

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ДЛЯ СИНТЕЗА ВЫСШЕГО КАРБИДА ХРОМА*

Крутский Ю.Л.¹, к.т.н., доцент кафедры химии и химической технологии (j_krutskii@rambler.ru)

Дюкова К.Д.², инженер аналитической лаборатории (dyukova_kx701@mail.ru)

Кузьмин Р.И.¹, аспирант кафедры материаловедения в машиностроении (kuzmin.2010@corp.nstu.ru)

Максимовский Е.А.^{3,4}, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории эпитаксиальных слоев (eugene@niic.nsc.ru)

Веселов С.В.¹, к.т.н., доцент кафедры материаловедения в машиностроении (veselov@corp.nstu.ru)

¹ Новосибирский государственный технический университет (630073, Россия, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20)

² ООО «Международный научный центр по теплофизике и энергетике» (630090, Россия, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 7/11)

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (630090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3)

⁴ Новосибирский государственный университет (630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2)

Аннотация. Представлены результаты исследования процесса синтеза высокодисперсного порошка карбида хрома состава Cr_3C_2 . Карбид хрома был получен восстановлением оксида хрома Cr_2O_3 нановолокнистым углеродом (НВУ) в индукционной печи в среде аргона. НВУ – продукт каталитического разложения легких углеводородов. Основной характеристикой НВУ является высокое значение удельной поверхности (~150 000 м²/кг), что существенно выше, чем у сажи (~50 000 м²/кг). Содержание примесей в НВУ находится на уровне 1 % (по массе). На основе анализа диаграммы состояния системы Cr–C определены состав шихты и верхний температурный предел реакции карбидообразования для получения карбида хрома Cr_3C_2 в порошкообразном состоянии. На основе термодинамического анализа определена температура начала реакции карботермического восстановления оксида хрома Cr_2O_3 при различных давлениях СО. Изучены характеристики карбида хрома с использованием рентгенофазового анализа, пикнометрического анализа, 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 – карбидом хрома Cr_3C_2 . Частицы порошка преимущественно агрегированы. Средний размер частиц и агрегатов составляет 6,5 мкм с широким диапазоном распределения по размерам. Удельная поверхность однофазного образца составляет 2400 м²/кг. Окисление карбида хрома начинается при температуре примерно 640 °С и практически заканчивается при 1000 °С. Оптимальными параметрами синтеза являются соотношение реагентов по стехиометрии на получение карбида состава Cr_3C_2 при температуре 1300 °С и времени выдержки 20 мин. Показано, что для такого процесса нановолокнистый углерод является эффективным восстановителем и карбидизатором и что оксид хрома Cr_2O_3 практически полностью восстанавливается до карбида Cr_3C_2 .

Ключевые слова: высокодисперсный порошок, синтез, карбид хрома, нановолокнистый углерод, карботермическое восстановление, индукционный нагрев, распределение размеров частиц.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-115-122

ВВЕДЕНИЕ

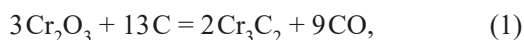
В системе хром – углерод существуют три карбида: Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 [1]. Высший карбид хрома Cr_3C_2 благодаря высокой твердости и жаростойкости используется в основном в износостойких покрытиях, противостоящих преимущественно абразивному изно-

су, в том числе высокотемпературному (до 800 °С) [2]. Карбид хрома также применяется в качестве добавки к карбиду вольфрама при изготовлении твердых сплавов WC–Co, так как он предотвращает рост зерен этого карбида при спекании. Это в свою очередь приводит к улучшению эксплуатационных свойств инструмента [3].

Получение карбида хрома возможно синтезом из элементов при механохимической обработке шихты с последующим нагревом [4 – 6], однако широкое при-

* Исследование выполнено при поддержке проекта в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 10.1151.2014 / К.

менение такой метод не получил из-за высокой стоимости порошкообразного хрома и существенных энергозатрат. Известен процесс получения литого карбида хрома СВС-процессом [7]. Одним из реагентов служил токсичный оксид CrO_3 [8]. Синтез карбида хрома магнитермическим способом описан в работах [9, 10]. Для удаления соединений магния из продуктов реакции они подвергались длительной кислотной обработке. Синтез карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})$ с содержанием основного вещества не более 94,6 % (по массе) был осуществлен в потоке азотной плазмы [11]. Получение карбида хрома в виде нанопорошка возможно также способом золь-гель [12–14]. Однако такой процесс сложен и многостадийен. По этим причинам получение высшего карбида хрома обычно осуществляют сравнительно несложным печным синтезом при карботермическом восстановлении оксида хрома [1]:



причем в качестве восстановителя и карбидообразующего элемента обычно используется ламповая сажа. Возможно использование для этой цели и другого углеродного материала – синтетического пека [15]. По сравнению с сажей он обладает большей реакционной способностью, однако изготовление его длительно и трудоемко.

