

УДК 546.261

# СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ВЫСШЕГО КАРБИДА ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

© 2014 г. **Ю. Л. Крутский, К. Д. Дюкова, А. Г. Баннов, А. В. Ухина, В. В. Соколов,  
А. Ю. Пичугин, Т. М. Крутская, О. В. Нецкина, В. В. Самойленко**

Новосибирский государственный технический университет (НГТУ)

Институт химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ) СО РАН, г. Новосибирск

Институт неорганической химии им. А. Н. Николаева (ИНХ) СО РАН, г. Новосибирск

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (НГАСУ–Сибстрин)

Институт катализа им. Г. К. Борескова (ИК) СО РАН, г. Новосибирск

Статья поступила в редакцию 29.10.13 г., доработана и подписана в печать 17.06.14 г.

**Ю. Л. Крутский** – канд. тех. наук, доцент кафедры химии и химической технологии НГТУ (630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20, 5-й учеб. корп.). Тел.: (383) 346-08-01. E-mail: j\_krutskii@rambler.ru.

**К. Д. Дюкова** – аспирант той же кафедры НГТУ. E-mail: dyukova\_kx701@mail.ru.

**А. Г. Баннов** – канд. тех. наук, доцент той же кафедры НГТУ. E-mail: bannov\_a@mail.ru.

**А. В. Ухина** – инженер лаборатории неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН (630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18). Тел.: (383) 233-24-10. E-mail: a.uhina@ngs.ru.

**В. В. Соколов** – канд. хим. наук, зам. зав. лабораторией синтеза и роста монокристаллов РЗЭ ИНХ СО РАН (630090, г. Новосибирск, пр-т Акад. М. А. Лаврентьева, 3). Тел.: (383) 330-84-65.

**А. Ю. Пичугин** – вед. инженер-технолог той же лаборатории ИНХ СО РАН. E-mail: pianur@yandex.ru.

**Т. М. Крутская** – канд. хим. наук, доцент кафедры химии НГАСУ–Сибстрин (630008, Новосибирск-8, ул. Ленинградская, 113). Тел.: (383) 266-33-35.

**О. В. Нецкина** – канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории исследований гидридных соединений ИК СО РАН (630090, г. Новосибирск, пр-т Акад. Лаврентьева, 5). Тел.: (383) 330-74-58.

**В. В. Самойленко** – аспирант, лаборант кафедры материаловедения в машиностроении НГТУ (630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20). Тел.: (383) 346-06-12.

Представлены результаты исследования процесса синтеза высокодисперсного порошка  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и изучения его характеристик. Карбид хрома получен карботермическим восстановлением  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  нановолокнистым углеродом в индукционной печи в среде аргона. Полученные образцы исследовались методами рентгенофазового, рентгеноспектрального флуоресцентного, пикнометрического и термического анализов, а также сканирующей электронной микроскопии. Содержание общего углерода определено сжиганием образца в токе кислорода с последующим определением  $\text{CO}_2$ . Удельная поверхность ( $S_{\text{уд}} = 1,0 \div 1,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ), объем пор ( $0,002\text{--}0,003 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и их диаметр ( $d \sim 12 \text{ нм}$ ) образцов  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  найдены методом БЭТ. Установлено, что полученный карбид хрома состоит из частиц размером преимущественно 3–5 мкм. Начало окисления карбида хрома в зависимости от температуры синтеза происходит в диапазоне  $t = 565\text{--}610^\circ\text{C}$  и при достижении температуры  $1100^\circ\text{C}$  он окисляется практически полностью.

**Ключевые слова:** высший карбид хрома ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ), нановолокнистый углерод, синтез, характеристики и свойства, карботермическое восстановление, окисление.

There were submitted findings of investigations related to fusion process of high-dispersive powder  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  and analysis of its characteristics. Chromium carbide was obtained by means of carbothermal reduction  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  by nanofibrous carbon in an atmosphere of argon. Obtained specimens were investigated by means of X-ray phase, X-ray fluorescence, picnometer and thermal analysis, as well as scanning electron microscopy. Content of total carbon was determined by means of specimen burning under oxygen, with subsequent  $\text{CO}_2$  detection. Specific surface ( $S_{\text{sp}} = 1,0 \div 1,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ), pore space ( $0,002\text{--}0,003 \text{ см}^3/\text{г}$ ) and its diameter ( $d \sim 12 \text{ нм}$ ) of specimens  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  were determined by means of BET-method. There was established that obtained chromium carbide consist of particles with size predominantly of 3–5  $\mu\text{m}$ . Start of oxidation of chromium carbide depending on temperature occurred in the range  $t = 565\text{--}610^\circ\text{C}$ , and at obtaining temperature of  $1100^\circ\text{C}$  it is oxidized almost completely.

