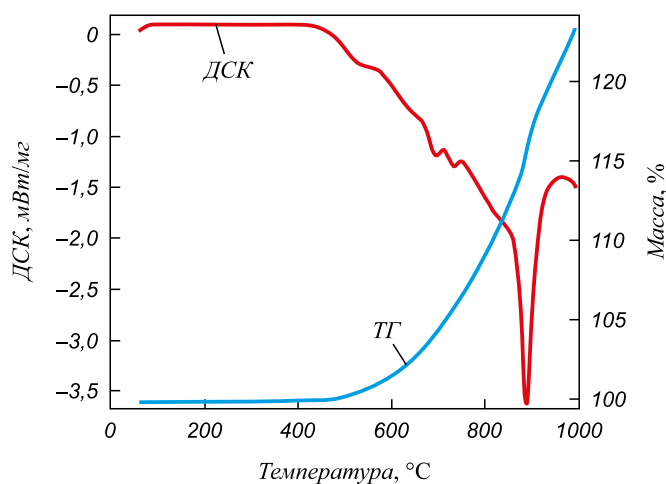


Рис. 4. Кривые ТГ/ДСК образца 3

Fig. 4. TG/DSC curves for sample 3

рида хрома имеют неправильную форму с размером 1 – 5 мкм. Частицы агрегированы. Величина площади удельной поверхности однофазного образца составляет  $3600 \text{ м}^2/\text{кг}$ , средний размер частиц/агрегатов 7,95 мкм. Частичное окисление диборида хрома происходит в температурном диапазоне 430 – 1000 °С. Показано, что нановолокнистый углерод может быть эффективно использован для синтеза диборида хрома.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
2. Артемьев А.А., Соколов Г.Н., Дубцов Ю.Н., Лысак В.И. Формирование композиционной структуры износостойкого наплавленного металла с боридным упрочнением // Изв. вуз. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 2. С. 44 – 48.
3. Jordan L.R., Betts A.J., Dahm K.L., Dearnley P.A., Wright G.A. Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel // Corrosion Science. 2005. Vol. 47. P. 1085–1096.
4. Dearnley P.A., Schellewald M., Dahma K.L. Characterisation and wear response of metal-boride coated WC–Co // Wear. 2005. Vol. 259. P. 861 – 869.
5. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Mechanical and electrical properties of  $\text{B}_4\text{C} - \text{CrB}_2$  ceramics fabricated by liquid phase sintering // Ceramics International. 2003. Vol. 29. P. 299 – 304.
6. Макаренко Г.Н., Крушинская Л.А., Тимофеева И.И., Мазера В.Е., Васильковская М.А., Уварова И.В. Особенности формирования диборидов переходных металлов IV-VI групп в процессе механохимического синтеза // Порошковая металлургия. 2014. № 9/10. С. 24–32.
7. Yeh C.L., Wang H.J. Preparation of borides in Nb–B and Cr–B systems by combustion synthesis involving borothermic reduction of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 490. P. 366–371.
8. Горбунов А.Е. Углетермический метод получения боридов хрома, молибдена и циркония // Порошковая металлургия. 1966. № 11. С. 52 – 56.
9. Torabi O., Golabgir M.H., Tajizadegan H. An investigation on the formation mechanism of nano  $\text{CrB}_2$  powder in the  $\text{Mg}-\text{B}_2\text{O}_3$ -

- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2015. Vol. 51. P. 50–55.
10. Карасев А.И. Получение порошков технических боридов титана, циркония, хрома и вольфрама борокарбидным методом // Порошковая металлургия. 1973. № 10. С. 1 – 5.
  11. Карбид бора / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарук, Б.Л. Грабчук – Киев: Наукова Думка, 1988. – 216 с.
  12. Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R.K., Suri A.K. Investigation on synthesis, pressureless sintering and hot pressing of chromium diboride // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 2009. Vol. 27. P. 912–918.
  13. Новые материалы и технологии. Экстремальные технологические процессы / Под ред. М.Ф. Жукова. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1992. – 183 с.
  14. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. – М.: Металлургия, Челябинское отделение, 1991. – 368 с.
  15. Kuvshinov G.G., Mogilynykh Yu.L., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition // Carbon. 1999. Vol. 37. P. 1239–1246.
  16. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Sokolov V.V. etc. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon // Nanotechnologies in Russia. 2013. Vol. 8. No. 3/4. P. 191–198.
  17. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Antonova E.V. etc. Synthesis of fine dispersed titanium diboride from nanofibrous carbon // Ceramics International. 2017. Vol. 43. P. 3212 – 3217.
  18. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
  19. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
  20. Свойства элементов: Справочник / Под ред. М.Е. Дриц. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
  21. West A.R. Solid State Chemistry and Its Applications. Part I. Chichester, John Wiley, 1984. – 734 p.
  22. Blott S.J., Pye K. A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments // Earth Surface Processes and Landforms. 2001. Vol. 26. P. 1237–1248.
  23. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. – Киев: Наукова Думка, 1981. – 192 с.