Учитывая вышесказанное, следует отметить, что сведения о влиянии вида углеродного материала на параметры синтеза карботермическим методом высшего карбида хрома и, в особенности, на его характеристики в литературе ограничены. В частности, практически полностью отсутствует информация об использовании в качестве реагента нановолокнистого углерода (НВУ), полученного при каталитическом пиролизе легких углеводородов [16]. В то же время установлено, что НВУ является эффективным реагентом для синтеза, например высокодисперсного порошка карбида бора [17].

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Целью настоящей работы являлось исследование влияния температуры на процесс синтеза высшего карбида хрома карботермическим методом с использованием в качестве углеродного материала НВУ и изучение характеристик и свойств продуктов реакции.

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 % Ni и 10 % Al_2O_3); их содержание не превышает 1 % (по массе) [16]. Для проведения синтеза гранулы НВУ растирались в агатовой ступке и просеивались через сито 100 мкм. Удельная поверхность измельченного НВУ находится на уровне 150 000 м²/кг, т.е. существенно выше, чем у ламповой сажи (примерно 50 000 м²/кг) [16, 18]. 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 поверхностью сажи развита более сильно (рис. 1). Другим реагентом был оксид хрома (ГОСТ 2912–79, сорт ОХП-1, примерно 99 % чистоты (по массе), средний размер 50 % (по массе) частиц $D_{50} = 1,59$ мкм). Оба реагента перед использованием выдерживались в печи при 100 °С для удаления влаги.

Известно, что карбид хрома Cr_3C_2 имеет строго стехиометрический состав [1]. Поэтому для получения этого карбида хрома без примесей исходных реагентов шихта готовилась строго по стехиометрии для реакции (1). 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. Такой способ подготовки

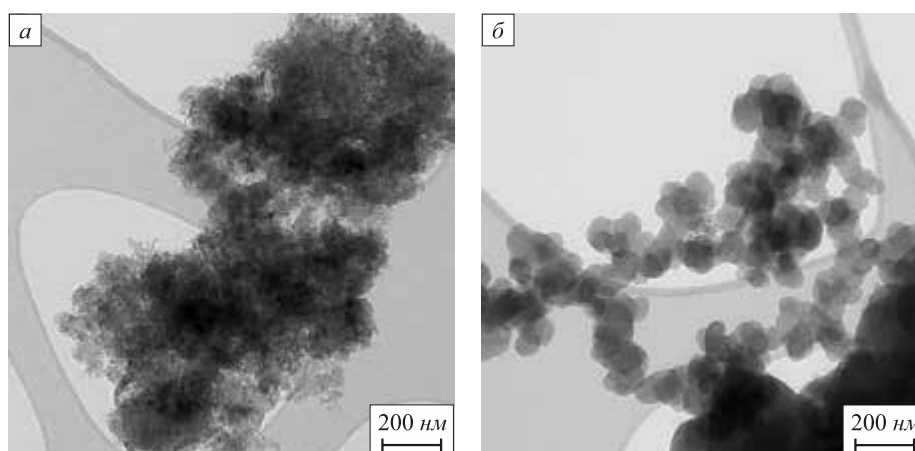


Рис. 1. Снимки ПЭМ образцов измельченных НВУ (а) и сажи (б)

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

шихт из разнородных материалов часто применяется в исследовательских целях [19].

Изменение свободной энергии для реакции (1) при давлении монооксида углерода 0,1 МПа, вычисленное по термодинамическим данным [1, 20], становится отрицательным при температурах выше примерно 1390 К, или около 1120 °С. При уменьшении давления СО эта температура существенно снижается. Например, при давлении СО, равном 0,0001 МПа, она составляет примерно 1040 К, или около 770 °С. Для обеспечения полноты протекания реакции (1) могут потребоваться более высокие температуры.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты были проведены при температурах: 900, 1100, 1300 и 1500 °С (образцы 1 – 4 соответственно). Время выдержки шихты при этих температурах во всех случаях составляло 20 мин. Температуры плавления всех реагентов выше [20, 21], поэтому при термической обработке шихты жидкая фаза должна отсутствовать. Карбид хрома Cr_3C_2 плавится примерно при 1900 °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.