**Key words:** high chromium carbide ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ), nanofibrous carbon, synthesis, characteristics and properties, carbothermal reduction, oxidation.

## ВВЕДЕНИЕ

В системе хром–углерод существуют три карбида:  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  [1, 2]. Они широко востребованы в промышленности благодаря высоким показателям твердости (и вследствие этого –

износостойкости) и жаростойкости. Особенно это относится к высшему карбиду  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  [2], который используется преимущественно в износостойких покрытиях, противостоящих интенсивному абразивному износу, в том числе и при повышенных температурах (до  $800^\circ\text{C}$ ). Типичное применение

этих покрытий – упрочнение конвейерных скребков, штампов горячей штамповки, изнашиваемых узлов дробилок и насосов [3].

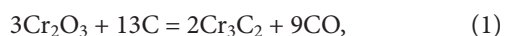
Карбид хрома также используется в качестве добавки к карбиду вольфрама при изготовлении режущего инструмента, так как он предотвращает рост зерен WC при спекании, что приводит к улучшению эксплуатационных свойств и качества инструмента [4].

Получение порошкообразного карбида хрома возможно синтезом из элементов при механохимической обработке шихты [5], однако широкое применение такого метода сдерживается сравнительно высокой стоимостью порошков хрома и большими энергозатратами.

Синтез порошкообразного карбонитрида хрома  $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})$ , содержащего примесь элементарного хрома, может быть осуществлен в потоке азотной плазмы. Недостатками этого способа являются значительные расходы энергии и содержание в отходящих газах токсичного цианистого водорода [6].

Известен процесс получения литого карбида хрома путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который проводится при давлении аргона 4–20 МПа [7]. Углеродным материалом является порошкообразный графит, а одним из реагентов – очень токсичный оксид хрома (VI). Для получения порошка продукты реакции необходимо подвергать измельчению, а кроме того, они содержат до 3 мас.% алюминия, который приходится удалять кислотной обработкой. Все это усложняет технологию.

По этим причинам получение высшего карбида хрома в виде порошка обычно осуществляют сравнительно несложным печным синтезом путем карботермического восстановления оксида хрома (III) [1, 2]:



причем в качестве углеродного материала (являющегося в данном случае как восстановителем, так и карбидообразующим элементом) чаще всего используется ламповая сажа с удельной поверхностью  $S_{\text{уд}} = 14 \div 18 \text{ м}^2/\text{г}$  [8].

Резюмируя вышесказанное, стоит отметить, что сведения о влиянии вида карбидообразующего углеродного материала на параметры синтеза

и в особенности на характеристики карбида хрома в литературе ограничены. В частности, почти полностью отсутствует информация об использовании в качестве реагента нановолокнистого углерода (НВУ), полученного при каталитическом пиролизе метана [9, 10]. В то же время установлено, что НВУ является эффективным реагентом для синтеза, например высокодисперсного порошка карбида бора [11].

В связи с этим цель данной работы – исследование процесса синтеза высшего карбида хрома карботермическим методом с использованием в качестве восстановителя и карбидообразующего материала НВУ и изучение характеристик продуктов реакции.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве восстановителя и карбидообразующего агента использовался гранулированный нановолокнистый углерод. Размер его гранул варьировался в диапазоне 4–8 мм. Они образованы плотно переплетенными волокнами диаметром 30–100 нм и сравнительно легко растираются в порошок. НВУ достаточно чист: содержащиеся в нем примеси (не более 1 %) представляют собой остатки исходного катализатора (90 % Ni + 10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Его удельная поверхность составляет  $\sim 140 \text{ м}^2/\text{г}$ , т. е. существенно выше, чем у ламповой сажи [8].

Для приготовления шихт использовались оксид хрома (ГОСТ 2912-79, сорт ОХП-1) и НВУ, растертый в порошок и просеянный через сито с размером ячейки 100 мкм. Для получения карбида хрома смесь готовилась по стехиометрии для реакции (1). Исходные порошки перемешивались и совместно просеивались через то же сито.

