

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

Новосибирский государственный технический университет

**На правах рукописи**

**ДЮКОВА КСЕНИЯ ДМИТРИЕВНА**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОРАЗМЕРНЫХ  
ПОРОШКОВ КАРБИДА БОРА, КАРБИДА ХРОМА И ДИБОРИДА ХРОМА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат техн. наук, доцент  
Ю.Л. Крутский

Новосибирск – 2017

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Перечень условных обозначений.....	12
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НЕКОТОРЫХ ТУГОПЛАВКИХ БЕСКИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	13
1.1 Перспективы использования тугоплавких бескислородных соединений в современной технике.....	13
1.2 Получение высокодисперсных порошков карбида бора, карбида хрома и диборида хрома.....	24
1.2.1 Методы получения $V_4C$ .....	24
1.2.2 Методы получения $Cr_3C_2$ .....	34
1.2.3 Методы получения $CrB_2$ .....	43
1.3 Выводы по главе и постановка цели и задач исследования.....	49
ГЛАВА 2 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ.....	52
2.1 Характеристика исходных реагентов.....	52
2.2 Методы исследований.....	55
2.3 Методология работы.....	57
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА $V_4C$ , $Cr_3C_2$ , $CrB_2$ .....	59
3.1 Термодинамический анализ реакций карбидо- и боридообразования.....	59
3.2 Выбор оборудования.....	75
3.3 Подготовка углеродного материала.....	77
3.4 Изучение влияния параметров процесса синтеза на полноту протекания реакции и некоторые характеристики и свойства $V_4C$ .....	81
3.5 Изучение влияния методики приготовления шихты на размер частиц $Cr_3C_2$ .....	87
3.6 Исследование и оптимизация процесса подготовки шихты и условий проведения синтеза $CrB_2$ .....	100
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК И СВОЙСТВ МИКРОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ $V_4C$ , $Cr_3C_2$ , $CrB_2$ .....	111

4.1	Исследование характеристик и свойств полученных образцов $B_4C$ .....	111
4.2	Исследование характеристик и свойств полученных образцов $Cr_3C_2$ .....	120
4.3	Исследование характеристик и свойств полученных образцов $CrB_2$ .....	125
4.4	Изучение микроструктуры и свойств керамики на основе микроразмерных порошков карбидов бора и хрома.....	133
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И СИНТЕЗА МИКРОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ $B_4C$ , $Cr_3C_2$ , $CrB_2$ .....		
5.1	Технико-экономическое обоснование процессов синтеза микроразмерных порошков $B_4C$ , $Cr_3C_2$ , $CrB_2$ .....	143
5.2	Разработка технологических процессов получения микроразмерных порошков $B_4C$ , $Cr_3C_2$ , $CrB_2$ .....	153
ВЫВОДЫ.....		159
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....		162
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....		164
ПРИЛОЖЕНИЕ А	Маркировка образцов.....	186
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	Данные анализов шихты для получения карбида бора и образцов карбида бора.....	188
ПРИЛОЖЕНИЕ В	Данные анализов шихты для получения карбида хрома и образцов карбида хрома.....	191
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	Данные анализов шихты для получения диборида хрома и образцов диборида хрома.....	194
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	Основы безопасности при работе с микроразмерными материалами.....	197
ПРИЛОЖЕНИЕ Е	Акт о внедрении в учебный процесс результатов диссертационной работы.....	200
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж	Акт о перспективах использования для создания функциональных материалов карбидов бора и хрома и диборида хрома, полученных с применением нановолокнистого углерода.....	201
ПРИЛОЖЕНИЕ З	Акт о результатах испытаний микроразмерных порошков карбидов бора и хрома.....	202

## ВВЕДЕНИЕ

### *Актуальность работы*

Сочетание высокой температуры плавления, высокой прочности и твердости, износостойкости, жаростойкости и химической инертности делает бескислородные тугоплавкие соединения привлекательным материалом для многочисленных применений. Широко используются тугоплавкие карбиды и бориды и материалы на их основе в качестве покрытий, деталей и изделий различного целевого назначения, используемых в ответственных узлах машин и аппаратов.

На свойства и качество получаемых изделий из тугоплавких соединений оказывает в значительной степени влияние такие характеристики исходных порошков как дисперсность и чистота. В свою очередь эти характеристики порошков тугоплавких соединений зависят от чистоты и размеров частиц исходных реагентов. Традиционно в качестве источника углеродного материала для твердофазного синтеза порошков тугоплавких карбидов и боридов используют сажу.

Актуальными остаются вопросы снижения параметров синтеза порошков (уменьшение температуры синтеза и продолжительности технологического процесса) и уменьшение цены получаемых соединений. В литературе имеются сведения об использовании различных видов углеродного материала в качестве источника углерода реакций карбидо- и боридообразования, но практически полностью отсутствуют данные об использовании углеродных нановолокон для синтеза тугоплавких соединений. В этой связи актуальным является исследование процессов синтеза порошков тугоплавких соединений с использованием реакционноспособного чистого углеродного материала с высокой удельной поверхностью – нановолокнистого углерода.

Работа выполнена в рамках программы стратегического развития Новосибирского государственного технического университета «Разработка методов синтеза высокодисперсных порошков тугоплавких карбидов и боридов с

контролируемым размером частиц и регулируемой морфологией» (2014, НИР-С2); в рамках проекта № 10.1151.2014/К, выполняемого в рамках проектной части государственного задания по теме "Разработка методов темплатного синтеза функциональных наноматериалов с контролируемой микроструктурой" и при поддержке субсидии мэрии города Новосибирска в виде муниципального гранта (договор 22-14 от 16.06.2014).

### ***Степень разработанности темы***

Синтез микроразмерных порошков тугоплавких соединений способом твердофазного печного синтеза обладает рядом преимуществ по сравнению с другими способами. Данный способ относительно прост, не требует использования токсичных реагентов, получаемый продукт не нуждается в последующей очистке или измельчении. Помимо этого, аппаратное оформление печного синтеза является относительно несложным (по сравнению с газофазными методами), а сам процесс стабильным. К недостаткам печного синтеза можно отнести сложность изготовления многокомпонентной шихты и периодичность процесса.

Анализ отечественной и зарубежной литературы за примерно двадцать последних лет по теме исследования показывает следующее. Публикации по синтезу карбида бора из элементов малочисленны. Зарубежные публикации по синтезу карбида хрома карботермическим методом и диборида хрома – карбидоборным немногочисленны. Отечественные публикации по данной тематике отсутствуют. В некоторых работах приводится мнение о том, что использование углеродных материалов с развитой поверхностью должно приводить к увеличению дисперсности продуктов синтеза. Вместе с тем публикации об использовании в качестве такого реагента нановолокнистого углерода отсутствуют.

***Объектом исследования*** являются процессы получения тугоплавких карбидов и борида.

**Предметом исследования** являются технологии получения, характеристики и свойства микроразмерных порошков карбида бора, карбида хрома и диборида хрома.

### ***Цель и задачи работы***

Разработка технологии синтеза микроразмерных порошков тугоплавких соединений (карбидов бора и хрома и борида хрома) с использованием нановолокнистого углерода.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение оптимальных параметров получения порошков карбидов бора, хрома и диборида хрома при использовании нового вида углеродного материала – нановолокнистого углерода.

2. Определение характеристик (форма и размер частиц/агрегатов, величина удельной поверхности, распределение частиц по размерам) порошков синтезированных соединений.

3. Исследование стойкости к высокотемпературному окислению порошков карбидов бора, хрома и диборида хрома

4. Проведение технико-экономического анализа с целью определения экономической эффективности использования нановолокнистого углерода для синтеза микроразмерных порошков.

5. Разработка технологических процессов синтеза микроразмерных порошков карбидов бора и хрома и диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода

### ***Научная новизна***

1. Установлено, что введение в шихту нановолокнистого углерода с удельной поверхностью на уровне 140-160 м<sup>2</sup>/г, значительной мезопористостью и, как следствие, более высокой реакционной способностью, облегчает процесс диффузии бора в углерод с образованием частиц карбида бора, тем самым позволяя снизить температуру синтеза до 1800 °С. Размер частиц карбида бора, на уровне 2 мкм, определяется в большей мере размерами исходных частиц углеродного материала. Снижение температуры и, как следствие, размеров частиц

позволяет получать готовый продукт высокой дисперсности без дополнительной стадии помола.

2. Установлено, что температура карботермической реакции получения карбида хрома, идущей преимущественно за счет диффузии углерода в частицы оксида хрома через слой вновь образующихся карбидов ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ), при использовании нановолокнистого углерода с удельной поверхностью на уровне 140-160  $\text{м}^2/\text{г}$  снижается на 150-200 $^\circ\text{C}$  по сравнению с традиционным промышленным процессом, где используют технический углерод, и достигает значения 1300 $^\circ\text{C}$  за счет более высокой реакционной способности нановолокнистого углерода. Размер образующихся частиц карбида хрома определяется размерами исходных частиц оксида хрома и находится на уровне 5 мкм. Полнота прохождения реакции в случае использования нановолокнистого углерода увеличивается с ростом значения удельной поверхности углеродного материала за счет облегченной диффузии при более хорошем контакте фаз и достигает 99%.

3. Установлено, что реакция карбидоборного восстановления оксида хрома проходит через стадии формирования промежуточных низших по содержанию бора боридных фаз  $\text{CrB}-\text{Cr}_3\text{B}_4-\text{CrB}_2$ . Введение в шихту нановолокнистого углерода за счет более высокой реакционной способности позволяет снизить продолжительность процесса до 30 минут (по сравнению с традиционным способом с применением технического углерода) при температуре синтеза 1700 $^\circ\text{C}$ , обеспечивая полное протекание реакции с получением в продуктах реакции единственной фазы –  $\text{CrB}_2$ . Размер получаемых частиц диборида хрома определяется размерами исходных частиц оксида хрома и зависит от способа смешивания компонентов шихты (высокоэнергетическое смешивание реагентов в шаровой планетарной мельнице приводит к агрегации компонентов шихты и способствует росту частиц диборида хрома до 9-10 мкм).

### ***Теоретическая значимость***

Получены новые знания о протекании реакций карботермического восстановления и карбидоборного восстановления оксида хрома с получением

высших карбида и диборида хрома и реакции синтеза карбида бора из элементов с использованием нановолокнистого углерода в качестве источника углерода. Получены новые знания о стадийности карбидоборной реакции получения диборида хрома.

### ***Практическая значимость***

1. Предложены принципиальные технологические схемы получения микроразмерных порошков карбида бора, карбида хрома и диборида хрома методом печного синтеза с использованием нановолокнистого углерода.

2. Получены опытные партии микроразмерных безразмольных порошков тугоплавких материалов высокой чистоты (содержание основного вещества на уровне (98 % мас.) со средними размерами частиц/агрегатов для карбида бора 2,9-5,5 мкм, для карбида хрома 7,7-8,7 мкм, для диборида хрома 7,7-11,1 мкм, и показана принципиальная возможность получения высокоплотной керамики из полученных микроразмерных полидисперсных порошков карбидов бора и хрома.

3. Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, используются в НГТУ при подготовке студентов направления 18.03.02 в рамках дисциплины «Химико-технологические процессы и аппараты смежных отраслей».

### ***Методология работы***

Методология работы включает обоснование выбора углеродного реагента, расчет температурных диапазонов проведения процессов синтеза порошков тугоплавких соединений, определение оптимальных параметров синтеза, изучение характеристик и свойств полученных порошков тугоплавких соединений, апробацию полученных соединений, обоснование экономической целесообразности использования нановолокнистого углерода для синтеза и разработку технологических процессов получения микроразмерных порошков тугоплавких соединений и опробование полученных порошковых материалов для изготовления высокоплотной керамики.

### ***Методы исследования***

Исследования характеристик и свойств полученных соединений выполнены с использованием комплекса физико-химических методов анализа, включающих

рентгенофазовый анализ, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, атомно-эмиссионную спектрометрию, определение содержания общего углерода (для карбида хрома), содержание общего бора (в карбиде бора), растровую и просвечивающую электронную микроскопию, изучение удельной поверхности, определение размера частиц и агрегатов, синхронный термический анализ.

### ***Положения, выносимые на защиту***

1. Положение о граничных размерах нановолокнистого углерода (0,2 – 1 мкм), определяющих снижение температуры синтеза  $B_4C$  с 2000 °С до 1800 °С и уменьшения размеров частиц получаемого карбида до 2 мкм.

2. Положение о снижении температуры синтеза реакции карботермического синтеза  $Cr_3C_2$  до 1300 °С, образовании частиц размером менее 5 мкм и увеличению выхода продукта реакции до 99% при удельной поверхности нановолокнистого углерода в пределах 140-160 м<sup>2</sup>/г.

3. Положение о стадийности процесса карбидоборного восстановления оксида хрома с образованием диборида хрома, проходящем через стадии формирования низших по содержанию бора боридов  $CrB \rightarrow Cr_3B_4 \rightarrow CrB_2$ . Использование нановолокнистого углерода за счет более высокой реакционной способности позволяет снизить продолжительность синтеза до 15-30 минут с образованием частиц размером менее 5 мкм. Высокоэнергетическое смешивание компонентов шихты приводит к агрегации реагентов и получению частиц до 10 мкм.

### ***Достоверность полученных результатов***

Достоверность и обоснованность полученных результатов, выводов и рекомендаций подтверждаются использованием современных физико-химических методов анализа. Многократная воспроизводимость по составу и дисперсности образцов также подтверждает достоверность результатов исследования.

### ***Личный вклад автора***

Участие в постановке цели и задач, интерпретации и обсуждении результатов. Выполнение термодинамических расчетов и расчетов составов шихт. Приготовление шихт. Экспериментальные исследования (изучение термических

свойств образцов) выполнены лично автором работы. Участие в подготовке публикаций. Расчет ценообразования полученных материалов. Разработка технологии получения микроразмерных порошков карбидов бора и хрома, диборида хрома.

### ***Апробация работы***

Результаты, использованные при написании диссертационной работы были представлены на конференциях: международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука, технологии, инновации» Новосибирск 2012, 2013; 4-я международная научно-практическая конференция «Инновации в машиностроении» Новосибирск 2013; Всероссийская научно-практическая конференция «Металлургия: технология, управление, инновации, качество» Новокузнецк 2012, 2013, 2014, 2015; Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» Томск 2012, 2014; Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» Москва 2014; Всероссийская научно-практическая конференция «Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе» Новосибирск 2013; международный форум стратегических технологий IFOST-2013, Улан-Батор (Монголия) 2013; Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» Томск 2013; 15-я Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» Санкт-Петербург, 2014; Городская научно-практическая конференция аспирантов и магистрантов «Progress through Innovations», Новосибирск 2014, 2015, Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы свободной-2015», Красноярск 2015; Международная Российско-Казахстанской школа-конференция студентов и молодых ученых «Химические технологии функциональных материалов» Новосибирск 2015.

### ***Публикации***

По результатам работы было опубликовано 4 статьи в рецензируемых российских журналах, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, получено 3 патента РФ.

### ***Структура и объем диссертации***

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 202 страницах, содержит 70 рисунков, 48 таблиц, 8 приложений.

## ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

МА – механическая активация

НВУ – нановолокнистый углерод

ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РЭМ – растровая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

ТА – термический анализ

ТГ – термогравиметрия

ШПМ – шаровая планетарная мельница

ЭРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

# 1 СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НЕКОТОРЫХ ТУГОПЛАВКИХ БЕСКИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## 1.1 Перспективы использования тугоплавких бескислородных соединений в современной технике

В настоящее время быстрое развитие техники и технологии предъявляет новые, повышенные требования к материалам. К ним относятся: высокая температура плавления, высокая прочность, твердость, износостойкость, жаростойкость и химическая стойкость. В этой связи большой интерес представляют тугоплавкие бескислородные соединения, являющиеся перспективной основой для создания покрытий и изделий различного целевого назначения. Сочетание высокой механической прочности, износо- и термостойкости со стабильностью свойств в широком интервале температур позволяет использовать тугоплавкие соединения и композитные материалы на их основе в ответственных узлах машин и аппаратов.

Тугоплавкие соединения могут быть подразделены на три основные группы [1]:

1. Металлоподобные соединения, образованные металлами (главным образом переходными) с неметаллами (бором, углеродом, азотом, кремнием и т.д.). К ним относятся карбиды, бориды, силициды, фосфиды, халькогениды металлов.