Шихту массой примерно 20 г засыпали в тигли из углерода, помещаемые в кварцевый реактор. Через реактор, вставляемый в многovitковый индуктор печи, продувался аргон. Температуру в реакторе измеряли пирометром. После завершения реакции реактор охлаждали до комнатной температуры в потоке аргона, и после этого продукты реакции извлекали из тигля. Полноту прохождения реакции определяли путем взвешивания шихты и продуктов реакции и сопоставляли экспериментальные данные с теоретическими (теоретическая потеря массы составляет 41,18 % (по массе), а с учетом незначительного содержания примесей немного ниже).

Продукты реакций исследовались рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,15406$ нм). Размер кристаллитов L , нм, в фазе карбида хрома определяли по формуле Шеррера с учетом инструментального уширения [22]. Определение содержания хрома и элементов с большой атомной массой в полученных образцах выполняли рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant'x с Rh-анодом рентгеновской трубки. Содержание общего углерода определяли по CO_2 путем сжигания навески в токе кислорода на анализаторе CS-444 (LECO). Действительную плотность образцов измеряли на автоматическом газовом пикнометре Ultrapycnometer 1200 e. 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 2200 e в диапазоне относительных давлений от 0,005 до 0,995. Удельную поверхность рассчитывали по многоточечному методу БЭТ. Седиментационный анализ выполняли на лазерном анализаторе частиц MicroSizer 201 ВА Инструментс.

Тугоплавкие соединения и изделия из них обычно эксплуатируются в экстремальных условиях, в том числе в окислительных средах. Поэтому стойкость их к действию кислорода при повышенных температурах является важным свойством. Термоокислительную стабильность полученных образцов определяли с использованием прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter. В ходе анализа проводили окисление карбида в атмосфере кислорода при нагревании до температуры 1000 °С со скоростью 15 °С /мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

По результатам экспериментов для образцов 1 – 4 убыль массы составляет: 12,3; 35,9; 40,2 и 40,4 % (по массе) соответственно. Полученные результаты свидетельствуют, что при температурах термической обработки шихты ниже 1300 °С реакция проходит не полностью. Значение убыли массы, близкое к теоретическому, относится к образцам, синтезированным при температурах 1300 и 1500 °С. Дифрактограммы образцов приведены на рис. 2.

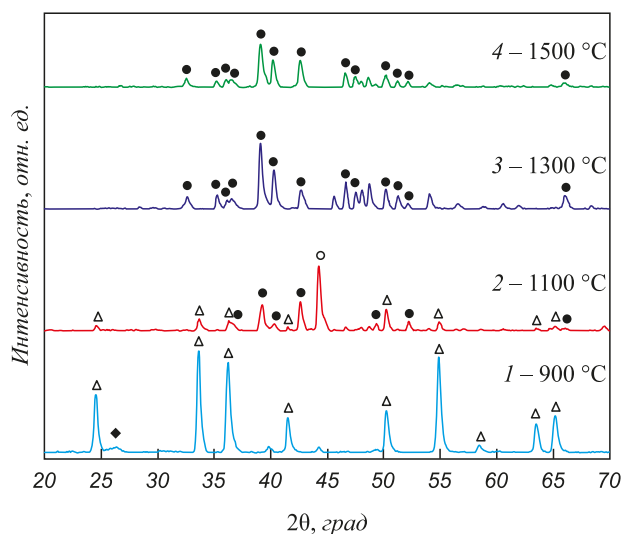


Рис. 2. Дифрактограммы образцов 1 – 4:
● – Cr_3C_2 ; ○ – Cr_7C_3 ; Δ – Cr_2O_3 ; ◆ – C

Fig. 2. XRD patterns of the samples 1 – 4:
● – Cr_3C_2 ; ○ – Cr_7C_3 ; Δ – Cr_2O_3 ; ◆ – C

При температуре 900 °С рефлексы на дифрактограмме указывают на наличие в полученном образце только оксида хрома, хотя по незначительной убыли массы во время термообработки можно констатировать, что карботермическое восстановление уже началось. При повышении температуры (1100 °С) образец представляет собой смесь оксидной (Cr_2O_3) и карбидных (Cr_3C_2 , Cr_7C_3) фаз. Реакция карботермического восстановления карбида Cr_3C_2 из оксида термодинамически более предпочтительна по сравнению с реакциями образования карбидов Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 [1]. По этой причине наиболее вероятно первоначальное образование карбида Cr_3C_2 . Наличие карбида Cr_7C_3 в образце можно объяснить взаимодействием карбида Cr_3C_2 с оксидом хрома [23]. При более высоких температурах (1300 и 1500 °С) рефлексы Cr_2O_3 и Cr_7C_3 на дифрактограммах отсутствуют. В сочетании с данными по экспериментальной убыли массы можно утверждать, что уже при 1300 °С реакция карбидообразования фактически завершается. Применение более высокой температуры нецелесообразно, поскольку это явно приведет к нежелательному увеличению размеров частиц. Для расчета среднего размера кристаллитов карбида Cr_3C_2 значения их по отдельным рефлексам суммировались, а затем делились на количество пиков, по которым производился расчет. Расчетные размеры кристаллитов в образцах 2, 3 и 4, вычисленные по рефлексам {121}, {230} и {240} с использованием уравнения Шеррера, составили 18, 27 и 33 нм соответственно.