Следует отметить, что с позиции химической термодинамики при карботермическом восстановлении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  наиболее вероятно образование  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  [1, 2]. Термодинамическая температура начала восстановления (при давлении монооксида углерода 1 атм), рассчитанная по справочным данным [2, 12], для этой реакции составляет  $1112^\circ\text{C}$ . Так как  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  плавится при  $t \sim 1900^\circ\text{C}$  [1], для получения его в виде порошка процесс необходимо осуществлять в температурном диапазоне  $1112\text{--}1900^\circ\text{C}$ .

Эксперименты проводились в индукционной печи тигельного типа в среде аргона при  $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (обр. 1),  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (обр. 2),  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (обр. 3) и  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (обр. 4). Шихта массой 20–25 г засыпалась в тигли из стеклоуглерода, помещаемые в кварцевый реактор, через который продувался аргон. Время процесса во всех случаях составляло 0,5 ч.

Оценка степени прохождения реакции проводилась путем взвешивания шихты и продуктов реакции и сопоставления экспериментальных данных с расчетными.

Продукты реакций исследовались рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-3 (Россия) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,15406\text{ нм}$ ). Размер кристаллитов ( $L$ , нм) в карбидных фазах определяли по формуле Шеррера с учетом инструментального уширения [13]:

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}, \quad (2)$$

где  $k = 0,94$  – константа Шеррера;  $\lambda = 0,15406\text{ нм}$  – длина волны излучения;  $B$  – ширина пика на половине высоты, рад.;  $\theta$  – угол Брегга, град.

Содержания хрома и примесей элементов с большой атомной массой в полученных образцах определялись рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant'x (США) с Rh-анодом рентгеновской трубки. Оценка концентрации общего углерода выполнялась по  $\text{CO}_2$  путем сжигания навески в токе кислорода на анализаторе CS-444 фирмы «LECO» (США).

Действительную плотность образцов измеряли на автоматическом газовом пикнометре Ultrapycnometer 1200 e.

Морфология поверхности и элементный состав образцов изучались на растровом электронном микроскопе (РЭМ) EVO50 XVP (Германия) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа X-Act. Микрофотографии поверхности образцов были получены в режиме низкого вакуума детектором обратнорассеянных электронов.

Определение текстурных характеристик образцов проводилось по изотермам низкотемпературной адсорбции и десорбции азота при  $T = 77\text{ К}$ , полученным на приборе Quantachrom NOVA 2200e (США) в диапазоне относитель-

ных давлений от 0,005 до 0,995. Удельная поверхность рассчитывалась по многоточечному методу БЭТ.

Размеры частиц (нм) вычисляли по формуле

$$D = \frac{1000 \cdot 6V_{\text{обр}}}{S_{\text{уд}} m_{\text{обр}}}, \quad (3)$$

где  $V_{\text{обр}}$  – объем пробы образца,  $\text{см}^3$ ;  $S_{\text{уд}}$  – его удельная поверхность,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;  $m_{\text{обр}}$  – масса пробы, г.

Тугоплавкие соединения и изделия из них обычно эксплуатируются в экстремальных условиях, в том числе и в окислительных средах, поэтому их стойкость к действию кислорода при повышенных температурах является важным свойством. Термоокислительная стабильность образцов полученных карбидов определялась с использованием прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter (Германия). Эксперименты по окислению образцов проводились в атмосфере кислорода при нагревании до температуры  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $15\text{ К/мин}$  и выдерживании при ней в течение 3 ч для полноты протекания реакции окисления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетная убыль массы ( $\Delta m$ ) для реакции (1) была вычислена как отношение мольной массы карбида хрома к сумме мольных масс оксида хрома и углерода:  $360/(156 + 456) = 0,4118$ . Результаты определения экспериментальных значений  $\Delta m$  приведены в табл. 1.

Таким образом, при температурах процесса ниже  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  реакция карбидообразования не проходит до конца. При  $t = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  получен спеченный неоднородный материал (обр. 4), измельчение которого оказалось трудоемким. По этим причинам изучались характеристики образцов 2 и 3, синтезированных при  $t = 1300$  и  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 1. Значения экспериментальной убыли массы

№ обр.	$t, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta m_{\text{эксп}}, \%$	Примечание
1	1200	34,5	Порошок не однороден по цвету
2	1300	40,4	–
3	1400	40,6	–
4	1500	40,6	Материал спекся