Поступила 6 июня 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 10, pp. 800–806.

## SYNTHESIS OF FINELY DISPERSED CHROMIUM DIBORIDE FROM NANOFIBROUS CARBON

Yu.L. Krutskii<sup>1</sup>, K.D. Dyukova<sup>2</sup>, R.I. Kuz'min<sup>1</sup>, O.V. Netskina<sup>3,4</sup>, A.E. Iorkh<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>LLC “International Research Center for Thermal Physics and Energy”, Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup>Boreskov Institute of catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>4</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

**Abstract.** The paper presents experimental data on synthesis of finely dispersed powder of chromium diboride. Chromium diboride was prepared by reduction of chromium oxide Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with nanofibrous carbon (NFC) and boron carbide in the induction furnace under argon atmosphere. NFC is a product of catalytic decomposition of light hydrocarbons. The main characteristic of a NFC is high specific surface area (~150,000 m<sup>2</sup>/kg), which is significantly higher than that of soot (~50,000 m<sup>2</sup>/kg). The content of impurities in NFC is about 1 wt %. Boron carbide used as a reagent is characterized by high dispersity (at the level of ~2 μm) and insignificant content of impurities – no more than 1.5 wt %. Based on analysis of state diagram of the Cr–B system, composition of the charge and upper temperature limit of diboride formation reaction were determined for obtaining chromium diboride in powder state. According to the results of thermodynamic analysis, the temperature of beginning of reaction for chromium oxide Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduction by carbon and boron carbide was determined at various CO pressures. Composition and characteristics of chromium diboride were studied using X-ray phase analysis, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (AES-ISP), scanning electron microscopy using local energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX), low-temperature adsorption of nitrogen, followed by determination of specific surface area by BET method, sedimentation analysis, synchronous thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG/DSC). The material obtained at optimal parameters is represented by a single phase – chromium diboride CrB<sub>2</sub>. The content of impurities in chromium diboride does not exceed 2.5 wt %. The powder particles were predominantly aggregated. The average size of the particles and aggregates is equal to 7.95 μm within a wide range of size distribution. The specific surface area of a single-phase sample is 3600 m<sup>2</sup>/kg. Oxidation of chromium diboride begins at a temperature of 430 °C and when the temperature reaches 1000 °C, the degree of oxidation is approximately 25 %. Optimum

synthesis parameters are the ratio of reagents according to stoichiometry to obtain chromium diboride at a temperature of 1700 °C and holding time of 20 min. It is shown that for this process nanofibrous carbon is an effective reducing agent and that chromium oxide Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is almost completely reduced to diboride CrB<sub>2</sub>.

**Keywords:** finely dispersed powder, synthesis, chromium diboride, nanofibrous carbon, boron carbide, reduction, induction heating.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2018-10-800-806

## REFERENCES

1. *Svoistva, poluchenie i primeneniye tugoplavkikh soedinenii: spravochnik* [Properties, production and application of refractory compounds: Reference book]. Kosolapova T.Ya. ed. Moscow: Metallurgiya, 1986, 928 p. (In Russ.).
2. Artem'ev A.A., Sokolov G.N., Dubtsov Yu.N., Lysak V.I. Formation of a composite structure of wear-resistant weld metal with boride hardening. *Izv. vuz. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2014, no.2, pp. 44–48. (In Russ.).
3. Jordan L.R., Betts A.J., Dahm K.L., Dearnley P.A., Wright G.A. Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel. *Corrosion Science*. 2005, vol. 47, pp. 1085–1096.
4. Dearnley P.A., Schellewald M., Dahma K.L. Characterisation and wear response of metal-boride coated WC–Co. *Wear*. 2005, vol. 259, pp. 861–869.
5. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Mechanical and electrical properties of B<sub>4</sub>C–CrB<sub>2</sub> ceramics fabricated by liquid phase sintering. *Ceramics International*. 2003, vol. 29, pp. 299–304.
6. Makarenko G.N., Krushinskaya L.A., Timofeeva I.I., Matsera V.E., Vasil'kovskaya M.A., Uvarova I.V. Features of formation of diborides of transition metals of IV–VI groups in the process of mechanochemical synthesis. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2014, no. 9/10, pp. 24–32. (In Russ.).
7. Yeh C.L., Wang H.J. Preparation of borides in Nb–B and Cr–B systems by combustion synthesis involving borothermic reduction of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, vol. 490, pp. 366–371.
8. Gorbunov A.E. Carbon-thermal method of obtaining borides of chromium, molybdenum and zirconium. *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1966, no. 11, pp. 52–56. (In Russ.).