Результаты элементного анализа однофазных образцов приведены ниже:

Образец	Содержание, % (по массе)		
	Cr	Примеси	$\text{C}_{\text{общ}}$
3	85,82	1,58	13,6
4	85,79	1,60	13,6

Расчетное содержание хрома в карбиде Cr_3C_2 составляет 86,67 %, а углерода 13,33 % (по массе). Результаты элементного анализа близки к расчетным данным. Содержание примесей с учетом вероятного содержания незначительных количеств кислорода и свободного углерода можно оценить на уровне не более 2,0 % (по массе). Таким образом, полное превращение реагентов в целевой продукт в данном случае достигается при температуре 1300 °С. Это подтверждается совокупностью результатов по убыли массы загрузки, рентгенофазового и элементного анализов. Оптимальные условия синтеза высшего карбида хрома в данном случае следующие: массовое соотношение оксид хрома/углерод по стехиометрии на карбид Cr_3C_2 , температура 1300 °С. Укрупненные испытания процесса получения карбида хрома по аналогичной технологии в печи Таммана подтвердили основные результаты проведенных исследований.

Значение (6550 кг/м^3) пикнометрической плотности синтезированного при температуре 1300 °С карбида практически соответствует приведенному (6680 кг/м^3) в справочной литературе [24].

Электронные микрофотографии образцов, полученных при разных температурах, представлены на рис. 3. При температуре термической обработки

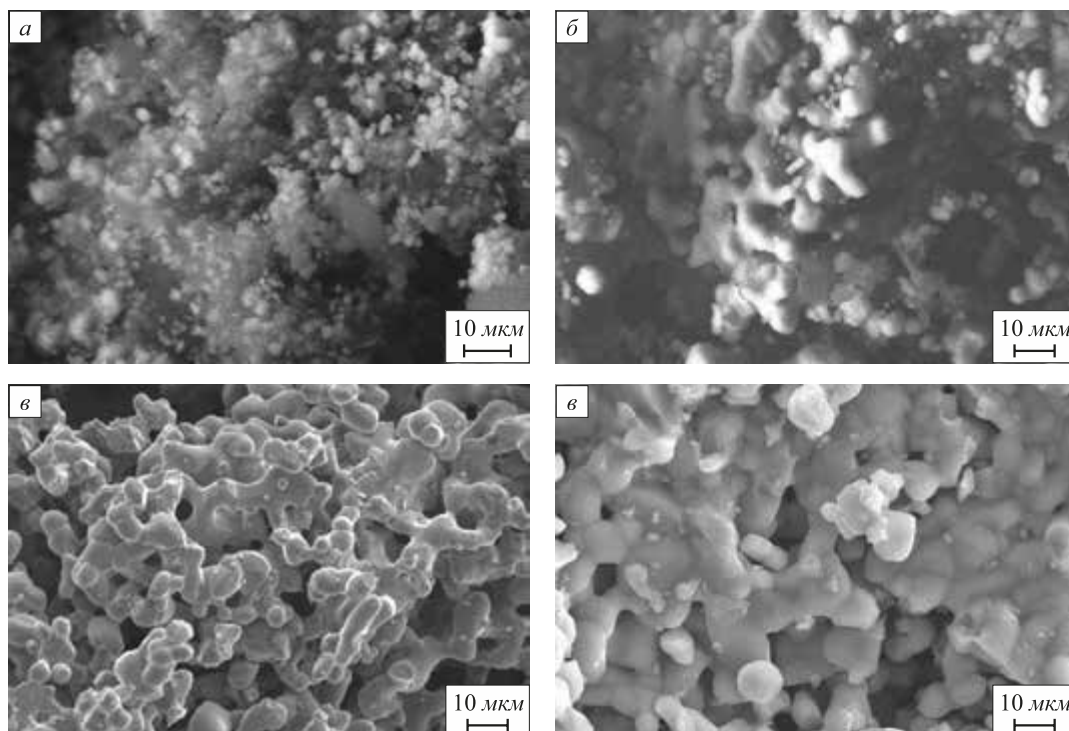


Рис. 3. Снимки СЭМ образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г)