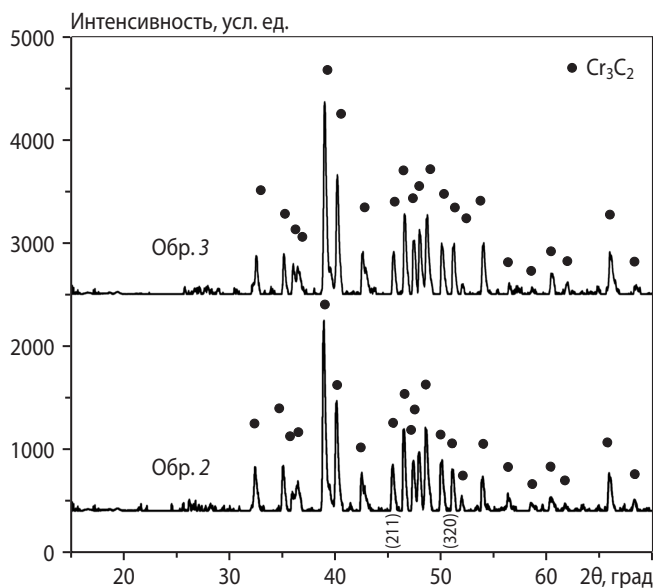


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 2 и 3 (см. табл. 1)

Таблица 2. Расчетные размеры кристаллитов образцов карбида хрома

№ обр.	Размер кристаллитов, нм	
	(211)	(320)
2	35,7	28,0
3	89,7	84,6

На рис. 1 представлены дифрактограммы обр. 2 и 3, на которых отмечены рефлексы, соответствующие карбиду  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Размеры кристаллитов приведены в табл. 2.

Результаты элементного анализа образцов  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  приведены в табл. 3. Примесями являются элементы с атомной массой, большей, чем у фтора: Al, Ni, S, Si, Ca, Fe, Nb, K, Ti, Zr (на уровне следов).

Плотность полученных карбидов составляет  $6,5 \text{ г/см}^3$  для обр. 2 и  $6,55 \text{ г/см}^3$  для обр. 3. Эти значения достаточно близки к приведенным в справочной литературе для  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ( $\rho = 6,68 \text{ г/см}^3$ ) [1].

Таблица 3. Результаты элементного анализа образцов карбида хрома

№ обр.	Содержание, мас.%		
	Cr	$C_{\text{общ}}$	Примеси
2	84,87	13,55	0,61
3	84,95	13,50	0,56

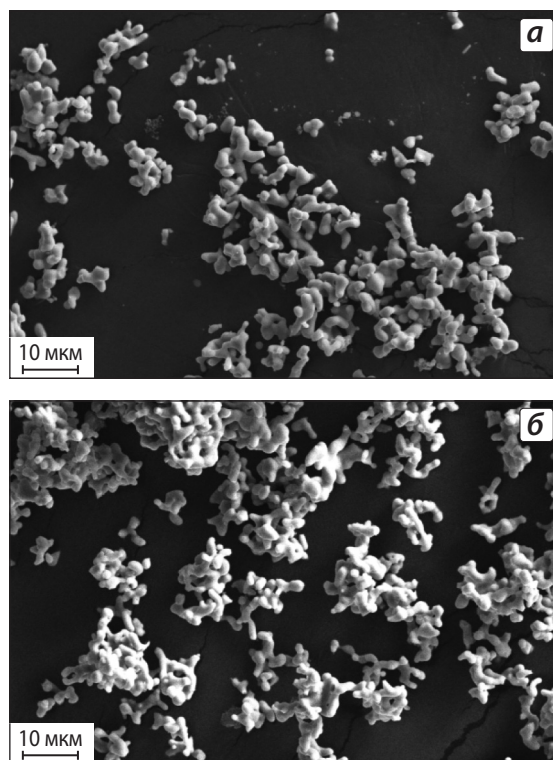


Рис. 2. РЭМ-снимки образцов 2 (а) и 3 (б) карбида хрома

Анализ снимков растровой электронной микроскопии (рис. 2) показал, что форма и размер частиц карбида хрома в данном случае от температуры синтеза ( $1300$  и  $1400^\circ\text{C}$ ) практически не зависят. Частицы агломерированы, имеют удлиненную форму с округлыми краями. Их длина составляет  $3\text{--}5 \text{ мкм}$ , диаметр  $2\text{--}3 \text{ мкм}$ . Для обр. 3 характерны более крупные агломераты по сравнению с обр. 2.

По данным энергодисперсионной спектроскопии (EDAX) в полученных карбидах присутствуют преимущественно хром, углерод и в незначительных количествах кислород.

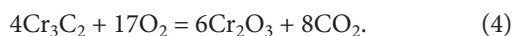
Результаты исследования текстурных и некоторых других характеристик образцов  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  приведены в табл. 4.