2. Неметаллические соединения, образованные взаимным сочетанием неметаллов (карбиды и нитриды бора и кремния и т.д.).

3. Интерметаллиды – металлические соединения, образованные взаимным сочетанием тугоплавких и иных металлов (алюминиды, бериллиды, магниды).

Главной особенностью данных соединений и материалов на их основе является высокая температура плавления (в диапазоне 1400–4000°С), определившая их название.

Таблица 1.1 – Температуры плавления основных представителей тугоплавких соединений [2]

Соединение	Тпл, °С	Соединение	Тпл, °С	Соединение	Тпл, °С
B <sub>4</sub> C	2450	ZrB <sub>2</sub>	3000	BN	2973
SiC	2730	NbB	2270	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1900
TiC	3260	MoB	2180	TiN	2930
WC	2870	CrB <sub>2</sub>	2200	AlN	2200

Помимо высокой температуры плавления соединения данного класса проявляют высокую твердость, износостойкость, обладают коррозионной и эрозионной устойчивостью, проявляют антифрикционные свойства, химическую инертность, обладают каталитической активностью и прочими свойствами. Металлоподобные соединения, кроме того, обладают рядом черт, характерных для металлов: высокими значениями тепло- и электропроводности.

Неметаллические тугоплавкие соединения характеризуются преимущественно ковалентным типом связи между атомами. Это определяет их высокую термостойкость, твердость и исключительно высокую химическую стойкость во многих агрессивных средах, а также диэлектрические свойства.

Металлические тугоплавкие соединения (интерметаллиды) представляют собой химические соединения металлов, обладающие многими их свойствами. Температура их плавления сравнительно невысока.

Благодаря сочетанию этих свойств тугоплавкие соединения и материалы на их основе нашли применение в экстремальных условиях эксплуатации – высокие температуры и давления, глубокий вакуум, взаимодействие с высокоскоростными потоками, агрессивные среды.

Среди всех тугоплавких бескислородных соединений наиболее широко применяются карбиды и бориды. Углеродные материалы или соединения (углеводороды) используются при всех способах получения как металлоподобных, так и неметаллических карбидов, а также для получения боридов карботермическим и карбидоборным методами.

Среди тугоплавких соединений, получаемых с использованием углерода, можно выделить карбид бора и соединения одного из переходных металлов – хрома. Доказательством важности использования их в современной технике и развития исследований по синтезу служит тот факт, что по результатам поиска в реферативном журнале «Chemical Abstracts» с использованием поисковой системы «SciFinder» найдено в общей сложности 1038 ( $B_4C$  – 669,  $Cr_3C_2$  – 281,  $CrB_2$  – 88) публикаций, имеющих отношение к их получению и 5421 ( $B_4C$  – 4038,  $Cr_3C_2$  – 1101,  $CrB_2$  – 282) – к применению (по состоянию на 2016 год).

Некоторые свойства, которые можно считать эксплуатационными для данных тугоплавких соединений, приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Основные свойства карбида бора, карбида хрома и диборида хрома

Величина	Карбид бора	Карбид хрома	Диборид хрома	Источник
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,52	6,68	5,22	[2]
Теплота образования из элементов при 298 К, кДж/моль	-62,00	-97,91	-125,52	[2]
Удельная теплоемкость при 293 К, Дж/(моль·К)	53,09	98,41	51,28	[3]
Изобарно-изотермический потенциал при 298 К, кДж/моль	-30,17	-98,90	-123,23	[3]
Коэффициент теплового расширения, $10^{-6} K^{-1}$ (300-1100 К)	4,5–5,5	11,7	10,5	[2, 3]
Теплопроводность при 300 К, Вт/(м·К)	46	19,1	31,8	[2, 3]
Электропроводность при 293 К, Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>	100	$1,33 \cdot 10^6$	$3,33 \cdot 10^6$	[2, 3]
Модуль упругости E при 293 К, ГПа	426-450	370	450,28	[2, 3]
Микротвердость при 293 К, ГПа	49,5±2,1	26,7±0,1	20,7±0,1	[2]

Карбид бора – ковалентное соединение, благодаря чему является сверхтвердым веществом, обладает низким коэффициентом теплового линейного расширения и проявляет полупроводниковые свойства. [2, 4]. Он обладает высокой теплопроводностью, сопоставимой с теплопроводностью металлов. В связи с высоким значением модуля упругости, а, следовательно, и высокой хрупкостью изделия из карбида бора не используют в условиях ударных нагрузок.

Карбид бора – одно из самых инертных соединений, не разлагается минеральными кислотами и растворами оснований.

В системе Cr–C существует три фазы карбидов хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Наилучшими эксплуатационными характеристиками и свойствами обладает фаза состава  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Карбид хрома – металлоподобное тугоплавкое соединение, обладает высоким значением коэффициента теплового линейного расширения (значение сравнимо со значениями линейного расширения сталей, что определяет их использование в качестве покрытий на металлах, поскольку в таких покрытиях не возникает внутренних напряжений на границе карбид-металл) [2]. Теплопроводность и электропроводность карбида хрома сопоставима с металлическим хромом. Карбид хрома отличается высокой коррозионной стойкостью и стойкостью к окислению в том числе и высокотемпературному [5].

В системе B–Cr по оценкам исследователей существует шесть различных фаз. По совокупности эксплуатационных свойств (температура плавления, микротвердость, теплопроводность [2, 3]) диборид хрома превосходит остальные его бориды. Диборид хрома металлоподобное соединение, имеет металлический характер проводимости, относится к наиболее стойким к окислению материалам, и сравнительно устойчивым к воздействию химических реагентов [6].

Благодаря сочетанию уникальных свойств данные соединения и материалы на их основе находят широкое применение в современной технике. Карбид бора используют для получения современной легковесной брони. Керамическая броня на основе карбида бора обладает рядом преимуществ перед традиционной металлической. Для нее характерны меньший вес, по сравнению с металлическим аналогом и высокая прочность. Недостатками любой керамической брони признают ее высокую стоимость по сравнению с броневой сталью. Применение керамической брони позволяет снижать вес бронетехники за счет уменьшения массы бронирования, но приводит к повышению конечной стоимости боевой техники [7].

Требования, предъявляемые сегодня Минобороны, ФСБ, МВД, четко свидетельствуют о том, что создание легких бронеструктур для средств

индивидуальной бронезащиты (СИБ) высоких уровней не представляется возможным без использования керамических материалов. При этом главным требованием силовых структур является минимальная масса. Поэтому из применяемых в бронезащите керамических материалов разработчику СИБ следует выбирать наиболее легкие – карбид кремния и карбид бора [8].

Большой интерес представляют композиты карбид бора / борид металла. Такие изделия проявляют прочностные характеристики карбида бора, но условия получения объемных изделий из них намного мягче, чем для чистого карбида бора [9]. Некоторые композиты проявляют улучшенные свойства, такие как трещиностойкость, термическая стойкость, стойкость к действию кислот по сравнению с чистым карбидом бора [10, 11, 12, 13]. Высокая твердость карбида бора позволила ему занять важное место среди абразивных материалов (применяют для изготовления абразивных и шлифовальных материалов в свободном виде, в виде паст, шкурок на бумажной и марлевой основах).

Ввиду высокой износостойкости карбида бора из него изготавливают пескоструйные сопла, сопла для распыления пульпы и удобрений, аппараты водной резки, нитеводы. Применяется в качестве добавки при изготовлении алмазных инструментов – для увеличения режущих свойств. Изготавливают детали, замена которых представляет большие трудности – кольца, калибры, вкладыши, прецизионные плиты.

Используют карбид бора в качестве высокотемпературных полупроводников или диэлектриков, для изготовления высокотемпературных термопар, тиристоров [14] и термоэлектрических генераторов [4].

Благодаря высокой химической инертности карбид бора (в порошковой форме) применяют как покрытие для деталей и узлов, работающих в агрессивных средах. Карбид бора входит в состав наплавочных смесей, для создания методами плазменного напыления износостойких покрытий. Плакированный никелем карбид бора используют для создания коррозионно-стойких и жаростойких покрытий на сталях. Используется, как составная часть смесей для диффузионного борирования сталей и тугоплавких металлов. Он содержится в

наплавочных составах для повышения стойкости металлических поверхностей к механическому воздействию [4].

В качестве добавки карбид бора в покрытии из диборида циркония используется для улучшения свойств С-С композитов, применяемых в аэрокосмической промышленности. Такая добавка позволяет улучшать абляционную стойкость покрытий и стойкость к окислению при повышенных температурах [15].

Другой областью применения карбида бора является ядерная промышленность. Из материалов на основе карбида бора изготавливают стержни для регулирования ядерных реакций. Поскольку карбид бора содержит значительное количество бора, данное соединение активно поглощает нейтроны, что делает его незаменимым материалом для ядерной промышленности. [16, 17].

Еще одной значительной областью применения порошка карбида бора можно считать использование его для синтеза боридов металлов. Для данного применения требуется порошок карбида высокой чистоты и значительной дисперсности. Поскольку бориды металлов, в частности переходных металлов, находят широкое применение в качестве жаростойких материалов или покрытий, можно считать, что для синтеза этих соединений борокарбидным методом требуется значительное количество высокочистого и высокодисперсного карбида бора. [18, 19].

К более специфичным областям применения карбида бора можно отнести нейтрон-захватывающей терапии (частицы карбида бора инкапсулированные в графите используются как маркеры) [20] и использование в качестве присадки к ракетному топливу (в процессе окисления карбида бора количество выделяемой теплоты составляет 50,16 МДж/кг, что сопоставимо с количеством теплоты, которое получается при окислении чистого бора (58,1 МДж/кг), мазута (39 МДж/кг) и выше, чем при сжигании алюминия (30,93 МДж/кг).) [18].

Порошки карбида хрома находят применение преимущественно в виде компонентов наплавочных смесей для создания защитных покрытий. Из порошка карбида хрома с матрицей из никеля изготавливают шнуровые материалы для

напыления и создания защитных покрытий различной целевой направленности. Материалы на основе порошков карбида хрома применяют для создания износостойких и антикоррозионных покрытий методами высокоскоростного газопламенного напыления, магнетронного напыления [21]. Получаемые таким методом покрытия также проявляют высокую твердость в том числе и при высоких температурах.

При электронно-лучевой наплавке порошка карбида хрома [22] или смеси порошков карбида хрома и хрома [23] на стальные изделия увеличиваются их твердость и износостойкость [24].

Перспективными материалами являются покрытия, состоящие из никелевой матрицы с карбидом хрома. Такие покрытия сохраняют износостойкость до температуры  $800^{\circ}\text{C}$ . Покрытия  $\text{NiCr} + \text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Ag} + \text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ , наносимые лазерным плакированием на подложку из нержавеющей стали показывают хорошие эксплуатационные свойства, в частности износостойкость и стойкость к коррозии [25], такие покрытия используют для защиты от износа контактных поверхностей конусов загрузочных устройств доменных печей [26].

Порошковые смеси для напыления покрытий на основе карбида хрома в основном представлены зарубежными поставщиками, такими как Durmat, Sulzer Metco, Praxair и т.д. Среди российских производителей практически нет поставщиков готовых смесей для напыления. Некоторые компании предлагают создание необходимых композиций под заказ. Имеются описания разработанных и запатентованных составов для газотермических покрытий на основе карбида хрома [27].

Из сплава карбида хрома с никелем изготавливают детали пресс-форм для прессования сыпучих материалов, латунных профилей и наконечников пескоструйных аппаратов, детали аппаратов химической промышленности, вкладыши в крупногабаритные матрицы для протяжки труб [2, 28].

Другой областью применения карбида хрома является создание керметов. Карбид хрома является основным компонентом безвольфрамовых твердых сплавов марки КХН (карбид хрома – никель) и никель-фосфорной (КХНФ)

связками [29]. Перспективными являются карбидохромовые твердые сплавы и карбидостали со связками из железа и сплавов на его основе [30].

Карбид хрома используется как ингибитор роста зерна в WC–Co твердых сплавах [31, 32]. Основным материалом для изготовления режущих инструментов является порошок карбида вольфрама, который спекается с кобальтом для получения очень твердых режущих инструментов. В целях улучшения прочности этих режущих инструментов к карбиду вольфрама добавляются карбиды титана, ниобия и хрома. Роль карбида хрома – предотвращение роста зерна во время спекания (формирование мелких зерен). Иначе, в процессе спекания образуются кристаллы большого размера, что вредит прочности режущего инструмента [24]. Карбид хрома служит ингибитором роста зерна в более совершенных аналогах керметов WC-Co, таких как композиты WC–10 мас.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с улучшенными механическими характеристиками [33] и композиты WC–MgO [34].

Перспективным материалом для производства режущих инструментов является композит на основе карбонитрида титана Ti(C,N). Для улучшения свойств данного материала также используют добавки из карбида хрома [35, 36].

Благодаря высокой стойкости по отношению к различным химическим реагентам и стойкости против окисления карбид хрома используют для изготовления фильтров, деталей насосов, сопел для подачи агрессивных жидкостей и газов [2].

Применяют карбид хрома в качестве катализатора в процессах органического синтеза (окисление аммиака и оксида углерода) [2, 37, 38]. Возможно получение пористых материалов стойких к действию агрессивных сред и высоких температур [39].

Актуальной является задача создания композиционных контактных материалов (ККМ) для особого вида коммутационных устройств – высоковольтной вакуумной аппаратуры. Для этого к основным составляющим электроконтактных материалов (вольфрам, медь, серебро, золото) добавляют порошки тугоплавких соединений. Установлено, что карбид хрома снижает

электроэрозионный износ и склонность к свариванию, а также механический износ материала таких контактов [40]. При добавке к меди графита, модифицированного карбидом хрома, получен контактный материал, обладающий повышенным сопротивлением эрозионному действию электрической дуги [41].

Диборид хрома применяется в основном в виде компонентов наплавочных смесей для создания жаропрочных и защитных покрытий (например, для восстановления материала лемехов плугов) [42]. Оптимальным является состав, %: диборид хрома – 25, карбид бора – 60, углерод – 15 [43-45]. Порошок бориды хрома применяют в составе различных жаропрочных сплавов типа боролитов при значительных нагрузках и высоких температурах, а также для создания износостойких наплавочных сплавов (БХ-2, КБХ) [46].

Диборид хрома является добавкой для порошковых средненагруженных сталей конструкционных изделий в виду повышения прочности при растяжении и твердости образцов [47].

На основе дибориды хрома получают композиты типа  $B_4C/CrB_2$ , обладающие высокой твердостью в сочетании с высокой трещиностойкостью [48]. Такие композиты по твердости не уступают изделиям из беспористого горячепрессованного карбида бора, но процесс их получения проще. Областями применения таких композитов является ядерная энергетика, изготовление сопел.

Порошок дибориды хрома используют в качестве добавки для горячепрессованных изделий из дибориды титана. Такая добавка повышает твердость изделий, а также увеличивает их стойкость к окислению [49]. Изделия из композита  $CrB_2-TiB_2$  используют для изготовления режущих инструментов, изделий, работающих в условиях износа, брони и электродов.

Еще одной областью применения дибориды хрома является композиционные покрытия  $TiB_2+CrB_2$ ,  $W_2B_5+CrB_2$  и  $W_2B_5+(Ti,Cr)B_4$  обладающие высокой твердостью и износостойкостью [50].

Покрyтия из диборида хрома используют для защиты от быстрого износа режущего инструмента на основе WC-Co [51].

Основные требования к порошкам для получения различных покрытий в России представлены в ГОСТ 28377-89 «Порошки для газотермического напыления и наплавки». Данный ГОСТ устанавливает требования для порошков на основе металлов, оксидов и неметаллических соединений (карбидов, боридов, нитридов и силицидов), которые используют для получения защитных и упрочняющих покрытий методами газотермического напыления или наплавки. Данный ГОСТ предусматривает классификацию порошков на 18 классов в зависимости от их гранулометрического состава. Максимальный размер частиц – менее 800 мкм, минимальный – до 5 мкм. Стоит отметить, что данный ГОСТ не предусматривает чистоту порошковых соединений.

Согласно каталогам компаний предлагающих порошки для наплавки и напыления средний размер фракции частиц порошков находится на уровне 20-60 мкм.