Fig. 3. SEM images of the samples 1 (a), 2 (б), 3 (в), 4 (г)

900 °С образец не претерпевает никаких изменений и на снимке видны исходные реагенты – предположительно мелкие частицы оксида хрома на поверхности агрегатов углеродного материала. На снимке образца 2 (реакция по результатам экспериментальной убыли массы и рентгенофазового анализа прошла не полностью) заметно, что он представлен частицами разной морфологии (они явно представляют смесь исходных реагентов и продукта реакции). Дальнейшее увеличение температуры до 1300 °С приводит к формированию частиц карбида хрома, которые образуют агрегаты; исходные компоненты не обнаружены. При температуре термической обработки 1500 °С агрегированные частицы карбида укрупняются. Образцы 3 и 4 представлены частицами с ровными краями. Форма частиц (не осколочная) характерна для материалов, полученных по химическим реакциям. По результатам энергодисперсионного анализа эти образцы содержат хром, углерод и незначительные количества кислорода; наличие азота не обнаружено, поскольку синтез проводился в среде аргона.

Значения удельной поверхности образцов с увеличением температуры синтеза закономерно уменьшаются и составляют: 23 600 (образец 1); 11 800 (образец 2); 2400 (образец 3) и 2200 м²/кг (образец 4). Значения удельной поверхности образцов, полученных при температурах 900 °С (образец 1) и 1100 °С (образец 2), довольно велики. С увеличением температуры они резко снижаются. Это является следствием полного расходования имеющего развитую удельную поверхность НВУ на реакцию карбидообразования. Размеры частиц образцов 3 и 4, оцененные по значениям удельной поверхности, составили 376 и 408 нм соответственно.

По методике, приведенной в работе [25], «геометрическим методом» определены средние размеры частиц/агрегатов, величины стандартных отклонений, диапазонов дисперсности и показателей асимметричности для однофазных образцов (3 и 4):

Образец	3	4
Средний размер 50 % частиц и агрегатов, мкм	6,77	8,33
Средний размер частиц и агрегатов, мкм	6,50	7,81
Стандартное отклонение, мкм	2,18	2,34
Показатель асимметричности	-0,19	-0,14

Эти данные показывают, что повышение температуры приводит к незначительному росту размеров частиц/агрегатов. Величины стандартных отклонений свидетельствуют о широком диапазоне распределения частиц/агрегатов по размерам. Сравнительно невысокие значения показателей асимметричности – доказательство симметричности гистограмм.

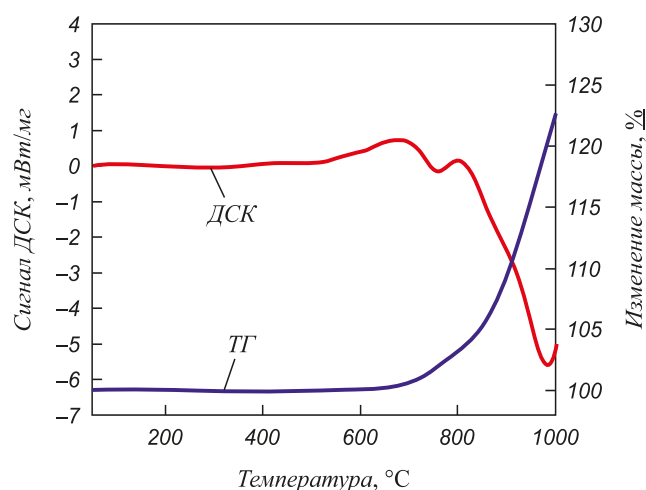
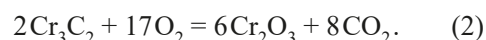


Рис. 4. Кривые ТГ и ДСК образца 3

Fig. 4. TG and DSC curves for sample 3

При нагреве карбида хрома в кислороде термодинамически наиболее вероятно [26] протекание реакции



Расчетная прибыль массы при этом составляет 26,67 % (по массе).

Дериватограммы образцов 3 и 4 практически идентичны. На рис. 4 представлена дериватограмма образца 3.

Окисление карбида хрома (рис. 4) начинается примерно при 640 °С и практически полностью завершается при 1000 °С, о чем свидетельствует сопоставление экспериментальных данных по изменению массы (+23 %) с расчетными. Максимальное тепловыделение при окислении карбида хрома происходит примерно при 1000 °С. Для образца карбида хрома при температуре около 500 °С на линии ТГ не наблюдается убыли массы, сопровождаемой экзотермическим эффектом, что служит свидетельством практически полного отсутствия примеси свободного углерода. Термоокислительная стабильность нанопорошка карбида хрома со средним размером частиц 35 нм, синтезированного осаждением из паро-газовой фазы, изучена в работе [27]. Температура начала окисления составляет 280 ± 8 °С, окисление полностью заканчивается примерно при 580 °С. Таким образом, стойкость при нагреве в окислительной среде полученного высокодисперсного карбида хрома значительно выше, чем у нанопорошка аналогичного соединения.