Таблица 4. Характеристики образцов карбида хрома, полученные с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота

№ обр.	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Расчетный средний размер частиц, нм	Удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм
2	1,2	847	0,003	11,3
3	1,0	872	0,002	12,1



При нагреве карбида хрома в кислороде термодинамически наиболее вероятно протекание следующей реакции [14]:



Считается, что окисление  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , характеризующегося строгом стехиометрическим составом, вызывается адсорбцией кислорода дефектами решетки карбида [15]. При этом на поверхности его зерен образуется плотная пленка  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , препятствующая их дальнейшему окислению [16].

Окисление порошкообразного  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  с размером частиц  $d = 7\div 10$  мкм, изученное методом дифференциального термического анализа, начинается при  $t = 630$  °С и практически полностью завершается при  $1060$  °С [17]. Карбид хрома с  $d = 0,3$  мкм, полученный осаждением из газовой фазы, полностью окисляется в интервале  $t = 280\div 580$  °С. Повышенная реакционная способность такого порошка объясняется его высокой дисперсностью и несовершенством кристаллической структуры [18, 19]. Данные по окислению обр. 2 и 3 приведены в табл. 5.

По результатам термического анализа установлено, что порошки начинают окисляться при  $t = 565\div 610$  °С. Прирост массы образцов равен  $\approx 25\div 27$  %, а расчетная ее величина при полном окислении чистого  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  составляет 27,8 %. Таким образом, полученные высшие карбиды хрома при достижении температуры  $1100$  °С окисляются почти полностью. Образец, синтезируемый при меньшей температуре, начинает окисляться раньше, и реакция протекает более полно.

Сравнение полученных данных по окисляемости  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  с имеющимися в литературе подтверждает общеизвестное мнение о том, что свойства тугоплавких карбидов зависят от методов их приготовления [20].

По совокупности результатов по убыли массы в ходе реакции, элементного и термогравиметри-

ческого анализа содержание примесей (элементы с атомной массой больше, чем у фтора, и непрореагировавшие реагенты) в карбиде хрома можно оценить на уровне  $\sim 1,5$  мас. %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс синтеза высокодисперсного порошка карбида хрома ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) карботермическим восстановлением оксида хрома (III) с использованием нановолокнистого углерода. Процесс проведен в индукционной печи тигельного типа в среде аргона при массовом соотношении  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  : С по стехиометрии на  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и времени выдержки 30 мин при  $t = 1300\div 1400$  °С.

Выявлено, что полученные продукты однофазны и содержат только высший карбид хрома с незначительным количеством (1,5 мас. %) примесей. Значения пикнометрической плотности синтезированных карбидов практически соответствуют приведенным в справочной литературе.

По результатам растровой электронной микроскопии установлено, что частицы  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  имеют продолговатую форму, размер 3–5 мкм и диаметр 2–3 мкм.

По изотермам низкотемпературной адсорбции и десорбции азота определены удельная поверхность порошков ( $1,0\text{--}1,2$  м<sup>2</sup>/г), удельный объем пор ( $0,002\text{--}0,003$  см<sup>3</sup>/г) и их средний диаметр ( $\sim 12$  нм).

Начало окисления карбида хрома в зависимости от температуры синтеза происходит в диапазоне  $t = 565\div 610$  °С и при достижении  $1100$  °С он окисляется практически полностью.

Таким образом, в работе показано, что нановолокнистый углерод может быть эффективно использован для синтеза высшего карбида хрома.

*Работа выполнена в рамках ФЦП*

*«Научно-педагогические кадры инновационной России»  
на 2009–2013 годы (соглашение № 14.В37.21.0447).*

**Таблица 5.** Результаты термического анализа образцов карбида хрома

№ обр.	Прирост массы, %	Температура, °С	
		Начало окисления	Максимальное тепловыделение
2	27,08	564	960,9
3	25,43	610	979,8

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тугоплавкие соединения: Справочник / Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. М.: Металлургия, 1976.
2. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. изд. / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986.