Основные поставщики порошков тугоплавких соединений, как в России, так и за рубежом в качестве параметров продаваемой продукции указывают чистоту, дисперсность и стоимость материала. Тем не менее, многие поставщики (в частности компании КНР) зачастую не указывают чистоту предлагаемых порошков.

Таким образом, можно заключить, что основными требованиями, предъявляемыми для порошков тугоплавких соединений, являются высокая чистота (не ниже 98%) и значительная дисперсность (20-45 мкм).

В этой связи основными задачами производства порошков тугоплавких материалов можно считать достижение высокой дисперсности и чистоты получаемого продукта, в виду того, что они значительно влияют на свойства и качество получаемых изделий. Помимо этого возникает необходимость снижать стоимость таких порошков, тем самым уменьшая цену конечных изделий.

Как правило, процессы получения таких тугоплавких соединений осуществляются по твердофазным реакциям, поэтому неотъемлемой чертой данных процессов является необходимость нагревания исходных реагентов до высоких температур (1000-2000°C) или проведение процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза со значительным тепловыделением. Вследствие высоких температур плавления продукты реакции – тугоплавкие карбиды и бориды как правило образуются в порошкообразном виде.

В технике тугоплавкие соединения используют в виде порошков, компактных изделий и защитных покрытий. Покрытия из тугоплавких соединений и материалов на их основе чаще всего получают методами электродуговой наплавки или плазменного или газопламенного напыления.

Получение компактных изделий из тугоплавких соединений осуществляют с помощью методов порошковой металлургии. Изделия получают как из порошков тугоплавких соединений в чистом виде, так и из материалов на их основе (например, тугоплавкие соединения в матрице из металла).

Использование материалов в дисперсном и ультрадисперсном состояниях является перспективным направлением в материаловедении [52]. Высокодисперсные порошки, в частности тугоплавких соединений, находят широкое применение для интенсификации различных процессов порошковой металлургии, применяются при производстве высококачественной керамики, кроме того на основе данных материалов разрабатывают новые поликристаллические конструкционные материалы, которые невозможно получить методами традиционной металлургии.

Традиционный печной синтез порошков тугоплавких соединений, (метод, реализуемый в промышленности) позволяет получать порошки с размерами частиц на уровне нескольких десятков микрометров (10-40 мкм). К его преимуществам можно отнести относительную простоту. Кроме того, таким методом можно получать готовые изделия несложной формы.

## 1.2 Получение высокодисперсных порошков карбида бора, карбида хрома и диборида хрома

### 1.2.1 Методы получения $B_4C$

#### *Синтез из элементов*

Синтез из элементов проходит по следующей реакции:



При синтезе из элементов исходные реагенты и продукт синтеза тугоплавки, поэтому реакция проходит в твердой фазе. Поэтому скорость реакции невелика, несмотря на экзотермичность во всем температурном интервале [4]. Установлено [53], что карбид бора образуется преимущественно за счет диффузии бора в углерод, хотя замечено и наличие обратной диффузии углерода в бор. Коэффициент диффузии бора в графит/ углерод очень мал. Часто вместо графита используют ламповую сажу как более активный углесодержащий компонент [4].

В работе [54] приведены данные по получению карбида бора из аморфного бора при температуре 2300 К в вакууме в течение 1 часа. Анализы полученных образцов показали, что количество свободного углерода составило 5-10 % мас, а количество примесей 1-3 % мас. Средний размер частиц порошка составил 0,3-0,4 мкм.

В работе [55] в качестве источника углерода был использован нефтяной кокс, синтез проводился при температуре 1850°C в течение 3 часов в глубоком вакууме ( $2 \cdot 10^{-4}$  Па). В продуктах реакции обнаруживается непрореагировавший углерод в форме графита, увеличение содержания бора в исходной шихте приводило к возникновению примесной фазы  $B_8C$ .

В работе [56] карбид бора получен в условиях плазмодинамического процесса. Полученные материалы содержат высокое содержание примесей в виде свободного углерода (до 14 % мас), отличаются широким распределением размеров (от наночастиц до миллиметровых агрегатов).

Высокая стоимость элементного бора делает процесс рентабельным лишь в тех случаях, когда к продукту и изделиям из него предъявляют повышенные требования по чистоте и плотности. Вместе с тем, совмещая синтез при 1250–1500°C и спекание при 1800–2200°C на процессах горячего прессования, можно получать за один технологический цикл готовые изделия из карбида бора разнообразной, но простой формы: цилиндры, кольца, тигли и пластины [4].

К синтезу из элементов можно отнести процесс, описанный в [57]. Источником бора являлся диборид магния  $MgB_2$ , углерода – многослойные углеродные нанотрубки. Процесс осуществлялся при температуре 1150°C в вакууме в течение 3 часов в графитовой лодочке. При такой температуре диборид магния разлагается с образованием активного бора. Сравнительно низкая температура процесса обусловлена высокой реакционной способностью реагентов. Размер частиц полученного карбида бора менее 100 нм. Отмечается, что продукты реакции необходимо подвергать кислотной обработке для удаления примесей –  $Mg_3(BO_3)_2$  и  $B_2O_3$  с последующим центрифугированием, фильтрованием под вакуумом с последующей сушкой.

Также к синтезу из элементов можно отнести процесс взаимодействия гексагонального нитрида бора с углеродом (сажей) [58]. Процесс осуществлялся при температуре 1900°C в течение 5 часов в вакууме (10 Па). Авторы считают, что в таких условиях нитрид бора разлагается и образовавшийся бор взаимодействует с углеродом. Размер частиц полученного карбида бора находится на уровне 100 нм.

### ***Металлотермическое восстановление оксида бора в присутствии углерода***

Одним из распространенных методов синтеза карбида бора является восстановление оксида бора магнием в присутствии углерода – магнийтермический метод. Магнийтермическое восстановление оксида бора проходит согласно реакции:



Механизм этого процесса можно представить следующим образом. При тщательном смешении оксида бора с сажей и порошком магния образуются активные комплексы, которые при запале (подогреве) смеси вступают в реакцию. Пары магния (температура кипения магния составляет  $1103^{\circ}\text{C}$  [59]) восстанавливают расплавленный оксид бора до бора, который реагирует с частицами сажи, образуя карбид. Высокая скорость реакции объясняется как отличным контактом между расплавом оксида бора и парами магния, так и ее высокой термичностью, составляющей  $3870$  кДж/кг шихты. Особенность этой реакции состоит в том, что оба продукта синтеза – карбид бора и оксид магния являются тугоплавкими соединениями. В связи с этим каждая образующаяся частица карбида бора отделяется от других тугоплавкими прослойками из оксида магния, что совершенно исключает конгломерирование частиц карбида и является причиной большой его дисперсности [60].

Имеются данные [61], что получение карбида бора таким методом осложняется появлением в конечном продукте не только оксида магния, но и боратов ( $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ) и бориды магния ( $\text{MgB}_2$ ), карбида ( $\text{MgC}_2$ ) и карбоборида ( $\text{MgB}_2\text{C}_2$ ) магния. В этой связи необходимо точно подбирать состав шихты и условия синтеза. Авторы данной работы смогли достичь выхода продукта на уровне 88%.

В работах [62, 63] карбид бора был получен восстановлением оксида бора магнием в присутствии углерода методом механической активации и последующей химической очисткой. Авторы статьи [62] приводят данные по получению карбида бора используя механическую активацию шихты в шаровой планетарной мельнице в течение 72 часов и массовом соотношении реагентов  $\text{B}_2\text{O}_3:\text{C}:\text{Mg}$  равным 10:1:11. Таким образом, оксид бора находился в шихте в 5-кратном избытке по сравнению со стехиометрическим, а магний – в 1,83-кратном. Продукты реакции обрабатывались соляной кислотой. Авторы утверждают, что получили таким способом карбид бора достаточной чистоты без какой-либо

дополнительной термической обработки. Размер полученных частиц составил 100-200 нм.

В работе [63] авторы использовали механоактивацию смеси оксида бора, графита и магния в шаровой мельнице в течение 80 часов. Процесс проводился в среде аргона. Полученный порошок подвергали многостадийному процессу очистки (обработка в растворе соляной кислоты в течение 1 часа с последующей многократной промывкой водой). Размер получаемого карбида составил 10-80 нм. Содержание примесей не указывается.

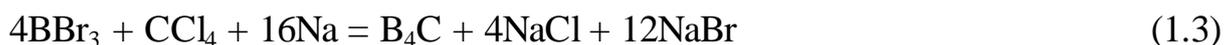
В работах [64, 65] в качестве исходных реагентов использовались натрий тетраборнокислый (бура)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , Mg и C. Достоинством буры является то, что в отличие от оксида бора она негигроскопична. Исходную смесь перемешивали в мельнице в течение 24 часов. Смесь поджигали вольфрамовой спиралью. Синтез проводился методом СВС в атмосфере аргона при повышенном его давлении. Повышенное давление аргона необходимо для подавления испарения магния. Полученные образцы отмывали раствором кислоты для очистки от остатков MgO и  $\text{Na}_2\text{O}$ . Размер получаемых частиц составил примерно 0,6 мкм. Авторы установили, что на процесс оказывает влияние давление аргона и молярное соотношение компонентов исходной смеси. Также авторы отмечают, что необходимо тщательно контролировать плотность получаемого продукта, так как отклонение от стандартного значения свидетельствует о содержании большого числа примесей в образце.

Карбид бора, полученный магниетермическим способом, отличается высокой чистотой (имеет строго стехиометрический состав при практическом отсутствии свободного углерода), высокой дисперсностью (размер частиц 0,5–5,0 мкм). Недостатки этого способа заключаются в необходимости кислотной обработки продуктов синтеза, сложной при получении карбида бора в производственных масштабах; невысокой производительности процесса. Кроме того, вследствие высокой термичности и низкой температуры кипения магния данный метод взрывоопасен (возможны выбросы раскаленной шихты) [4].

Помимо этого, магний дорог, вследствие чего себестоимость такого карбида высока.

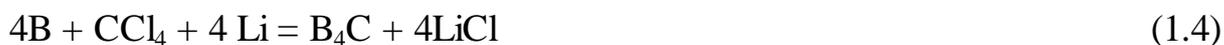
В статье [66] сообщается о синтезе карбида бора кальцийтермическим методом. В качестве источника бора использовались оксид бора или бура, углерода – нефтекокс. Порошкообразная шихта выдерживалась в среде аргона при 1000°C в течение 5 часов. Продукты реакции обрабатывались соляной кислотой. Сообщается, что во всех случаях в продуктах реакции находилось значительное количество свободного углерода (конкретные величины не указываются).

В работе [67] изучен процесс получения карбида бора натрийтермическим восстановлением смеси  $BBr_3$  и  $CCl_4$  по суммарной реакции:



Процесс проводили в среде аргона (давление 7 МПа) при температуре 450°C в течение 8 часов (натрий брался в избытке сверх стехиометрического). Для выделения карбида бора продукты реакции обрабатывали абсолютным этанолом, разбавленной соляной кислотой и промывали водой. Средний размер частиц карбида бора 80 нм, содержание примесей не указано.

В работе [68] описан метод получения карбида бора сольвотермическим восстановлением  $CCl_4$  в присутствии аморфного бора по реакции:



Данный способ является комбинацией синтеза из элементов и металлотермического восстановления. Смесь аморфного бора, жидкого  $CCl_4$  и металлического  $Li$  помещали в железную трубку, а затем в автоклав и прогревали в токе аргона при температуре 800°C в течение 8 часов. Полученную смесь необходимо измельчать и отмывать от примесей углерода, хлоридов лития и т.д. концентрированными соляной и азотной кислотами, спиртом, дистиллированной

водой и ацетоном. Готовый порошок представлен преимущественной фазой карбида бора, с небольшим содержанием свободного углерода, размеры частиц порошка составили 15-40 нм.

***Восстановление оксида бора углеродом (карботермический метод)***

Восстановление оксида бора углеродом происходит по следующей суммарной реакции:



Термодинамическая температура начала восстановления оксида бора углеродом составляет по этой реакции при давлении СО 0,1 МПа, вычисленная с использованием справочных данных [2, 69] 1570°C, однако на практике из-за значительной эндотермичности этой реакции (+1832 кДж/моль В<sub>4</sub>С, рассчитана по этим же справочникам) температура процесса составляет 1900–2500°C. Температуры плавления и кипения оксида бора равны 450 и 2124°C соответственно [69]. Оксид бора в инертной среде испаряется практически без диссоциации, однако в восстановительных условиях диссоциация его заметно увеличивается [70]. Так в газовой фазе над смесью оксида, карбида бора и углерода при температуре выше 1000°C, присутствуют в основном молекулы В<sub>2</sub>О<sub>2</sub> и ВО [71]. Процесс происходит в основном путем переноса паров низших оксидов бора на поверхность углеродистого восстановителя с последующим их восстановлением до карбида бора. Возможно участие в процессе жидкой фазы (расплавленного оксида бора). Форма частиц восстановителя при этом может не меняться.

Использование таких высоких температур (достигающих в районе дуг под электродами ~ 2500°C), однако, приводит к плавлению и разложению карбида, улетучиванию бора и обогащению продукта углеродом, выделяющемся при этом в форме тонких прожилок и включений графита в зернах карбида. Это отрицательно влияет на качество получаемого продукта: снижается его абразивная способность, ухудшается спекаемость при изготовлении изделий.

Поэтому полученный продукт после сортировки и измельчения подвергают трудоемкой операции – отмывке от свободного углерода и примесей [18, 45].

Так по данным Запорожского абразивного комбината для порошка карбида бора фракцией 3 мкм (F1200) допустимое содержание примесей составляет, % мас:  $B_2O_3$  – 1,0; Si – 3,0; Fe – 0,60; N – 1,0. Содержание компонентов  $C_{\text{общ}}$  – 18,0% и  $B_{\text{общ}}$  – 65,0% [72].

Плавленный карбид бора полученный в электродуговых печах, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к абразивным материалам. Однако его трудно использовать для изготовления огнеупорных и конструкционных изделий из-за наличия свободного углерода и необходимости дополнительного измельчения [4].

Недостатки данного способа плавки в электродуговых печах заключаются в следующем: при получении карбида бора из расплавленной шихты при температурах 2473–2573 К происходит разложение карбида бора с образованием бора и жидкой фазы, обогащенной углеродом. Бор при этих температурах испаряется интенсивнее углерода (давление пара над бором и углеродом составляет, атм:  $2,43 \cdot 10^{-3}$  и  $2,13 \cdot 10^{-4}$  соответственно [59]). В результате этого процесса в продуктах плавки имеется повышенное и колеблющееся по составу содержание свободного углерода. Примесные фазы снижают качество карбида бора [14].

В работе [73] изучен процесс восстановления углеродом оксида бора. Исходные реагенты смешивались в течение 24 часов. Далее смесь высушивалась при 60°C 24 часа. После этого шихта прессовалась. Таблетки прогревали в печи в среде аргона при температурах 500-2100°C в течение 20-300 мин. Образцы карбида бора с размером частиц 2-3 мкм, не содержащие примеси свободного углерода, были получены при температуре 1800°C, времени выдержки 20 минут и составе шихты  $B_2O_3 + 4C$  (стехиометрическое соотношение  $B_2O_3 + 7C$ , следовательно, в шихте был значительный недостаток углерода ~ 43 %). Избыток борсодержащего компонента, по мнению авторов, удалялся в виде парообразного низшего оксида бора  $B_2O_2$ .

В работе [74] изучен процесс карбидообразования с использованием в качестве углеродного реагента активного углерода и нефтекокса, а в качестве источника бора – борной кислоты. Для снижения содержания свободного углерода в продуктах реакции борная кислота бралась с избытком сверх стехиометрического (~12% при использовании активного углерода и ~19% - нефтекокса). Температура синтеза для таких образцов составляла 1470–1550°C, время – до 5 часов. Синтез осуществлялся в среде аргона. Полученные образцы содержали 0,59 и 0,82% свободного углерода соответственно. Средний размер частиц карбида бора при использовании активного углерода составил 31,3 мкм, нефтекокса – 25,8 мкм.

В ряде работ карботермический процесс осуществлялся золь-гель методом. Авторы работы [75] использовали поливинил борат в качестве источника бора и кокс в качестве источника углерода. Синтез проводили при температуре 1300°C в течение 5 часов в токе аргона. В результате были получены частицы карбида бора, которые имели примеси свободного углерода.