Выводы

Проведено исследование процесса синтеза высокодисперсного порошка карбида хрома Cr_3C_2 карбо-термическим восстановлением оксида хрома Cr_2O_3 с использованием нановолокнистого углерода. Про-

цесс проведен в индукционной печи тигельного типа в среде аргона. Оптимальные параметры процесса: массовое соотношение оксид хрома/углерод – по стехиометрии на карбид Cr_3C_2 ; время выдержки при температуре 1300 °С составляет 20 мин. Полученный продукт однофазный и содержит только карбид Cr_3C_2 с незначительным содержанием примесей (примерно 2 %). Значение пикнометрической плотности синтезированного при температуре 1300 °С карбида (6550 кг/м^3) практически соответствует приведенному в справочной литературе (6680 кг/м^3). По результатам растровой электронной микроскопии установлено, что частицы карбида хрома имеют округлую форму размером до 7 мкм. Частицы агрегированы. Величина удельной поверхности образца карбида составляет $2400 \text{ м}^2/\text{кг}$, средний размер частиц /агрегатов 6,5 мкм. Окисление карбида хрома происходит в температурном диапазоне 640 – 1000 °С. Показано, что нановолокнистый углерод может быть эффективно использован для синтеза карбида хрома.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
2. Ellis J., Haw M. A hard act to follow // *Materials World*. 1997. Vol. 5. P. 136, 137.
3. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 272 с.
4. Huang H., McCormic P.G. Effect of milling conditions on the synthesis of chromium carbides by mechanical alloying // *Journal of Alloys and Compounds*. 1997. Vol. 256. P. 258–262.
5. Gomari S., Shafari S. Microstructural characterization of nanocrystalline chromium carbides synthesized by high energy ball milling // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 490. P. 26–30.
6. Sharafi S., Gomari S. Effects of milling and subsequent consolidation treatment on the microstructural properties and hardness of the nanocrystalline chromium carbide powders // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 30. P. 57–63.
7. Горшков В.А., Комратов Г.Н., Юхвид В.И. Получение литого высшего карбида хрома методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Порошковая металлургия*. 1992. № 11. С. 57–60.
8. Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия. Современный курс. – М.: Юрайт, 2012. – 1338 с.
9. Ko S.-K., Won C.-W., Shon I.-J. Synthesis of Cr_3C_2 by SHS process // *Scripta Materialia*. 1997. Vol. 31. No. 6. P. 889–895.
10. Mahajan M., Rajpoot S., Randey O.P. In-situ synthesis of chromium carbide (Cr_3C_2) nanopowders by chemical-reduction route // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 50. P. 113–119.
11. Новые материалы и технологии. Экстремальные технологические процессы / Под ред. М.Ф. Жукова. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1992. – 183 с.
12. Preiss H., Schultze D., Szulzewsky K. Carbothermal synthesis of vanadium and chromium carbides from solution-derived precursors // *Journal of the European Ceramic Society*. 1999. Vol. 19. P. 187–194.
13. Zhao Z., Zheng H., Wang Y., Mao S., Niu J., Chen Y., Shang M. Synthesis of chromium carbide (Cr_3C_2) nanopowders by the carbonization of the precursors // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. Vol. 29. P. 614–617.
14. Zhao Z., Zheng H., Liu S., Chen J., Song W., Chen J. Low temperature synthesis of chromium carbide (Cr_3C_2) nanopowders by a novel precursor method // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 48. P. 46–50.
15. Eick B.M., Youngblood J.P. Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics // *Journal of Materials Science*. 2009. Vol. 44. P. 1159–1171.
16. 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. P. 1239–1246.
17. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Sokolov V.V., Dyukova K.D., Shinkarev V.V., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Pichugin A.Yu., Solovyev E.A., Krutskaya T.M., Kuvshinov G.G. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon // *Nanotechnologies in Russia*. 2013. Vol. 8. No. 3/4. P. 191–198.
18. Qiu H.-Y., Guo W.-M., Zou J., Zhang G.-J. ZrB_2 powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO_2 : The effect of carbon source and reaction atmosphere // *Powder Technology*. 2012. Vol. 217. P. 462–466.
19. Корниенко Е.Е., Никулина А.А., Баннов А.Г., Кузьмин В.И., Мильдербрах М., Безрукова В.А., Жойдик А.А. Влияние температуры оплавления на структуру и свойства самофлюсующихся покрытий на основе никеля // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. 2016. № 4. С. 52–62.
20. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
21. Свойства элементов: Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
22. West A.R. Solid State Chemistry and Its Applications. Part I. Chichester, John Wiley, 1984. – 734 p.
23. Gruner W., Stolle S., Wetzig S.K. Formation of CO_x species during the carbothermal reduction of oxides of Zr, Si, Ti, Cr, W, and Mo // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2000. Vol. 18. P. 137–145.
24. Самсонов Г.В., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
25. 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.
26. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. – Киев: Наукова Думка, 1981. – 192 с.
27. Крутский Ю.Л., Галевский Г.В., Корнилов А.А. Окисление ультрадисперсных порошков карбидов бора, ванадия и хрома // *Порошковая металлургия*. 1983. № 2. С. 47–50.