9. Torabi O., Golabgir M.H., Tajizadegan H. An investigation on the formation mechanism of nano CrB<sub>2</sub> powder in the Mg-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015, vol. 51, pp. 50–55.
  10. Karasev A.I. Preparation of powders of technical borides of titanium, zirconium, chromium and tungsten by borocarbide method. *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1973, no. 10. pp. 1–5. (In Russ.).
  11. Kislyi P.S., Kuzenkova M.A., Bodnaruk N.I., Grabchuk B.L. *Karbid bora* [Boron carbide]. Kiev: Naukova Dumka, 1988, 216 p. (In Russ.).
  12. Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R.K., Suri A.K. Investigation on synthesis, pressureless sintering and hot pressing of chromium diboride. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2009, vol. 27, pp. 912–918.
  13. *Novye materialy i tekhnologii. Ekstremal'nye tekhnologicheskie protsessy* [New materials and technologies. Extreme technological processes]. Zhukov M.F. ed. Novosibirsk: Nauka, Siberian Branch, 1992, 183 p. (in Russ.).
  14. Serebryakova T.I., Neronov V.A., Peshev P.D. *Vysokotemperaturnye boridy* [High-temperature borides]. Moscow: Metallurgiya, Chelyabinsk Branch, 1991, 368 p. (In Russ.).
  15. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition. *Carbon*. 1999. vol. 37, pp. 1239–1246.
  16. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Sokolov V.V. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon. *Nanotechnologies in Russia*. 2013, vol. 8, no. 3/4, pp. 191–198.
  17. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Antonova E.V., Sokolov V.V., Pichugin A.Yu., Maksimovskii E.A., Krutskaya T.M., Netskina O.V., Bataev I.A. Synthesis of fine dispersed titanium diboride from nanofibrous carbon. *Ceramics International*. 2017, vol. 43. pp. 3212–3217.
  18. Samsonov G.V., Vinitskii I.M. *Tugoplavkie soedineniya: spravochnik* [Refractory compounds: Reference book]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 560 p. (In Russ.).
  19. *Fiziko-khimicheskie svoystva okislov: spravochnik* [Physics and chemical properties of oxides: Reference book]. Samsonov G.V. ed. Moscow: Metallurgiya, 1978, 472 p. (In Russ.).
  20. *Svoystva elementov: spravochnik* [Properties of elements: Reference book]. Drits M.E. ed. Moscow: Metallurgiya, 1985, 672 p. (in Russ.).
  21. West A.R. *Solid State Chemistry and Its Applications. Part I*. Chichester, John Wiley, 1984, 734 p.
  22. Blott S.J., Pye K. Gradistat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001, vol. 26, pp. 1237–1248.
  23. Voitovich R.F. *Okislenie karbidov i nitridov* [Oxidation of carbides and nitrides]. Kiev: Naukova Dumka, 1981, 192 p. (In Russ.).
- Acknowledgement.** The study was carried out at Novosibirsk State Technical University with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under an integrated project aimed to develop a high-tech production facility (agreement no. 02.G25.31.0144 of 01.12.2015).
- Information about the authors:**
- Yu.L. Krutskii**, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Chemistry and Chemical Technology"* (j\_krutskii@rambler.ru)
- K.D. Dyukova**, *Engineer of analytical Laboratory* (dyukova\_kx701@mail.ru)
- R.I. Kuz'min**, *Postgraduate of the Chair "Materials Science in Mechanical Engineering"* (kuzmin.2010@corp.nstu.ru)
- O.V. Netskina**, *Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory of Hydride Investigation* (netskina@catalysis.ru)
- A.E. Iorkh**, *Bachelor of the Chair "Materials Science in Mechanical Engineering"* (fronghlight@mail.ru)

Received June 6, 2018