Также в качестве углеродсодержащего реагента используют глицерин [76]. Синтез проводили при температуре 1300°C в течение 5 часов. Размер получаемых частиц не превышал 1 мкм. В продуктах обнаружены следы оксида бора.

В статье [77] в качестве исходных реагентов использовались борная кислота, глицерин и винная кислота. Исходные компоненты смешивались, подвергались разложению при 250-350°C на воздухе. Синтез проводили в печи в графитовых лодочках при температуре 1250°C в течение 0,5-1 часа в среде аргона. Полученные образцы состояли из частиц размером 0,5-1 мкм. Низкую температуру синтеза авторы объясняют очень хорошим контактом фаз компонентов смеси. Чистота полученного карбида в статье не приведена.

Новый метод синтеза нанопорошков и наноигол карбида бора описан в [78]. В качестве исходных реагентов авторы использовали фенольную смолу и борный алкоголь (B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Прекурсор для синтеза карбида получали золь-гель методом. Синтез проводился при температуре 1270°C в течение 1-3 часов. Размер частиц получаемого порошка находится на уровне 10-30 нм, размер игл – менее

40 нм. Все образцы содержали примеси в виде свободного углерода и соединений бора.

Авторы работ [79, 80] в качестве источника углерода использовали сахарозу, а в качестве источника бора – борную кислоту и оксид бора соответственно. Исходные смеси готовили по методу золь-гель. Синтез проводился в электрической печи при температуре 1550°C и 1500°C (соответственно) в течение 2-3 часов, в токе смеси аргона и водорода. Установлено, что при взаимодействии борной кислоты с сахарозой полученный продукт содержал примерно 6% свободного углерода, а при использовании оксида бора – примерно 3% свободного углерода. Средний размер частиц составил 52 нм. Выход целевого продукта примерно 60%.

Также имеются данные [81] о получении карбида бора золь-гель методом с использованием борной и лимонной кислот (соотношение 12:7). Исходную смесь растворяли в дистиллированной воде, затем выпаривали при 112°C, подвергали пиролизу в вакууме при 700°C. Полученную губку растирали в порошок и синтезировали при 1450°C в индукционной печи в вакууме в течение 2 часов. Средний диаметр полученных частиц составил 2,25 мкм. Примеси свободного углерода составили 11,1%.

В работе [82] в качестве источников для получения карбида бора золь-гель методом использовали борную кислоту и D(-) маннитол ( $C_6H_{14}O_6$ ). Смесь реагентов растворяли в дистиллированной воде, сушили в вакууме при 100°C, подвергали разложению при 300-500°C в течение 1-4 часов и синтезировали при 1100-1300°C в среде аргона в течение 0,5-20 часов. Авторы сообщают, что размер полученных частиц составил 0,8 мкм. Данных о чистоте полученного карбида не приводилось.

К преимуществам методов золь-гель синтеза можно отнести сравнительно невысокую температуру синтеза соединений (порядка 1250–1400°C) ввиду тесного контакта фаз исходных реагентов. Недостатками данного метода можно считать сложность (многостадийность и длительность) процесса и загрязнение

получаемого продукта свободным углеродом. Чтобы минимизировать данный эффект необходимо каждый раз очень точно подбирать условия синтеза.

### *Получение из газовой фазы*

Плазмохимический способ синтеза, являющийся разновидностью газофазного метода, позволяет получать карбид бора в виде тонкодисперсного порошка [83]. В большинстве работ синтез карбида бора осуществлен из хлорида бора.

Достоинством этих процессов является их простота и высокая стабильность дозирования хлорида бора, относительная легкость его ввода в любую зону плазменного реактора, достаточно эффективная диссоциация этого соединения на элементы при высоких температурах. К недостаткам относятся токсичность хлорида бора, необходимость очистки отходящих газов от соединений хлора, значительный расход водорода – горючего и вследствие этого взрывоопасного газа [83, 84].

Карбид бора получен из хлорида бора и метана в высокочастотной аргоно-водородной плазме. Мощность разряда составляла 30 кВт. Расход хлорида бора составлял 20 г/мин. При молярном отношении  $\text{BCl}_3:\text{CH}_4 = 3,9$  получен продукт с таким же точно молярным отношением В:С. Размер частиц карбида 0,027-0,030 мкм [83].

Имеются сведения [85, 86] о синтезе порошка карбида бора с размерами частиц 0,4 мкм в аргоновой плазме ВЧ-разряда из хлорида бора, метана и водорода. Выход целевого продукта достигал 93 %. Полученный карбид имел переменный состав, зависящий от отношения  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_4$ .

При получении карбида бора из смесей оксида бора или тетрабората натрия с углеродом в дуге высокой интенсивности плазмообразующим газом служила смесь аргона и водорода. Шихтой заполняли графитовые трубки (которые служили анодами), в качестве катодов использовали графитовые стержни. Продукты синтеза представляли собой тонкий порошок (размер частиц 10-50 мкм), осевший на стенках реактора. Рентгенофазовый анализ показал присутствие в них карбида бора и графита [87].

## 1.2.2 Методы получения Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

### *Карботермическое восстановление оксида хрома*

Карботермическое восстановление оксида хрома проходит согласно реакции:



В работе [88] сообщается о том, что восстановление термодинамически достаточно прочного оксида хрома осуществляется сравнительно слабым восстановителем (монооксидом углерода), а роль углерода сводится к регенерации образовавшегося диоксида. С позиции термодинамики такой процесс невозможен. Так, для реакции:



величина изобарно-изотермического потенциала, рассчитанная с использованием справочных данных [2, 69], положительна в диапазоне температур 298-1800 К. То же самое имеет место для реакции:



В более поздних публикациях [89, 90] приведены сведения об изучении этого процесса путем контроля газовой фазы (непрерывным определением CO и CO<sub>2</sub>). Нагревание шихты осуществлялось в среде инертного газа (гелия или аргона). Преимущественное выделение диоксида углерода (при отсутствии выделения монооксида) зафиксировано при температуре ~ 900°C. Авторы объясняют это взаимодействием углерода с кислородом, адсорбированным его поверхностью. Формирование карбидной фазы происходит преимущественно на поверхности частиц оксида хрома за счет массопереноса CO/CO<sub>2</sub>. Скорость реакции образования карбида хрома в большой степени определяется скоростью

диффузии углерода (в виде CO) в частицы оксида хрома, а после образования внешнего слоя карбида – диффузией углерода вглубь частицы. Лимитирующей стадией для данного процесса является кристаллохимическая перестройка оксида хрома [28]. После образования слоя карбида состава  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  он начинает взаимодействовать с оксидом хрома с образованием карбида хрома состава  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . В случае недостаточного количества углерода в исходной смеси реагентов получившийся карбид будет иметь смешанный фазовый состав [89].

Максимальное выделение монооксида углерода происходит при температуре  $\sim 1200^\circ\text{C}$  (содержание диоксида углерода при этой температуре пренебрежимо мало). Если бы восстановительный процесс протекал по механизму, предложенному в [88], то содержания CO и  $\text{CO}_2$  в газовой фазе при восстановлении оксида хрома были бы сопоставимы.

Упругость пара над оксидом хрома при температуре 1700 К ( $\sim 1430^\circ\text{C}$ ) (близкой к температуре карботермического синтеза) составляет  $\sim 7 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. ( $\sim 9 \cdot 10^{-3}$  Па); пар состоит из атомов Cr, O и молекул CrO,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{O}_2$  [90]. Упругость пара над углеродом при такой же температуре значительно ниже ( $9,13 \cdot 10^{-14}$  атм или  $\sim 9 \cdot 10^{-9}$  Па) [59]. Известно, что в присутствии углерода испарение оксида хрома существенно возрастает [91].

Исходя из этого, можно сделать предположение, что процесс синтеза карбида хрома хотя бы частично происходит путем переноса парообразных хрома и его оксидов на поверхность углеродного восстановителя. Это подтверждается результатами работ [92, 93].

Существует также мнение, что процесс карботермического восстановления идет путем прямого взаимодействия твердого оксида с углеродом. И наконец, в соответствии с диаграммой состояния системы Cr-C в ней при температурах выше  $1498^\circ\text{C}$  возможно появление жидкой фазы, создающей тесный контакт между оксидом и углеродом и ускоряющей тем самым восстановительный процесс [92].

Резюмируя вышеизложенное, можно утверждать, что процесс карботермического восстановления оксида хрома довольно сложен и может

протекать по нескольким механизмам. Сказать, какой из них является преобладающим, затруднительно.

Для получения однофазного продукта реакции, состоящего только из карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , брикеты из шихты расчетного состава с добавкой 5% раствора декстрина (полисахарид, получаемый термической обработкой картофельного или кукурузного крахмала) нагревали в печи сопротивления с графитовыми нагревателями при постепенном подъеме температуры до  $1500^\circ\text{C}$  в течение 30 – 40 минут и выдержке при этой температуре 1,5 – 2 часа в атмосфере водорода [28].

Полученный карбид практически не содержал примесей (при  $1500^\circ\text{C}$  содержание, %:  $\text{Cr}_{\text{общ}}$  87,00;  $\text{C}_{\text{общ}}$  13,48;  $\text{C}_{\text{связ}}$  13,34 при теоретическом содержании, %: Cr 86,67 и C 13,33) и имеет средний размер частиц 6,94 мкм [94].

Согласно работе [95] температура процесса и атмосфера печного пространства оказывают существенное влияние на размеры, морфологию и спекаемость образцов карбида хрома. Установлено, что в атмосфере азота с увеличением температуры, начиная с  $1000^\circ\text{C}$ , наблюдается закономерный рост размеров частиц карбида хрома от  $\approx 60\div 80$  нм до  $\approx 1,4$  мкм (при  $1400^\circ\text{C}$ ). Переход к вакууму сопровождается (при прочих равных условиях) увеличением в 2-3 раза скорости роста частиц  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  при сохранении основных морфологических особенностей.

Имеются сведения о получении карбида хрома таким методом из, так называемых, ультрадисперсных шихт. Тартрат хрома (соль винной кислоты), приготовленный из водного раствора, подвергался пиролизу. При  $600^\circ\text{C}$  материал представляет собой смесь находящихся в тесном контакте углерода и аморфного оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При дальнейшем подъеме температуры до  $800\text{--}1100^\circ\text{C}$  следовало карботермическое восстановление. Синтез осуществлялся в атмосфере аргона в течение 1 часа. Продукты реакции представляли собой чистый карбид или карбонитрид хрома. Точное содержание примесей не указано. Отмечается, что с увеличением температуры синтеза размер частиц возрастал [96].

Аналогичные данные представлены в статье [97]. Нанопорошок оксида хрома (<60 нм) и сажи (<50 нм) смешивались в шаровой мельнице в течение 2-12 часов (в спирте), затем смесь высушивали и проводили синтез в печи под вакуумом при температуре 1100°C. Однофазный продукт получался только при времени синтеза более 1,5 часов. Размеры получаемых частиц составили примерно 30 нм. Параметры смешения в шаровой мельнице в статье не указаны.

Имеются сведения об использовании в качестве источника углерода синтетического пека, полученного из смеси нафталина и хлорида алюминия, нагреванием и выдержкой при температуре 150°C в течение 12 часов [98]. Результаты исследований показали, что использование пека в качестве восстановителя не многим отличается от использования графита. Получаемый продукт представлял собой спеченный монолит.

При использовании в качестве источника хрома водного раствора бихромата аммония  $[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ , а углерода – сажи синтез осуществлялся при нагреве прокаленной смеси при температуре 1100°C и времени выдержки 30 минут. Порошки преимущественно представлены частицами сферической формы со средним размером 30 нм. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено наличие в них не только карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , но и оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [99].

Порошки карбидов хрома синтезированы при нагреве оксида хрома (III) в метано-водородной среде [100]. Процесс восстановления оксида хрома до карбида газовой смесью, содержащей 30 % метана, полностью завершается при температуре 1000°C и времени обработки 20 минут или температуре 850°C и времени 60 минут. Средние размеры частиц получаемого карбида хрома – 1 мкм, частицы имеют округлую форму [101]. Следует отметить, что такая газовая смесь является пожаро- и взрывоопасной.

Использование в качестве источника хрома метастабильных оксидов хрома [102] позволяют получать карбид хрома с заданной морфологией (иглы, сферические частицы, разветвленные агломераты) и в узком интервале размеров (0,7-1,5 мкм). Восстановителем служит метан, синтез осуществляется в метано-

водородной среде. Однако данные порошки очень не стойки к окислению на воздухе при повышенных температурах. Окисление начинается при температуре  $\sim 250^{\circ}\text{C}$  и полностью завершается при  $\sim 700^{\circ}\text{C}$ .

В работе [103] карбонил хрома  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  подвергался разложению при  $300^{\circ}\text{C}$  с образованием наноразмерного оксида хрома методом MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition). Далее оксид обрабатывался в течение 5 часов при  $700\text{--}850^{\circ}\text{C}$  метано-водородной смесью (в соотношении  $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 1 : 9$ ). Установлено, что процесс карбидообразования шел через т.н. нестабильный карбид:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $700^{\circ}\text{C}$ )  $\rightarrow$   $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$  ( $800^{\circ}\text{C}$ )  $\rightarrow$   $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ( $850^{\circ}\text{C}$ ). Размер частиц карбида хрома около 100 нм. К недостаткам такого метода можно отнести использование карбонила хрома, длительность процесса и большой расход водорода.

Имеются сведения, что используя в качестве восстановительной среды смесь метана, водорода и аргона можно понизить температуру начала реакции образования карбида хрома до  $770^{\circ}\text{C}$  [104]. А при использовании смеси метана и аргона [105], с содержанием метана 0,3-0,7 мас доли возможно снизить температуру синтеза до  $870^{\circ}\text{C}$ . Конверсия достигала 100% в течение 30 мин для первой смеси, и в течение двух часов для второй. С позиции термодинамики можно при использовании углеводородов вместо углерода снизить температуру начала восстановления, однако это усложнит процесс и повысит его пожаро- и взрывоопасность.

### *Газофазный метод*

Сведения о получении карбида хрома осаждением из паро-газовой фазы немногочисленны. Имеется информация только по получению его плазмохимическим синтезом. Имеются данные [106, 107] о получении ультрадисперсного порошка карбонитрида хрома  $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ . Процесс осуществлен при восстановлении оксида хрома пропан-бутаном в потоке азото-водородной плазмы. В отходящих газах содержится токсичный цианистый водород. Средний размер частиц 35 нм, содержание основного вещества составляет 90,23-94,60 % мас. Отмечено, что при хранении на воздухе порошки карбонитрида хрома активно адсорбируют кислород и влагу. Термоокислительная

устойчивость этого соединения по сравнению с крупнозернистыми порошками карбида хрома [108] относительно низка: окисление начинается при  $\sim 280^\circ\text{C}$  и практически полностью завершается при  $\sim 580^\circ\text{C}$ .

Синтез нанопорошков карбидов хрома осуществлялся с использованием азотной или азото-водородной плазмы при взаимодействии порошков хрома или оксида хрома с углеводородами (метан, пропан). Фазовый состав образцов характеризуется наличием всех карбидных фаз ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ), индивидуальных фаз (Cr, C), а в случае использования оксидного сырья – дополнительно фаз оксидов ( $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ ). Доля карбидных фаз составляет 30-60 % для образцов, полученных из оксида хрома и 85-88 % для порошков из хрома. При последующей термообработке плазмохимических порошков в течение 3 часов при температуре  $1000^\circ\text{C}$  (и несколько выше) получены однофазные продукты ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) с удельной поверхностью 6-20  $\text{m}^2/\text{г}$  [109]. Содержание примесей в них не указано.

Карбид хрома был получен в азотной плазме при взаимодействии порошка металлического хрома и природного газа (содержание метана – 93,6%, этана – 3,0%, пропана – 2,2%, бутана – 1,2%). Первоначально синтезируемый карбонитрид хрома (температура 2000–2200 К) превращался в карбид состава  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  во время выдержки его в инертной среде при температуре 1273 К в течение 30 минут. Полученный порошок состоял из частиц дендритной формы с размерами 92–98 нм. Чистота продуктов реакции составила 94,9% [110].

Можно заключить, что главным недостатком плазмохимического синтеза является невозможность или значительные затруднения получения однофазного карбида хрома. Кроме того, данный метод очень энергозатратен, а в отходящих газах содержится токсичный цианистый водород. Плазмохимическая установка сложна по конструкции и в эксплуатации.