Поступила в редакцию 28 мая 2018 г.
После доработки 11 сентября 2018 г.
Принята к публикации 6 октября 2018 г.

USE OF CARBON MATERIAL WITH DEVELOPED SURFACE FOR SYNTHESIS OF HIGHER CHROMIUM CARBIDE

Yu.L. Krutskii¹, K.D. Dyukova², R.I. Kuz'min¹, E.A. Maksimovskii^{3,4}, S.V. Veselov¹

¹ Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

² LLC "International Research Center for Thermal Physics and Energy", Novosibirsk, Russia

³ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

⁴ Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

Abstract. The paper presents experimental data on synthesis of finely dispersed powder of chromium carbide Cr_3C_2 . Chromium carbide was prepared by reduction of chromium oxide Cr_2O_3 with nanofibrous carbon (NFC) in induction furnace in argon atmosphere. NFC is a product of catalytic decomposition of light hydrocarbons. The main characteristic of NFC is high specific surface area ($\sim 150,000 \text{ m}^2/\text{kg}$), which is significantly higher than that of carbon black ($\sim 50,000 \text{ m}^2/\text{kg}$). Content of impurities in NFC is at the level of 1 wt %. Based on analysis of state diagram of Cr–C system, composition of charge and the upper temperature limit of carbide formation reaction for obtaining chromium carbide in powder state are determined. Based on thermodynamic analysis, temperature of the onset of carbothermic reduction reaction of chromium oxide Cr_2O_3 was determined at various CO pressures. Characteristics of chromium carbide were studied using X-ray diffraction analysis, pycnometric analysis, scanning electron microscopy using local energy dispersive X-ray microanalysis (EDX), low-temperature nitrogen adsorption followed by determination of specific surface area by means of 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 carbide Cr_3C_2 . Powder particles were predominantly aggregated. Average size of particles and aggregates equaled $6.5 \mu\text{m}$ within a wide range of size distribution. Specific surface value of the obtained samples was $2200 \text{ m}^2/\text{kg}$. Oxidation of chromium carbide began at temperature of $\sim 640^\circ\text{C}$ and practically ends at $\sim 1000^\circ\text{C}$. Optimum parameters of synthesis are provided by ratio of reagents according to carbide of Cr_3C_2 composition stoichiometry at temperature of 1300°C and holding time of 20 minutes. It is shown that for this process nanofibrous carbon is an effective reducing agent and that chromium oxide Cr_2O_3 is almost completely reduced to carbide Cr_3C_2 .

Keywords: finely dispersed powder, synthesis, chromium carbide, nanofibrous carbon, carbothermic reduction, induction heating, particle size distribution.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-115-122