3. Ellis J., Haw M. // Mater. World. 1997. Vol. 5, № 11. P. 650.
4. Pat. 5580833 (US). High Performance Ceramic Composites Containing Tungsten Carbide Reinforced Chromium Carbide Matrix / C. T. Eu, A. K. Li, C. P. Lai, J. R. Duann. 1994.
5. Mitsuyuki C. O., Peixoto F. E. A., Trani C. J. D. // J. Alloys Compound. 2007. Vol. 439, № 1–2. P. 189.
6. Жуков М. Ф., Геронов В. А., Лукашов В. П. Новые материалы и технологии. Экстремальные технологические процессы. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992.
7. Горшков В. А., Комратов Г. Н., Юхвид В. И. // Порошк. металлургия. 1992. № 11. С. 57.
8. Чалых Е. Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий М.: Металлургия, 1972.
9. Kuvshinov G. G., Mogilnykh Yu. I., Kuvshinov D. G. et al. // Carbon. 1999. № 37. P. 1239.
10. Кувшинов Г. Г., Заварухин С. Г., Могильных Ю. И., Кувшинов Д. Г. // Хим. пром-сть. 1998. № 5. С. 300.
11. Крутский Ю. Л., Баннов А. Г., Соколов В. В. и др. // Рос. нанотехнологии. 2013. № 3–4. С. 21.
12. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
13. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч. 1. М.: Мир, 1988.
14. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики: Справочник / Под ред. Р. Ф. Войтовича. Киев: Наук. думка, 1971.
15. Окисление тугоплавких соединений: Справочник / Под ред. Р. Ф. Войтовича, Э. А. Пугача. М.: Металлургия, 1978.
16. Clark J. N., Glassona D. R., Jayaweera S. A. A., Graymore J. // Thermochim. Acta. 1986. Vol. 103, № 1. P. 193.
17. Кораблев С. Ф., Лысенко А. В., Филипченко С. И. // Порошк. металлургия. 1988. № 7. С. 88.
18. Крутский Ю. Л., Галевский Г. В., Корнилов А. А. // Высокотемпературные карбиды: Сб. ст. Киев: ИПМ АН УССР, 1983. С. 133.
19. Крутский Ю. Л., Галевский Г. В., Корнилов А. А. // Порошк. металлургия. 1983. № 2. С. 47.
20. Самсонов Г. В., Упадхья Г. Ш., Нейшпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974.

УДК 621.762.242 : 661.875 : 669.26

## МЕХАНИЗМ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КАРБИДОВ ХРОМА

© 2014 г. **О. Н. Приписнов, Е. В. Шелехов, С. И. Рупасов, А. С. Медведев**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 20.11.13 г., доработана 11.03.14 г., подписана в печать 14.04.14 г.

**О. Н. Приписнов** – соискатель кафедры цветных металлов и золота (ЦМиЗ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). E-mail: oprispisnov@yandex.ru.

**Е. В. Шелехов** – ст. науч. сотр. Центра композиционных материалов НИТУ «МИСиС».

**С. И. Рупасов** – ст. науч. сотр. кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС». E-mail: rupasov@misis.ru.

**А. С. Медведев** – докт. техн. наук, профессор кафедры ЦМиЗ НИТУ «МИСиС». Тел./факс: (495) 465-59-19. E-mail: medvedev@splav.dol.ru.

Исследовано влияние механической активации в центробежной планетарной мельнице (в течение 9–43 мин при соотношении масс шаров и материала Ш : М = 20 : 1) и последующего высокоскоростного нагрева (~ 6 °C/с) на фазообразование в системе хром–углерод. Выявлено, что инкубационный период карбидообразования в процессе механосинтеза хорошо коррелирует с утонением прослоек хрома в рулетообразных частицах до длины диффузионного пути углерода в хром. Показано, что никакого значительного (> 1 кДж/моль) накопления внутренней энергии в решетке кристаллического хрома и свободной поверхности сажи не происходит. Подтвержден диффузионный характер карбидообразования в системе хром–сажа как в процессе механосинтеза, так и при последующем быстром нагреве.

**Ключевые слова:** механическая активация, механохимический синтез, система хром–углерод, карбиды хрома, центробежная планетарная мельница, диффузия.

There was investigated influence of mechanical activation in centrifugal planetary mill (during 9–43 min at relation of balls mass and material B : M = 20 : 1) and subsequent high-speed heating (~ 6 °C/s) on phase formation in the system of chromium–carbon. There was elucidated that incubation period of carbide forming during mechanosynthesis process correlated well with thinning of interlayer of chromium in rolls like particles until length of chromium's diffusion path into carbon. There was demonstrated that not occurred any sufficient (> 1 kJ/mol) internal energy storage in the lattice of crystalline chromium and free surface of soot. There was confirmed diffusion character of carbide forming in the system of chromium – soot as in mechanosynthesis process, both at subsequent flash heating.

**Key words:** mechanical activation, mechanochemical synthesis, chromium–carbon system, chromium carbides, centrifugal planetary mill, diffusion.