### ***Синтез из элементов***

Метод прямого синтеза из элементов осуществляется по реакции:



Карбид хрома получают синтезом из элементов, где в качестве реагентов используются порошкообразные хром и углерод (сажа). Кроме того  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  может быть получен науглероживанием хрома метаном в присутствии водорода при температуре  $600\text{--}800^\circ\text{C}$ , согласно реакции (1.11), то есть порошкообразный углерод может быть заменен на газообразные углеводороды (например метан).



где символом (CH) обозначены продукты разложения углеводородов [28].

Для карбида хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  теплота образования равна его энтальпии при  $\sim 1140\text{ K}$  [2]. Поэтому для шихты из хрома и углерода, имеющей температуру окружающей среды, осуществление СВС-процесса невозможно. Этот синтез может быть реализован при механоактивации шихты с последующей ее термообработкой.

Синтез карбида хрома из элементов описан в [111, 112]. В работе [111] использовалась смесь порошков хрома и графита для разных составов карбида  $\text{Cr}_{1-x}\text{C}_x$  ( $x = 0,2; 0,3; 0,4$ ) в качестве исходного материала для механической активации. Средний размер частиц хрома  $150\text{ мкм}$ , графита  $100\text{--}300\text{ мкм}$ . Механическая активация выполнялась в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице. Термообработка механоактивированных порошков выполнялась в вакуумной трубчатой печи при  $1073\text{ -- }1273\text{ K}$ . По результатам было установлено, что при МА в течение 5 минут получился карбид состава  $\text{Cr}_{60}\text{C}_{40}$  с размером частиц  $9\text{ нм}$ . Для составов  $\text{Cr}_{78,5}\text{C}_{21,5}$  и  $\text{Cr}_{60}\text{C}_{40}$  после МА в течение 40 минут и отжига при  $1073\text{ K}$  в течение 3 часов получены карбиды, идентифицированные как  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  соответственно.

Работа [112] очень похожа на [111]. В ней сообщается о влиянии условий МА на появление карбидных фаз. В качестве исходных реагентов использовались порошки хрома ( $\sim 50\text{ мкм}$ ) и графита ( $\sim 100\text{ мкм}$ ). Указывается, что первоначально образуется аморфная фаза. С увеличением времени и интенсивности МА она трансформируется в карбидную фазу. Образцы, подвергаемые МА более

длительное время (20 часов), полнее превращались в карбидную фазу во время последующей термообработки (при 800°C в течение 70 минут). Размеры частиц синтезированных карбидов 5-30 нм.

Данный метод синтеза наноразмерных порошков карбида хрома также описан в статье [113], где порошки хрома и углерода измельчались в шаровой мельнице в течении 2, 4, 6 часов, а затем спекались при температуре 1100°C в печи. Получаемые порошки были неоднородны и авторы данной работы сделали вывод, что таким способом получить однофазный состав не возможно. Размеры частиц получаемых карбидов примерно равны 100 нм.

Авторы статьи [114] в качестве источника углерода использовали фуллерены C<sub>60</sub>(C<sub>70</sub>). Несмотря на то, что фуллерены являются более активным материалом по сравнению с графитом, авторы работы пришли к выводу, что сложная структура карбида хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, а также довольно высокая температура начала реакции не позволяют получить чистый карбид даже при использовании механоактивации и последующего синтеза в печи.

В работе [115] изучен процесс синтеза карбидов хрома при замене части сажи политетрафторэтиленом (-CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>. Это способствует устойчивому распространению волны горения и самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу карбидов Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> или Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> с размерами частиц 0,5-2,0 мкм. Продукты реакции необходимо очищать от фторида хрома CrF<sub>2</sub>.

В работе [116] механическая обработка смеси порошков хрома и ламповой сажи, взятых по стехиометрии на получение карбида Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, осуществлялась в течение 9-43 минут, после чего следовал высокоскоростной нагрев (~ 6°C/с). Полного взаимодействия компонентов смеси при мехобработке не происходит, имеет место лишь частичное превращение; после 43 минут помола общее содержание всех карбидов составляет ~ 60 %. После высокоскоростного нагрева в среде аргона до 1000°C фазовый состав продуктов реакции был следующим, %: Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 78,3; Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 17,4; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,2; C 1,1. О дисперсности полученного порошка не сообщается.

Достоинством всех описанных методов является проведение реакций при низких температурах. С другой стороны, необходимо механическое активирование (часто очень длительное и энергозатратное), а получение однофазного конечного продукта затруднительно.

### ***Растворный метод***

Метод заключается во взаимодействии растворенных в металлических или солевых расплавах атомов или молекул различных соединений переходных металлов и неметаллов с образованием тугоплавких соединений.

Многочисленные исследования посвящены выделению карбидов из ферросплавов и сталей, которое основано на различной растворимости карбидов и металлических составляющих. Из хромистых сталей были выделены карбиды  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , из хромомарганцевых –  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и хромоникелевых –  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Эти методы представляют лишь теоретический интерес и не используются в промышленности [28].

### ***Металлотермический метод***

Известен процесс получения литого карбида хрома СВС-процессом [117]. Исходными реагентами служили оксиды хрома (III и VI), порошки алюминия и графита. Синтез проводится при давлении аргона 4–20 МПа. Для получения порошка полученный материал необходимо подвергать измельчению. Продукты реакции содержат до 3 % мас. алюминия, который приходится удалять кислотной обработкой. Все это усложняет процесс.

В работе [118] сообщается о синтезе карбида хрома магниитермическим процессом:



Поскольку процесс характеризуется высокой адиабатической температурой (3040 К), в шихту вводили инертную добавку (карбид  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) в количестве до 35 % мас. Процесс проводился в среде аргона при его давлении 1 атм. Для удаления оксида магния продукты реакции подвергались кислотной обработке (25 % HCl) в

течение 30 минут при 70°C. Средний размер частиц карбида хрома составлял 2 мкм.

### **1.2.3 Методы получения CrB<sub>2</sub>**

#### ***Синтез из элементов***

Синтез диборида хрома из элементов осуществляется по реакции:



В работе [119] приведены данные изучения взаимодействия порошков элементного хрома и бора. Установлено, что, несмотря на механическую активацию порошков реагентов в течение продолжительного времени (60 ч), формирования боридных фаз не происходит. То есть использование только механической активации для синтеза диборида хрома нецелесообразно.

Для диборида хрома теплота образования равна его энтальпии при ~ 1750 К [2]. Поэтому для шихты из хрома и бора, имеющей температуру окружающей среды, осуществление СВС-процесса невозможно. Этот синтез может быть реализован при механоактивации шихты с последующей ее термообработкой.

В статье [120] диборид хрома также получали смешением исходной шихты состава Cr:B = 1:2 в шаровой планетарной мельнице с последующим нагревом в печи при температуре 900°C в атмосфере аргона течение 2 часов. Установлено, что механоактивация порошков хрома и бора в течение 10-40 часов позволяет значительно (на ~ 500°C) снизить температуру синтеза. Размер частиц порошка диборида хрома не приводится.

В работе [121] приведены результаты получения диборида хрома двухстадийным способом: предварительная механоактивация в течение 30 минут с последующей термообработкой в вакууме при 1000°C. Полученный продукт помимо диборида хрома содержал низшие боридные фазы (CrB, Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>).

#### ***Боротермическое восстановление***

Боротермическое восстановление осуществляется согласно суммарной реакции (1.13)



В статье [122] описан метод получения диборида хрома, а также смесей боридов хрома. Авторы относят этот метод к процессу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Скорость и максимальная температура реакции, а также состав получаемого вещества зависит от мольного соотношения бора к оксиду. В статье приведены оптимальные условия (состав исходной шихты) для получения продукта синтеза определенного состава (чистого диборида или смеси боридов). Размер частиц образцов составлял 1-3 мкм. Мольное отношение В:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в экспериментах менялось от 4 до 9. Образцы спрессованной шихты нагревались в среде аргона до 300°С, после чего процессы синтеза протекали самопроизвольно. Однофазный продукт (CrB<sub>2</sub>) получен только при мольном отношении В:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 9, то есть при 2,25-кратном избытке бора. Размер частиц в спеченных продуктах реакции составлял 1-3 мкм.

Синтез порошкообразного диборида хрома боротермическим методом описан в [123]. Прекурсором хрома служил раствор его ацетата Cr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> в этаноле. Суспензия аморфного бора в этом растворе подвергалась выпариванию. Нанопорошок диборида хрома со средним размером частиц 25 нм получен при нагреве сухого остатка в аргоне при 1000°С в течение 12 часов. Содержание бора в исходной смеси бралось в 4-х кратном избытке по сравнению со стехиометрическим, избыточный бор удалялся во время синтеза в виде парообразных низших оксидов BO, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, BO<sub>2</sub>.

Таким образом, недостатком этого метода является повышенный расход дорогостоящего бора.

### ***Карботермическое восстановление***

Процесс протекает по следующей реакции:



Синтез диборида хрома карботермическим восстановлением описан в [124]. Исходными реагентами служили оксид хрома, борная кислота и сажа. Смесь предварительно перемешивалась в шаровой мельнице в течение 6 часов. Процесс синтеза проводился в среде водорода. Оптимальными параметрами синтеза являются температура 1700°C, сравнительно длительное время (2,5 часа), а также 50%-ый избыток борной кислоты и 11%-ый избыток сажи в исходной шихте. Диборид хрома получен в виде мелкозернистого порошка. Содержание частиц с размером менее 0,5 мкм находится в пределах 60-80 %.

В статье [125] приведены данные по исследованию способа очистки боридов металлов, полученных углетермическим методом от связанных углерода и кислорода. При синтезе таким методом боридов переходных металлов (и борида хрома в том числе) в продуктах реакции обычно содержится в значительных количествах (до нескольких процентов) примесь свободного углерода. Авторы разработали довольно сложный метод очистки для получения боридов с содержанием остаточного углерода на уровне 0,05%, заключающийся в длительном прокаливании при высокой температуре в вакууме борида с оксидом данного металла. В частности, для очистки диборида хрома требуется выдержка при 1800°C в течение 2 часов в условиях глубокого вакуума ( $7 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$  Па).

#### ***Карбидоборное восстановление***

Карбидоборное восстановление протекает по реакции (1.15):



Получение технических порошков боридов описано в работе [126]. В качестве источника углерода использовалась ламповая сажа с удельной поверхностью 50 м<sup>2</sup>/г. Оптимальные параметры процесса синтеза диборида хрома были определены: температура 1800°C, время синтеза 60 минут, защитная атмосфера из водорода или конвертированного газа. Было установлено, что газовая среда процесса (водород, конвертируемый газ или без специально создаваемой среды) не оказывает значительного влияния на состав получаемого

продукта. Размер частиц полученного диборида хрома не приводится, содержание примесей находится на уровне 1 %.

Синтез диборида хрома карбидоборным процессом также описан в [127]. Для экспериментов применялся порошок карбида бора с содержанием примесей ~ 2% мас со средним размером частиц 5,34 мкм, а также порошок нефтяного кокса со средним размером частиц 13,9 мкм. Порошки оксида хрома, карбида бора и нефтяного кокса смешивались, далее смесь прессовалась в таблетки. Синтез проводился в индукционной печи в условиях глубокого вакуума ( $10^{-5}$  бар). Время выдержки во всех случаях составляло 2 часа. Установлено оптимальное мольное соотношение реагентов для получения однофазного диборида ( $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{B}_4\text{C}:\text{C} = 1:1,2:1,31$ ). Синтез проводился для прессованных образцов в индукционной печи. Полученный образец затем измельчали в мельнице до размеров 4-5 мкм. Также в статье приведены данные по механическим свойствам горячепрессованных образцов. Твердость полученного прессованного образца равна 22 ГПа.

#### *Магнийтермическое восстановление хлорида хрома и оксида хрома*

Процесс получения борида хрома можно представить следующей реакцией:



Авторы статьи [128] получили ряд боридов переходных металлов восстановлением оксидов металлов и оксида бора магнием. Процесс проводился в среде аргона, температура процесса поддерживалась на уровне  $1500^\circ\text{C}$ . Полученные продукты охлаждали, измельчали и отмывали в кислотах. Было установлено, что чистый диборид хрома получается при полуторном избытке оксида бора и избытке магния. Установлено, что при соотношении  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3:\text{Mg} = 1:2:9$  (в расчете на получение  $\text{CrB}_2$ ) образуется моноборид хрома. Диборид хрома получается при полуторакратном избытке оксида бора. Состав его отвечает формуле  $\text{CrB}_{1,90-1,95}$ . Для удаления примеси оксида магния продукты восстановления обрабатывали раствором ортофосфорной кислоты (1:10) при кипячении в течение 15 минут. Дисперсность порошка диборида хрома не

приводится. Достоинством данного метода авторы называют высокое качество получаемых боридов.

В работе [129] приведены данные по получению боридов хрома магнийтермическим восстановлением хлорида хрома в присутствии оксида бора или элементного бора. Установлено, что температура начала реакции очень низка (примерно  $650^{\circ}\text{C}$ ), кроме того сам процесс является экзотермическим, то есть не требует дополнительного подвода тепла. Однако данным методом возможно получение только смеси боридов, кроме того, полученный материал необходимо отмывать от побочных продуктов (хлорида и оксида металла-восстановителя).

На основе проведенных в работе [129] исследований разработана технология получения диборида хрома, внедренная в 1985 г. на ОАО КМК «Сибэлектросталь» (г. Красноярск) [130]. Технология производства включает в себя следующие операции: приготовление шихты, смешивание шихты, брикетирование, загрузка и дегазация шихты, восстановление и слив солевого расплава, вакуумная дистилляция, извлечение порошковой губки, измельчение, истирание и рассев порошка.

После окончания восстановления образуются фазы, соответствующие  $\text{CrB}_2$  и  $\text{CrB}$ . При достижении температуры  $1373\text{ K}$  и выдержке 3-4 часа на рентгенограммах обнаруживается лишь фаза, соответствующая  $\text{CrB}_2$ .

Результаты гранулометрического анализа порошка боридов хрома свидетельствуют о содержании в порошке частиц класса менее  $160\text{ мкм}$  в количестве  $82,62\%$  мас. В полученном порошке наряду с диборидом хрома  $\text{CrB}_2$  присутствует моноборид  $\text{CrB}$ .

### ***Осаждение из газовой фазы***

Синтез ультрадисперсного порошка диборида хрома осуществлен при восстановлении оксида хрома пропан-бутаном в присутствии бора в потоке азото-водородной плазмы. В отходящих газах содержится токсичный цианистый водород. Средний размер частиц  $41\text{ нм}$ , содержание основного вещества  $90,05\text{-}93,55\%$  мас. Отмечено, что при хранении на воздухе порошки диборида хрома активно адсорбируют кислород и влагу [106].

В работе [131] приведены термодинамические расчеты получения нанодисперсных порошков диборида хрома методом плазменного синтеза. Установлено, что 100%-ый выход  $\text{CrB}_2$  для систем Cr-B-H-N и Cr-B-O-C-H-N возможен при стехиометрическом соотношении Cr:B, трехкратном избытке водорода и температуре 2150-2800 К.

*Синтез путем электролиза расплавленных солевых сред*

При электрохимическом синтезе из солевого расплава  $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_2\text{CrO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$  в зависимости от состава расплава и времени (5-60 минут) при температуре 900°C и напряжении 3-4 В порошкообразные продукты реакции представляют собой как индивидуальные фазы  $\text{Cr}_2\text{B}$ , CrB,  $\text{CrB}_4$ , так и их смеси. Удельная поверхность порошков составляет 8-17 м<sup>2</sup>/г [132, 133].

### **1.3 Выводы по главе и постановка цели и задач исследования**

Анализ литературы позволил сделать следующие выводы:

- тугоплавкие соединения находят широкое применение в различных областях науки и техники ввиду совокупности таких полезных свойств, как высокая твердость и прочность, жаростойкость и устойчивость к действию агрессивных сред.

- основные формы применения тугоплавких соединений и материалов на их основе – это компактные изделия (получаемые методами горячего прессования или прессованием с последующим спеканием различными методами), покрытия, компоненты керметов или композитов, спекающие добавки для высокотемпературной керамики, в ряде случаев абразивы.

- для всех типов применений данного класса материалов целесообразно использовать их в порошковой форме. При этом определяющими характеристиками тугоплавких соединений в порошковой форме являются их дисперсность и чистота. Данные характеристики порошков тугоплавких соединений значительно влияют на параметры спекания для получения компактных изделий и конечные характеристики изделий и покрытий.