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. Ellis J., Haw M. A hard act to follow. *Materials World*. 1997, vol. 5, pp. 136–137.
3. Kurlov A.S., Gusev A.I. *Fizika i khimiya karbidov vol'frama* [Physics and chemistry of tungsten carbides]. Moscow: FIZMATLIT, 2013, 272 p. (In Russ.).
4. Huang H., McCormick P.G. Effect of milling conditions on the synthesis of chromium carbides by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997, vol. 256, pp. 258–262.
5. Gomari S., Shafari S. Microstructural characterization of nanocrystalline chromium carbides synthesized by high energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, vol. 490, pp. 26–30.
6. Sharafi S., Gomari S. Effects of milling and subsequent consolidation treatment on the microstructural properties and hardness of the nanocrystalline chromium carbide powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012, vol. 30, pp. 57–63.
7. Gorshkov V.A., Komratov G.N., Yukhvid V.I. Production of cast higher chromium carbide by self-propagating high-temperature synthesis. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1992, no. 11, pp. 57–60. (In Russ.).
8. Rosin I.V., Tomina L.D. *Obshchaya i neorganicheskaya khimiya. Sovremenniy kurs* [General and inorganic chemistry. Modern course]. Moscow: Yurait, 2012, 1338 p.
9. Ko S.-K., Won C.-W., Shon I.-J. Synthesis of Cr_3C_2 by SHS process. *Scripta Materialia*. 1997, vol. 31, no. 6, pp. 889–895.
10. Mahajan M., Rajpoot S., Randey O.P. In-situ synthesis of chromium carbide (Cr_3C_2) nanopowders by chemical-reduction route. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015, vol. 50, pp. 113–119.
11. *Novyye materialy i tekhnologii. Ekstremal'nye tekhnologicheskie protsessy* [New materials and technologies. Extreme technological processes]. Zhukov M.F. ed. Novosibirsk: Nauka, Sibirskoe otdelenie, 1992, 183 p. (In Russ.).
12. Preiss H., Schultze D., Szulzewsky K. Carbothermal synthesis of vanadium and chromium carbides from solution-derived precursors. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999, vol. 19, pp. 187–194.
13. Zhao Z., Zheng H., Wang Y., Mao S., Niu J., Chen Y., Shang M. Synthesis of chromium carbide (Cr_3C_2) nanopowders by the carbonization of the precursors. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, vol. 29, pp. 614–617.
14. Zhao Z., Zheng H., Liu S., Chen J., Song W., Chen J. Low temperature synthesis of chromium carbide (Cr_3C_2) nanopowders by a novel precursor method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015, vol. 48, pp. 46–50.
15. Eick B.M., Youngblood J.P. Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics. *Journal of Materials Science*. 2009, vol. 44, pp. 1159–1171.
16. 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.
17. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Sokolov V.V., Dyukova K.D., Shinkarev V.V., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Pichugin A.Yu., Solov'yev E.A., Krutskaya T.M., Kuvshinov G.G. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon. *Nanotechnologies in Russia*. 2013, vol. 8, no. 3/4, pp. 191–198.
18. Qiu H.-Y., Guo W.-M., Zou J., Zhang G.-J. ZrB_2 powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO_2 : The effect of carbon source and reaction atmosphere. *Powder Technology*. 2012, vol. 217, pp. 462–466.
19. Kornienko E.E., Nikulina A.A., Bannov A.G., Kuz'min V.I., Mil'derbrakh M., Bezrukova V.A., Zhoidik A.A. Influence of flowing temperature on structure and properties of the self-fluxing coatings. *Obrabotka metallov: tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty*. 2016, no. 4 (73), pp. 52–62. (In Russ.).
20. *Fiziko-khimicheskie svoistva oksidov: Spravochnik* [Physics and chemical properties of oxides: reference book]. Samsonov G.V. ed. Moscow: Metallurgiya, 1978, 472 p. (In Russ.).

21. *Svoistva elementov: Spravochnik* [Elements properties: reference book]. Drits M.E. ed. Moscow: Metallurgiya, 1985, 672 p. (In Russ.).
22. West A.R. *Solid State Chemistry and Its Applications*. Part I. Chichester, John Wiley, 1984, 734 p.
23. Gruner W., Stolle S., Wetzig S.K. Formation of CO_x species during the carbothermal reduction of oxides of Zr, Si, Ti, Cr, W, and Mo. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2000, vol. 18, pp.137–145.
24. Samsonov G.V., Vinitskii I.M. *Tugoplavkiye soedineniya: Spravochnik* [Refractory compounds: reference book]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 560 p. (In Russ.).
25. 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.
26. Voitovich R.F. *Okislenie karbidov i nitridov* [Oxidation of carbides and nitrides]. Kiev: Naukova Dumka, 1981, 192 p. (In Russ.).
27. Krutskii Yu.L., Galevskii G.V., Kornilov A.A. Oxidation of ultra-dispersed powders of boron, vanadium and chromium carbides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1983, no. 2, pp. 47–50. (In Russ.).

Funding. The research was financially supported by the project as a part of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, the project No 10.1151.2014/K.

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)

E.A. Maksimovskii, *Cand. Sci (Eng.)*, Senior Researcher of the Laboratory of Epitaxial Layers (eugene@niic.nsc.ru)

S.V. Veselov, *Cand. Sci (Eng.)*, Assist. Professor of the Chair “Materials Science in Mechanical Engineerig” (veselov@corp.nstu.ru)

Received May 28, 2018
Revised September 11, 2018
Accepted October 6, 2018