- для получения тугоплавких соединений в порошковой форме целесообразно использовать способ печного синтеза ввиду его относительной простоты (преимущественно одностадийный процесс), разработанности процессов, не высокой энергозатратности (по сравнению с использованием плазмохимических технологий) и масштабируемости процессов. Однако реакции, осуществляемые данным способом, являются преимущественно твердофазными. Скорость таких процессов значительно лимитируется взаимодействием компонентов на границе раздела фаз. По этой причине для снижения параметров процесса необходимо использовать исходное сырье с развитой поверхностью.

Исследованиям по синтезу карбида бора, карбида хрома и диборида хрома различными методами придается большое внимание. В литературе приведена информация о получении карбида бора синтезом из элементов, карбида хрома – карботермическим восстановлением и диборида хрома – карбидоборным

восстановлением. В литературе приведены данные об использовании в качестве источника углерода всевозможных соединений углерода (от графита до органических соединений). В тоже время, для печного синтеза в качестве углеродного реагента чаще всего используют графит (соединение высокой чистоты) и сажу (высокая удельная поверхность и реакционная способность). Тем не менее, практически полностью отсутствуют какие-либо сведения об использовании в этом качестве углеродных волокон, которые также характеризуются высокой чистотой и высоким значением удельной поверхности. По этой причине можно заключить, что исследование данных реакций с использованием в качестве источника углерода углеродных нановолокон с развитой поверхностью можно считать перспективным, поскольку создаются предпосылки для снижения параметров печного синтеза, а это в свою очередь способствует получению порошков тугоплавких соединений с более высокой дисперсностью в одну стадию.

На основании вышеизложенного можно сформулировать цель и задачи исследования:

Целью работы является разработка технологии синтеза микроразмерных порошков тугоплавких соединений (карбидов бора и хрома и диборида хрома) с использованием нановолокнистого углерода.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение влияния параметров синтеза (температура и длительность) на чистоту и дисперсность получаемых порошков карбидов бора и хрома и диборида хрома.

2. Определение оптимальных параметров синтеза порошков карбидов бора, хрома и диборида хрома при использовании нового вида углеродного материала – нановолокнистого углерода.

3. Определение характеристик (размер частиц/агрегатов, величина удельной поверхности, распределение частиц по размерам) порошков синтезированных соединений.

4. Исследование стойкости к высокотемпературному окислению порошков карбидов бора, хрома и диборида хрома

5. Разработка технологических процессов синтеза микроразмерных порошков карбидов бора и хрома и диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода.

6. Проведение технико-экономического анализа с целью определения экономической эффективности использования нановолокнистого углерода для синтеза микроразмерных порошков синтезированных соединений.

## ГЛАВА 2 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

### **2.1 Характеристика исходных реагентов**

В качестве исходных реагентов для синтеза порошков тугоплавких соединений были использованы промышленные порошки бора аморфного и оксида хрома и нановолокнистый углерод. Поскольку синтез соединений осуществлялся посредством твердофазных реакций, то основные требования, предъявляемые к исходным реагентам – высокая чистота (порядка 98-99%), значительная дисперсность и развитая поверхность.

#### ***Нановолокнистый углерод***

Нановолокнистый углерод (НВУ) был получен при каталитическом разложении природного газа (метана), с использованием Ni-содержащих катализаторов при температуре 500°C и давлении реакционной среды 1 атм [134, 135]. Исходная форма материала – гранулы, образованные плотно переплетенными волокнами с поперечным размером 10–100 нм (средний диаметр 73 нм). Нановолокна имеют структуру «вложенных конусов». На рисунке 2.1 приведены снимки исходного НВУ. Зольность НВУ не выше 1%. Углеродный материал (в измельченном виде) обладает следующими характеристиками, приведенными в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики НВУ [136]

Характеристики	Значение
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	110-120
Удельная поверхность мезопор, см <sup>2</sup> /г	0,2–0,3
Средний диаметр пор, нм	6,7–7,7
Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,2–0,3

Характеристики НВУ определялись низкотемпературной десорбцией азота методом БЭТ. Доля примесей (преимущественно остатки катализатора и носителя катализатора) не превышает 1%.

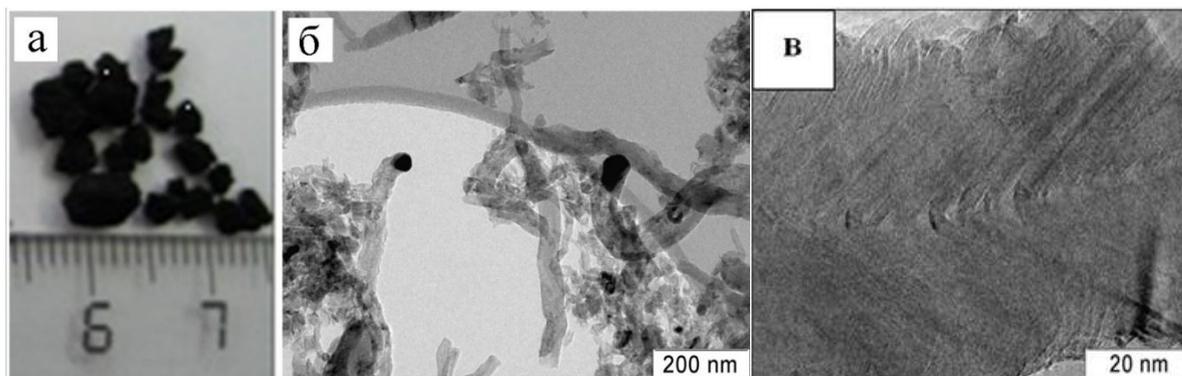


Рисунок 2.1 – Исходный нановолокнистый углерод:

а) внешний вид, б) и в) снимки ПЭМ

### ***Бор аморфный***

В качестве источника бора использовался бор аморфный марки Б–99В по ТУ 1-92-154-90. Бор аморфный – порошок от бурого до черного цвета. Плотность насыпная –  $1,73 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая –  $2,33 \text{ г/см}^3$ . Температура плавления  $2348 \text{ К}$  [59]. Размер частиц преимущественно менее  $1 \text{ мкм}$  (точнее  $250\text{-}500 \text{ нм}$ ) (см. рисунок 2.2). Частицы агрегированы. Основные характеристики порошка аморфного бора приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристики аморфного бора

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Порошок от бурого до черного цвета
Массовая доля бора, %	99,5
Массовая доля хлора, %	0,018
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	13

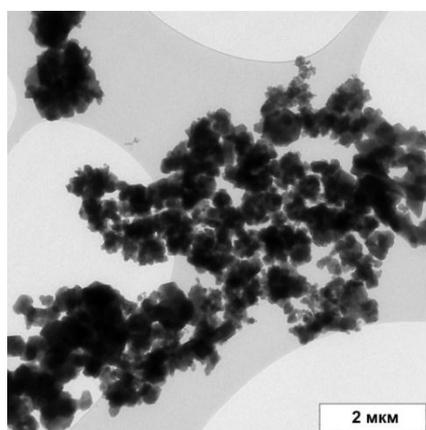


Рисунок 2.2 – Снимок ПЭМ аморфного бора

### ***Оксид хрома***

Порошок зеленого цвета, не растворим в воде, этиловом спирте, ацетоне. Плотность 5210 кг/м<sup>3</sup>. Температура плавления 2275°C. ГОСТ 2912-79. Основные характеристики порошка оксида хрома приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристики оксида хрома

Наименование показателя	Норма
	ОХП-1
Внешний вид	Порошок зеленого цвета
Массовая доля общего хрома в пересчете на Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, не менее	99
Массовая доля влаги, %, не более	0,15
Массовая доля веществ, растворимых в воде, %, не более	0,1
Остаток на сите № 0063К, %, не более	0,1

### ***Сажа***

Для проведения сравнительных экспериментов также была использована сажа марки П803. Основные характеристики сажи приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Характеристики сажи

Наименование параметра	Значение
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	14 - 18
Зольность %, не более	0,2
Химический состав, %	Значение
Углерод, С	89 – 99
Водород, Н	0,3 – 0,5
Кислород, О	0,1 – 10
Сера, S	0,1 – 1,1
Минеральные вещества	0,5
Физико-технические свойства	Значение
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1800 – 2200
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	100 – 400
Размер частиц, мкм	9 - 320

На рисунке 2.3 приведены снимки РЭМ и ПЭМ снимки сажи. Частицы сажи имеют сферическую форму. Размеры частичек сажи варьируются от 0,1-0,3 мкм,

некоторые частицы образуют агрегаты. Значение удельной поверхности сажи, измеренное по методу БЭТ, находится на уровне  $20 \text{ м}^2/\text{г}$ .

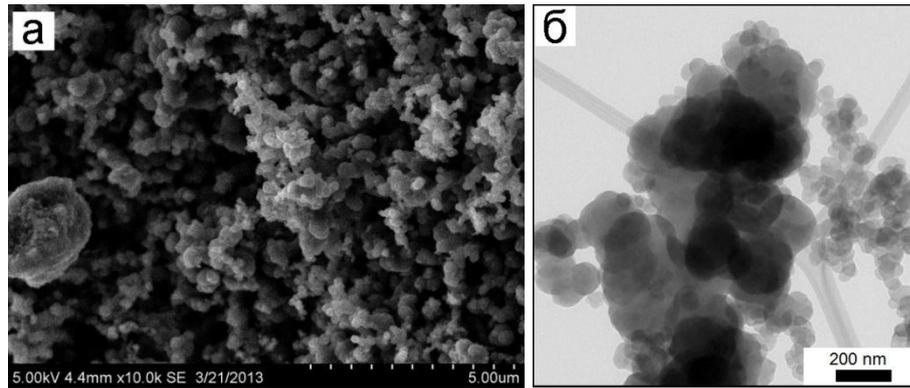


Рисунок 2.3 – Снимки сажи: а) РЭМ б) ПЭМ

### *Карбид бора*

Используемый карбид бора был получен синтезом из элементов с использованием НВУ и аморфного бора. Его характеристики и свойства будут приведены ниже.

### *Аргон газообразный*

Для проведения процессов синтеза использовался аргон ГОСТ 10157-79.

## **2.2 Методы исследований**

Для анализа и характеристики полученных образцов порошков карбидов бора и хрома и диборида хрома применялся ряд аналитических методов. Все анализы выполнялись на современном оборудовании.

### *Оценка полноты протекания реакции*

- Предварительная оценка полноты протекания реакции для синтеза образцов карбида хрома и диборида хрома выполнялась определением изменения массы пробы после синтеза и сравнением полученного значения с теоретическим.

### *Определение фазового состава образцов и размеров кристаллитов*

- Рентгеновские исследования фазового состава образцов карбидов и боридов проводились на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}\alpha$  излучения (длина волны  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ). Диапазон углов  $2\theta$  составил от 10 до 70 градусов. Размер кристаллитов определялся по уравнению Шеррера.

*Химический элементный состав порошков*

- Анализ примесей с атомной массой больше, чем у фтора (для карбида бора) и содержания хрома (для карбида и диборида хрома) выполнен рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL –Advant'x с Rh – анодом рентгеновской трубки.

- Анализ содержания бора, и прочих элементов (для образцов диборида хрома) выполнялся при помощи атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе IRIS Advantage.

- Содержание общего углерода в образцах карбида хрома определялось на приборе «LECO» – анализатор широкого диапазона содержаний углерода и серы в металлах, карбидах металлов, рудах, керамике и других неорганических материалах.

- Определение общего бора в образцах карбида бора проводилось сплавлением с содой, содержания бора в виде суммы свободного бора и оксида бора – при растворении их в смеси пероксида водорода и азотной кислоты (ГОСТ 5744)

*Морфология поверхности порошков*

- Морфология поверхности и элементный состав образцов изучались на растровом электронном микроскопе S – 3400N производства фирмы “Hitachi”, оборудованным приставкой для энергодисперсионного анализа производства фирмы “Oxford Instruments”. Микрофотографии поверхности образцов были получены в режиме низкого вакуума детектором обратно–рассеянных электронов. Исследование элементного состава образцов проводилось без напыления, энергия пучка электронов 10 кэВ, Li-Si детектором при возвышении детектора 35 градусов и наклоне образца 0 градусов; на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50 XVP. Микрофотографии получены в режиме детекторов вторичных и обратно отраженных электронов. Химический состав образцов оценивали с применением энергодисперсионного детектора INCA X-ACT (Oxford Instruments).

- Просвечивающая электронная микроскопия проводилась на приборах JEM-100CX и JEM-2010 (JEOL), предназначенных для получения электронно-

микроскопических снимков на просвет в диапазоне увеличений 500–1500 000 крат. Ускоряющее напряжение 100 кВ для JEM-100CX и 200 кВ для JEM-2010. Разрешающая способность 0,45 нм и 0,14 нм, соответственно.

- Измерение значений удельной поверхности и пористости образцов проводилось на приборе Quantachrome NOVA 1000e методом низкотемпературной адсорбции азота.

#### *Размер частиц*

- Определение распределения размеров частиц и агрегатов выполнялось на лазерном анализаторе MicroSizer 201 (ООО «ВА Инсталт»).

#### *Термоокислительная стабильность порошков*

- Термический анализ проводился на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C *Jupiter*. Точность измерения массы образца – 0,2 мкг.

### **2.3 Методология работы**

Методология исследования была сформулирована на основе гипотезы о снижении диффузионных сопротивлений при протекании реакций формирования карбидов и боридов тугоплавких соединений и снижения параметров синтеза при использовании в качестве исходного углеродного реагента нового материала – нановолокнистого углерода, обладающего высоким значением удельной поверхности и высокой реакционной способностью.

Методология работы включает анализ литературы посвященной методам твердофазного синтеза микроразмерных порошков тугоплавких карбидов и боридов, постановку цели и задач работы, обоснование выбора методов получения порошков карбида бора, карбида хрома и диборида хрома; обоснование выбора углеродного реагента; расчет температурных диапазонов проведения процессов синтеза; определение оптимальных параметров синтеза; изучение характеристик и свойств полученных порошков тугоплавких соединений; апробация полученных порошков; обоснование экономической целесообразности использования нановолокнистого углерода для синтеза и разработку технологических процессов получения микроразмерных порошков

тугоплавких соединений. Методологическая схема исследования приведена на рисунке 2.4.

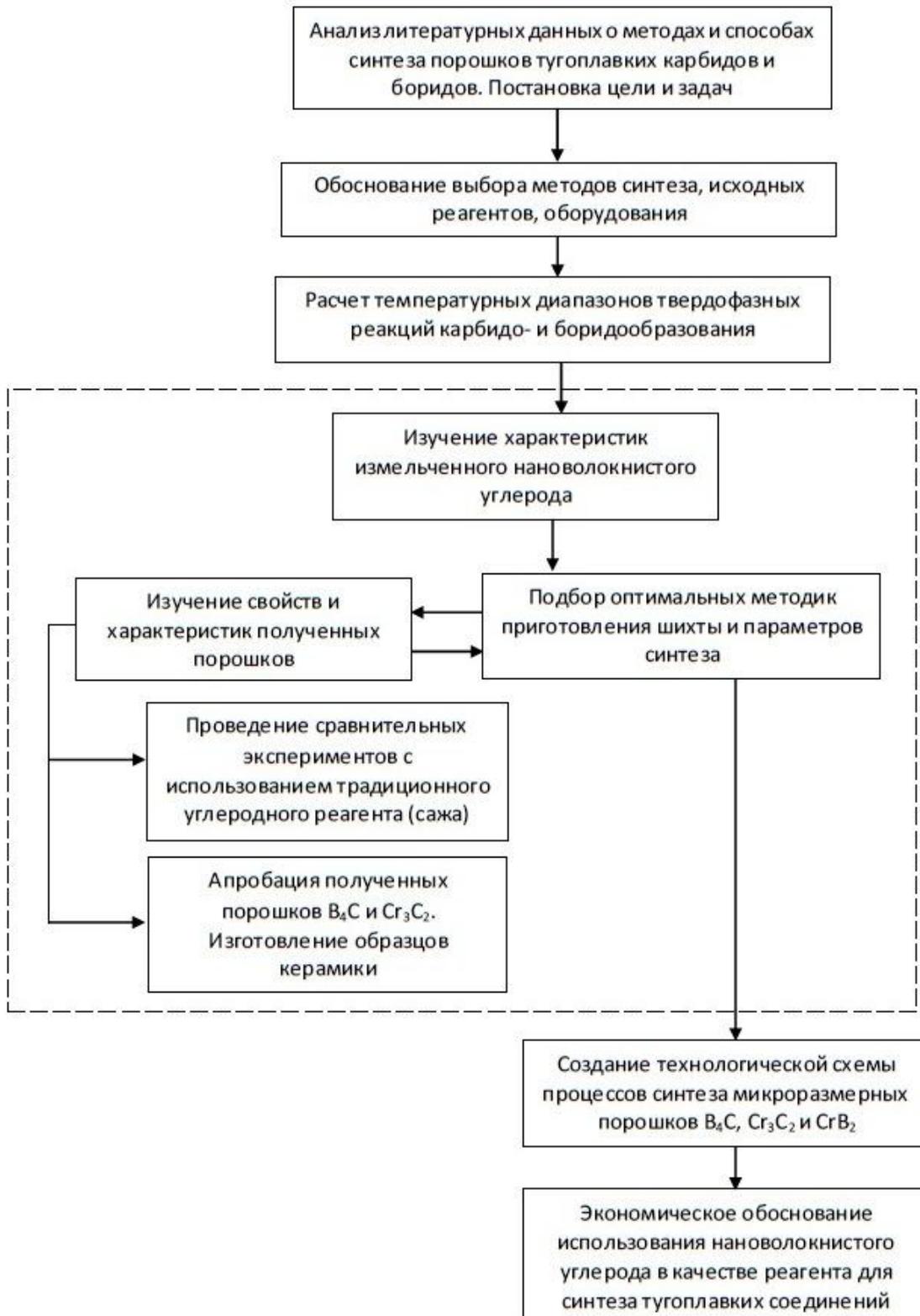


Рисунок 2.4 – Методологическая схема

### 3.1 Термодинамический анализ реакций карбидо- и боридообразования

#### 3.1.1 Синтез карбида бора

Диаграмма фазового состояния системы В–С представлена на рисунке 3.1. [137].

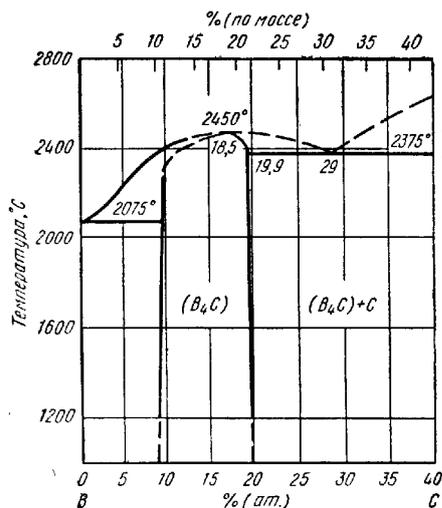


Рисунок 3.1 – Фазовая диаграмма системы В–С

В соответствии с диаграммой состояния карбид бора плавится конгруэнтно при температуре  $2450^\circ C$  [4]. Плавление характеризуется пологим, «размытым» максимумом. Это свидетельствует о том, что карбид бора при нагревании выше температуры плавления термодинамически неустойчив и в значительной степени диссоциирует [45].

Поскольку карбид бора имеет широкую область гомогенности, в шихте для синтеза может быть некоторый недостаток углерода по сравнению со стехиометрическим. Однако увеличение его содержания сверх необходимого по стехиометрии неизбежно приведет к присутствию свободного углерода в продуктах реакции. Увеличение температуры реакции выше  $2450^\circ C$ , приводящее к плавлению карбида бора, крайне нежелательно. Во-первых, в этом случае получение микроразмерного порошка потребует затратного высокоэнергетического измельчения образовавшегося затвердевшего

монолитного блока. Во-вторых, при такой температуре происходит более интенсивное по сравнению с углеродом испарение бора (при температуре 2800 К давление пара над бором и углеродом составляет, атм:  $2,43 \cdot 10^{-3}$  и  $2,13 \cdot 10^{-4}$  соответственно [59]). По этой причине расплав обедняется бором и после затвердевания содержит свободный углерод.

Для синтеза порошка карбида бора был выбран метод синтеза из элементов. Недостатком данного метода можно считать высокую стоимость порошка элементного (аморфного) бора, что в свою очередь оказывает влияние на цену получаемого карбида бора. Однако несомненное достоинство данного метода - это получение дисперсного порошка карбида высокой чистоты в одну стадию. Дополнительным аргументом в пользу выбранного метода служило то обстоятельство, что такой карбид бора предполагалось использовать в качестве химического реагента при синтезе диборида хрома.

В оптимальных условиях при печном синтезе в инертной среде происходит почти полное превращение исходных веществ в продукты (количества не прореагировавших компонентов обычно составляет не более 0,01–0,2 % мас.). Поскольку загрязнений при синтезе не происходит, чистота продукта по примесям примерно равна чистоте реагентов. Содержание кислорода в продуктах реакции составляет 0,02–0,5 % мас. [138].

Синтез карбида бора из элементов происходит по следующей реакции:



Данная реакция относится к процессу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС процесс). Процессы СВС базируются в основном на реакциях синтеза из элементов. Составляя соответствующую шихтовую смесь, можно получать тугоплавкие соединения с минимальным содержанием конденсированных побочных продуктов. Поскольку реакция синтеза карбида бора относится к реакциям СВС, в действительности температура в печи будет несколько выше, заданного по приборам значения за счет

адиабатической температуры горения процесса синтеза карбида бора из элементов.

### Расчет адиабатической температуры процесса в печи

Рассматриваемая методика заимствована из [139]. Расчеты проводятся в предположении адиабатичности процесса для случая полного превращения реагентов. Тепловой эффект реакции образования карбида бора: – 62,00 кДж/моль [2]. Необходимые для расчетов данные приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Некоторые термодинамические свойства В<sub>4</sub>С

T <sub>пл</sub> , К	C <sub>p</sub> =a+b·T+c·T <sup>-2</sup> , Дж/(моль·К)			–ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	ΔH <sub>пл</sub> , кДж/моль
	a	b·10 <sup>3</sup>	–c·10 <sup>5</sup>		
2723	96,33	22,63	44,92	62,00	105

Термичность процесса (тепловой эффект реакции, отнесенный к единице массы шихты, кДж/кг) определяется по уравнению:

$$D = \frac{|\Delta H_{298p}^0| \cdot 1000}{\Sigma M} \quad (3.2)$$

где  $|\Delta H_{298p}^0|$  - значение теплового эффекта реакции, кДж/моль, по абсолютной величине;

$\Sigma M$  - молекулярная масса компонентов шихты, г.

$$D = \frac{62 \cdot 1000}{4 \cdot 11 + 12} = 1107 \quad (3.3)$$

Для процессов СВС по практическим данным эта величина должна находиться в пределах 2000–3000 кДж/кг шихты. Если термичность процесса чрезмерно высока (более 3500 кДж/кг шихты), реакция может сопровождаться взрывами и выбросами шихты. Тогда следует применять так называемые инертные добавки.

Расчет адиабатической температуры горения ( $T_{ad}$ ) позволяет определить, в каком агрегатном состоянии находятся реагенты и продукты в зоне реакции. Основным условием для определения величины  $T_{ad}$  является предположение того, что все выделившееся при реакции тепло идёт на нагрев продуктов горения от начальной температуры  $T_0$  до температуры горения:

$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ad}) - H(T_0)] = Q \quad (3.4)$$

где  $H(T_{ad})$  и  $H(T_0)$  – энтальпии конечных продуктов при температурах  $T_{ad}$  и  $T_0$  соответственно,

$Q$  – тепловой эффект реакции.

Определение адиабатической температуры проводится последовательным приравниванием энтальпии карбида бора к тепловому эффекту реакции. Поскольку термичность процесса низка, адиабатическая температура не будет высокой. Реализовать его возможно при предварительном подогреве шихты. Рассчитаем адиабатическую температуру при нагреве шихты до  $1800^\circ\text{C}$  ( $2073\text{ K}$ ). В этом случае энтальпия карбида бора при какой-либо более высокой температуре определяется как  $(H_T^0 - H_{2073}^{*0})$ .

Энтальпия карбида бора рассчитывается по уравнению:

$$\begin{aligned} (H_T^0 - H_{2073}^0) &= \int_{2073}^T (a + bT + cT^{-2}) dT \quad (3.5) \\ (H_T^0 - H_{2073}^0) &= a \cdot (T - 2073) + 0,5b \cdot (T^2 - 2073^2) + c \left( \frac{1}{2073} - \frac{1}{T} \right) = \\ &= 96,33(T - 2073) + 0,5 \cdot 22,63 \cdot 10^{-3} (T^2 - 2073^2) - 44,92 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{2073} - \frac{1}{T} \right) \end{aligned}$$

Результаты расчетов температуры адиабатического разогрева приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Примерное определение адиабатической температуры

Температура, К	Энтальпия 1 М В <sub>4</sub> С, кДж	Сопоставление энтальпии и теплового эффекта реакции
2173	14,316	14,316 < 62,00
2273	28,889	28,889 < 62,00
2373	43,696	43,696 < 62,00
2473	58,735	58,735 < 62,00
2573	74,007	74,007 > 62,00

Адиабатическая температура находится в диапазоне 2473–2573 К. Уточняем её по уравнению:

$$T_{ad} = \frac{[(H_{T_1}^0 - H_{2073}^0)_Z - (H_{T_2}^0 - H_{2073}^0)_Z] \cdot T_1 - [(H_{T_1}^0 - H_{2073}^0)_Z - \Delta H_{2073(Z)}^0] \cdot 100}{(H_{T_1}^0 - H_{2073}^0)_Z - (H_{T_2}^0 - H_{2073}^0)_Z} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} T_{ad} &= T_1 - \frac{[(H_{T_1}^0 - H_{2073}^0)_Z - \Delta H_{2073(Z)}^0] \cdot 100}{(H_{T_1}^0 - H_{2073}^0)_Z - (H_{T_2}^0 - H_{2073}^0)_Z} = \\ &= 2573 - \frac{(74,007 - 62,00) \cdot 100}{74,007 - 58,735} = 2494 \text{ К} \end{aligned}$$

Для температуры печи 1800°C  $T_{ad} \sim 2221^\circ\text{C}$ .

Реальная температура процесса несколько ниже адиабатической температуры и выше заданной в печи по приборам. С учетом тепловых потерь ее можно оценить в 1900°C.

Сравнительно невысокое значение адиабатической температуры соответствует реализации твердофазного режима горения. При твердофазном режиме температура горения ниже температуры плавления как реагентов, так и продуктов. Химическая реакция существенно гетерогенна и определяется процессами диффузии.

Совместный анализ, основанный на знании температур плавления исходных реагентов и продукта реакции, состава шихты (и конечного продукта), определении адиабатической температуры процесса и рассмотрения диаграммы состояния системы В–С показывает, что при выбранных условиях процесс

проходит по твердофазной реакции с образованием твердого карбида бора. Поскольку исходные реагенты дисперсны, в данных условиях следует ожидать образования микроразмерного высокодисперсного продукта синтеза.

### 3.1.2 Синтез карбида хрома

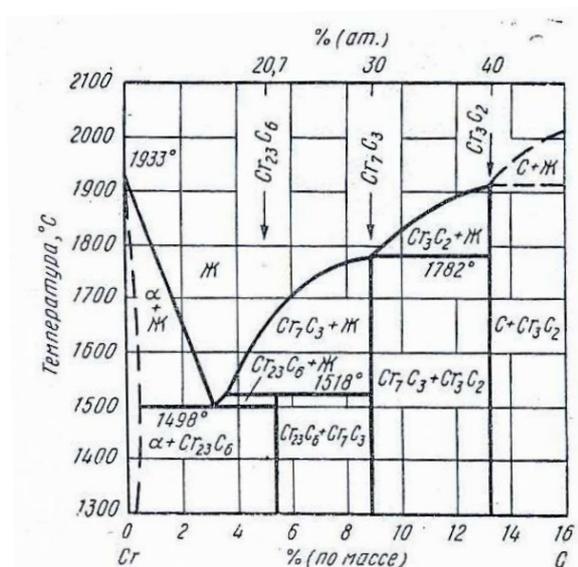


Рисунок 3.3 – Фазовая диаграмма состояния системы Cr–C

Согласно диаграмме состояния (рисунок 3.3) в системе Cr–C существует три карбида: Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (13,34 % мас. C), Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (9,01 % мас. C) и Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (5,68 % мас. C) фиксированного состава, плавящихся инконгруэнтно и имеющих температуру плавления 1895, 1782 и 1518°C соответственно [137].

По данным ряда исследователей при температуре выше 2540 К существует еще один карбид – CrC (18,75 % мас. C), разлагающийся при охлаждении на Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и углерод, однако его существование экспериментально не подтверждено [140].

Все карбиды хрома имеют фиксированный состав. По этой причине шихту для синтеза карбида Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> необходимо готовить строго по стехиометрии на его получение (при недостатке углерода неизбежно образование смеси карбидов Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, а при избытке продукт реакции будет загрязнен свободным углеродом). Согласно представленной диаграмме состояния карбид Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> плавится при температуре примерно 1900°C. Поэтому увеличение температуры реакции выше этого значения крайне нежелательно, поскольку приведет к

получению литого карбида хрома. Получение из него микроразмерного порошка будет затруднительным. Следует также иметь в виду, что в системе Cr-C появление жидкой фазы возможно уже при температуре 1498°C (эвтектическая точка между карбидом Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> и α-фазой – твердым раствором углерода в хrome). Такое может произойти при, допустим, некачественном перемешивании компонентов шихты. Поэтому при необходимости получения карбида хрома в виде микроразмерного порошка температуру нецелесообразно поднимать выше этого значения.

В ходе процесса получения карбидов хрома восстановлением оксида хрома углеродом возможны следующие реакции:



Таблица 3.3 – Значения функций энергии Гиббса для реакций 3.7-3.11 при температуре 1300°C

Реакция	$\Delta G_r$ , кДж/моль
3.7	-22,8
3.8	-39,3
3.9	-37,39
3.10	-32,8
3.11	-35,96

\*Для расчетов взяты данные из справочников [2, 69]

Согласно расчетам термодинамически более вероятно получение высшего карбида хрома состава Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> по реакции (3.8) [141]. По совокупности

эксплуатационных свойств (температура плавления, микротвердость, теплопроводность [137, 2]) высший карбид превосходит остальные карбиды хрома, поэтому в данной работе будут рассмотрены свойства, области использования и способы получения карбида хрома состава  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

В качестве метода для синтеза карбида хрома был выбран относительно несложный метод восстановления оксида хрома углеродом в инертной атмосфере в нагревательной печи. Метод не требует чрезмерно высоких температур, исходные реагенты доступны, а их стоимость не высока, получаемые продукты достаточно чисты. Неоспоримым преимуществом данного метода по сравнению, например, с плазмохимическими методами является получение порошкообразного материала в одну стадию, без необходимости последующей очистки продуктов.

Следует отметить, что сравнительно недавно [142] разработана технология получения нанопорошка карбида хрома (точнее – карбонитрида хрома) методом осаждения из газовой фазы в азотном плазменном потоке. Источником углерода служил горючий и потенциально взрывоопасный природный газ. В отходящих газах содержится токсичный цианистый водород, концентрация которого достигает 2 об.%. Полученные нанопорошки карбонитрида хрома  $\text{Cr}_3(\text{C},\text{N})_2$  имели размер частиц 29-47 нм. Содержание основного вещества в них составляло 90,15-93,45 % мас. Отмечено, что такие нанопорошки активно адсорбируют кислород и влагу при хранении на воздухе.

Реакция процесса восстановления оксида хрома углеродом является эндотермической, поэтому температура процесса определяется установленным по приборам значением.

Температурный интервал процесса синтеза определяется температурой начала восстановления оксида хрома (нижняя граница интервала) и температурой плавления карбида хрома (верхняя граница интервала). По литературным данным установлено, что температура плавления карбида хрома фазового состава  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  составляет  $1895^\circ\text{C}$  [137] или  $1830 \pm 10^\circ\text{C}$  [2]. Для того чтобы получить карбид в виде дисперсного порошка и избежать его спекания, процесс следует проводить

при температуре ниже этих значений. Также из литературных данных известно, что при подъеме температуры восстановления выше  $1600^{\circ}\text{C}$  начинается процесс разуглероживания карбида, с образованием низшего карбида  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и выделением углерода [28]. Таким образом, высшую границу температурного интервала синтеза карбида хрома стоит устанавливать не выше  $1550\text{-}1600^{\circ}\text{C}$ .

Температура начала процесса восстановления может быть посчитана как термодинамическая температура начала реакции (уравнение 3.8). Воспользуемся методикой, приведенной в [143]. Уравнение термодинамической температуры начала реакции при равновесных условиях:

$$T_{m\partial} = -\Delta M / \Delta N \quad (3.12)$$

Где  $\Delta M$  – сумма значений функций  $M$  для компонентов реакции, умноженные на стехиометрические коэффициенты уравнения реакции,  $M = f(\Delta H)$  численная функция от изменения энтальпии реакции или перехода,

$$M = -0,21858 \cdot \Delta H^0$$

$\Delta N$  сумма значений функций  $N$  для компонентов реакции, умноженные на стехиометрические коэффициенты,  $N = f(\Delta S)$  функция от энтропии.

$$N = 0,21858 \cdot \Delta S^0$$

Значения функций  $M$  и  $N$  для компонентов реакции приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Значения функций  $M$  и  $N$  для компонентов реакции восстановления оксида хрома углеродом

Вспомогательные функции	M	N	Источник
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	59016,6	-14,3104	[143]
$\text{Cr}_3\text{C}_2$	4590,2	0,1399	
CO	5774	4,683	

Тогда значение термодинамической температуры начала восстановления оксида хрома углеродом в условиях равновесия равно:

$$T_{m\partial} = -\frac{2M(Cr_3C_2) + 9M(CO) - 3M(Cr_2O_3)}{2N(Cr_3C_2) + 9N(CO) - 3N(Cr_2O_3)} =$$

$$= -\frac{-115903,4}{85,358} = 1357,85(K) = 1084,7(^{\circ}C)$$
(3.13)

Важным фактором, определяющим скорость данного процесса, является газовая среда. Установлено, что увеличение давления СО в присутствии С в смеси ускоряет процесс диссоциации окисла хрома, что в свою очередь приводит к формированию карбида хрома  $Cr_3C_2$  [92].

Для неравновесных условий уравнение приобретает вид:

$$T_{m\partial} = -\frac{\Delta M}{\Delta N - \lg p_i}$$
(3.14)

Где  $p_i$  - парциальное давление газообразных компонентов.

Результаты расчетов значений температур начала процесса восстановления оксида хрома углеродом при различных давлениях СО приведены в таблице 3.5. Таблица 3.5 – Температура начала процесса восстановления оксида хрома углеродом при различных давлениях СО

$T_{m\partial}, ^{\circ}C$	$p_{CO}, \text{ атм}$	$\lg p_{CO}$
1117	100	2
1101	10	1
1085	1	0
1069	0,1	-1
1054	0,01	-2
1039	0,001	-3

Зависимость термодинамической температуры начала реакции восстановления оксида хрома от парциального давления СО приведена на графике 3.4. Из расчетных данных следует, что уменьшение парциального давления СО в газовой атмосфере приводит к закономерному, но

незначительному уменьшению температуры начала реакции. Таким образом, проведение данного процесса под вакуумом не окажет значительного влияния на температуру начала реакции и не является целесообразным.

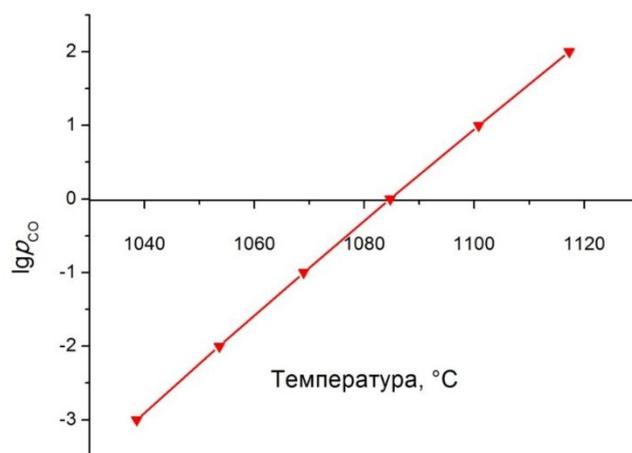


Рисунок 3.4 – График зависимости температуры начала реакции восстановления оксида хрома углеродом от парциального давления CO.

Основываясь на расчетных данных, для получения карбида хрома в порошкообразном состоянии следует проводить процесс восстановления оксида хрома углеродом в температурном интервале 1100 – 1600°C при атмосферном давлении. Давление CO, выделяющегося в ходе реакции, будет заведомо ниже 1 атм, поскольку процесс проводится в среде аргона.

Расчётное значение содержания примесей в карбиде хрома, получаемого методом карботермического восстановления, составляет 1,69 % мас.

### 3.1.3 Синтез диборида хрома

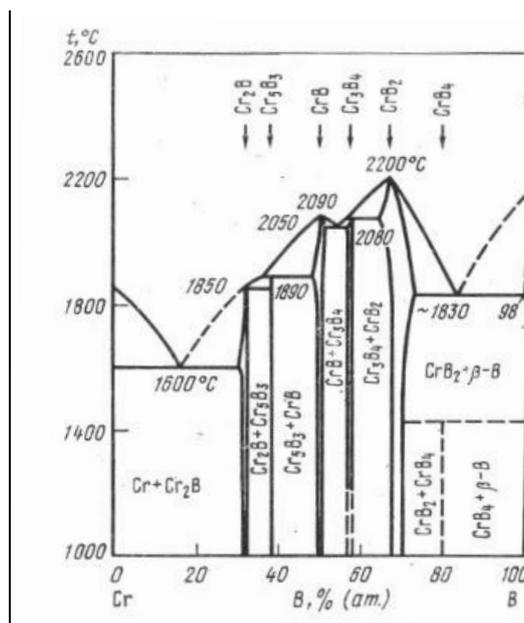


Рисунок 3.5 – Диаграмма состояния системы Cr – В

Система хром – бор характеризуется большим количеством образующихся в ней фаз и разнообразием их структур (рисунок 3.5). По разным источникам количество боридных фаз варьируется от пяти до шести. Растворимость бора в хrome чрезвычайно мала. Наиболее достоверной считается фазовая диаграмма, построенная К.И. Портным с сотрудниками. Однозначно установлено существование шести боридных фаз: Cr<sub>2</sub>B, Cr<sub>3</sub>B<sub>3</sub>, CrB, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, CrB<sub>2</sub>, CrB<sub>4</sub> и высокобористого твердого раствора хрома в боре с упорядоченной структурой состава CrB<sub>41</sub> [3, 45]. Область гомогенности диборида хрома находится в диапазоне концентраций бора 66-70 ат.%. По этой причине шихту для синтеза этого соединения необходимо готовить строго по стехиометрии. При недостатке бора будет образовываться смесь боридов CrB<sub>2</sub> и Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, а при избытке – в дибориде хрома будет присутствовать примесь бора (β-B). При охлаждении такого состава продукты реакции будут состоять из смеси боридов CrB<sub>2</sub> и CrB<sub>4</sub>. Температура плавления диборида хрома самая высокая из всех боридов этого элемента (2200°C). Для получения этого соединения в порошкообразном состоянии температура процесса не должна превышать это значение. Целесообразно выдерживать ее на менее высоком уровне (не более 1830°C –

эвтектическая температура между фазами  $\text{CrB}_2$  и  $\beta\text{-B}$ ), поскольку свободный бор, содержащийся в боридной фазе будет давать эвтектику с диборидом.

При переходе от низших (по содержанию бора) боридов хрома к высшим наблюдается все многообразие структурных образований из атомов бора: от изолированных атомов до сложных каркасных комплексов. С увеличением отношения  $\text{B/Cr}$  в бориде хрома существенно меняются физические свойства [45].

Для синтеза диборида хрома выбран карбидоборный метод (восстановление оксида хрома углеродом в присутствии карбида бора). Этот процесс также осуществляется в нагревательных печах в инертной среде. К достоинствам метода можно отнести относительную простоту синтеза и получение безразмольных порошков в одну стадию. Получаемые порошки содержат незначительное количество примесей свободного углерода (по сравнению с методом плазмохимического синтеза). Также к преимуществам данного метода можно отнести использование малого числа реагентов (в сравнении с плазмохимическим методом). Недостатками можно считать возможное повышенное содержание примесей при использовании низкокачественного порошка карбида бора. Здесь также целесообразно проанализировать сравнительно свежую информацию, приведенную [142], где разработана технология получения нанопорошка диборида хрома методом осаждения из газовой фазы в азото-водородном плазменном потоке. Борсодержащим реагентом служил элементарный бор. Для повышения эффективности его испарения («газификации») в реактор подавался водород, который образовывал с бором летучий гидрид  $\text{BH}_2$ . Водород горючий и потенциально взрывоопасный газ. Полученные нанопорошки диборида хрома имели размер частиц 42-74 нм. Содержание основного вещества в них составляло 91,45-93,50 % мас. Отмечено, что такие нанопорошки активно адсорбируют кислород и влагу при хранении на воздухе (Углерод вводят дополнительно, чтобы полностью связать кислород оксида в  $\text{CO}$ ).

Реакция восстановления имеет вид:



Для данной реакции необходимо использовать карбид бора точного состава с минимальным количеством примесей, в противном случае необходимо производить пересчет количества вводимого в шихту углерода.

Данную реакцию проводят в инертной среде или вакууме, чтобы избежать азотирования (и как следствие образования нитрида бора) и окисления продуктов реакции. Из литературных данных [3] установлено, что проведённые данной реакции под вакуумом способствует понижению температуры синтеза.

При восстановлении оксида хрома карбидом бора в присутствии углерода возможны следующие реакции:

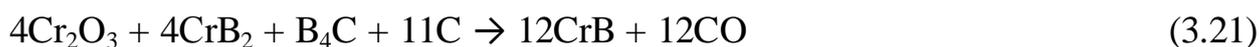
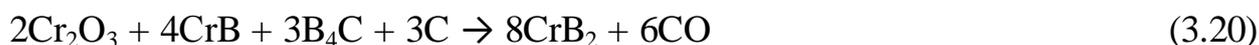


Таблица 3.6 – Значения функций энергии Гиббса для реакций 3.7-3.11 при температуре 1300°С

Реакция	$\Delta G_r$ , кДж/моль
3.16	-68,26
3.17	-109,8
3.18	-40,47
3.19	Нет данных
3.20	-78
3.21	-53,6

\*Для расчетов взяты данные из справочников [2, 69]

Термодинамически более вероятно протекание реакции (3.18), однако реакция восстановления оксида хрома до диборида начинает осуществляться при более низких температурах, поэтому предположительно процесс проходит в одну стадию. Так же в работе [131] показано, что выше температуры 2000 К в продуктах реакции находится только фаза  $\text{CrB}_2$ .

Определение температурного интервала выполнялось аналогично предыдущим процессам. Согласно литературным данным температура плавления диборида хрома составляет  $2200^\circ\text{C}$  [137]. Поэтому, чтобы получить диборид в виде высокодисперсного порошка необходимо проводить процесс при температуре ниже  $2200^\circ\text{C}$ . Температура начала процесса восстановления может быть посчитана как термодинамическая температура начала реакции 3.17 [143]:

Уравнение термодинамической температуры начала реакции при равновесных условиях:

$$T_{m\partial} = -\Delta H / \Delta S \quad (3.22)$$

Таблица 3.7 – Значения функций  $H^0$  и  $S^0$  для компонентов реакции восстановления оксида хрома углеродом

Термодинамические функции	$H^0 \cdot 10^3$ , кал/моль	$S^0$ , кал/(моль·град)	Источник
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-269,7	19,4	[137, 144]
$\text{B}_4\text{C}$	-17,1	6,47	
C	0	1,3609	
$\text{CrB}_2$	-30	9,32	
CO	-26,416	47,301	

Тогда значение термодинамической температуры начала восстановления оксида хрома углеродом в присутствии карбида бора в условиях равновесия равно:

$$T_{m\partial} = -\frac{2H^0(CrB_2) + 3H^0(CO) - H^0(Cr_2O_3) - H^0(B_4C)}{2S^0(CrB_2) + 3S^0(CO) - S^0(Cr_2O_3) - S^0(B_4C) - 2S^0(C)} =$$

$$= -\frac{-147552}{131,951} = 1118,232(K) = 845(^{\circ}C) \quad (3.23)$$

Для неравновесных условий уравнение приобретает вид:

$$T_{m\partial} = -\frac{\Delta H}{\Delta S - \lg p_i} \quad (3.24)$$

Где  $p_i$  - парциальное давление газообразных компонентов.

Результаты расчетов значений температур начала процесса восстановления оксида хрома углеродом при различных давлениях CO приведены в таблице 3.8. Таблица 3.8 – Температура начала процесса восстановления оксида хрома углеродом при различных давлениях CO

$T_{m\partial}, ^{\circ}C$	$p_{CO}, \text{ атм}$	$\lg p_{CO}$
928	100	2
885	10	1
845	1	0
808	0,1	-1
773	0,01	-2
740	0,001	-3

Зависимость термодинамической температуры начала реакции восстановления оксида хрома от парциального давления CO приведена на графике 3.6. Из расчетных данных следует, что уменьшение парциального давления CO в газовой атмосфере приводит к закономерному, но незначительному уменьшению температуры начала реакции. Таким образом, проведение данного процесса под вакуумом не окажет значительного влияния на температуру начала реакции и не является целесообразным.

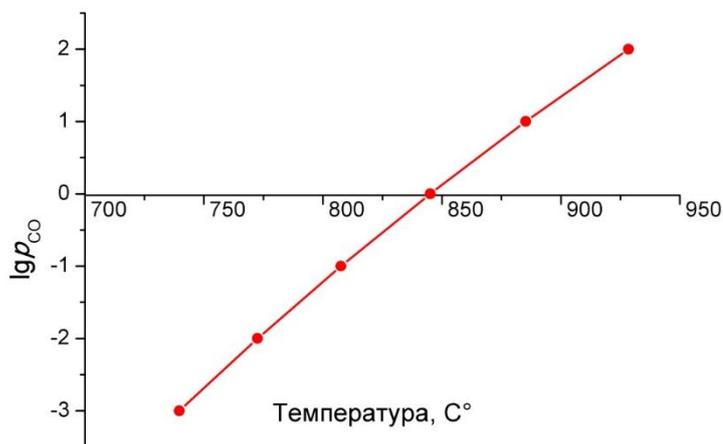


Рисунок 3.6 – График зависимости температуры начала реакции восстановления оксида хрома углеродом в присутствии карбида бора от парциального давления CO

Основываясь на расчетных данных, следует проводить процесс восстановления оксида хрома углеродом в присутствии карбида бора в температурном интервале 850 – 2200°С при атмосферном давлении.

Расчётное значение содержания примесей в дибориде хрома, получаемого карбидоборным методом составляет 1,78 % мас.

### **3.2 Выбор оборудования**

Для синтеза карбидов бора, хрома и диборида хрома была выбрана индукционная печь тигельного типа.

Для синтеза карбида бора и диборида хрома важным критерием является и отсутствие в газовой фазе азота (для предотвращения образования нитридов и карбонитридов), поэтому эти процессы должны проводиться либо в вакууме, либо в среде инертного газа. Проведение синтеза под вакуумом позволяет несколько снижать параметры процессов, однако само вакуумное оборудование является сложным в эксплуатации.

В качестве инертного газа для данных процессов целесообразно использовать гелий или аргон. Решено исследовать процессы в индукционной печи косвенного нагрева в атмосфере более дешевого по сравнению с гелием аргона.

### *Индукционная печь*

На рисунке 3.7 приведена принципиальная схема устройства индукционной печи тигельного типа. Печь представляет собой металлический шкаф, внутри которого расположена обмотка индуктора. Внутри обмотки помещается кварцевый реактор, в котором находится тигель из стеклоуглерода объемом 10,6 см<sup>3</sup>. Реактор герметично закрывается и в него подается аргон. Охлаждение печи производится за счет подводимой из системы центрального водоснабжения холодной воды. Температура печи регулируется вручную через регулятор напряжения. Калибровка по температуре проводится по температурам плавления меди (1085°С), никеля (1455°С), сульфида марганца (1615°С) и платины (1769°С).

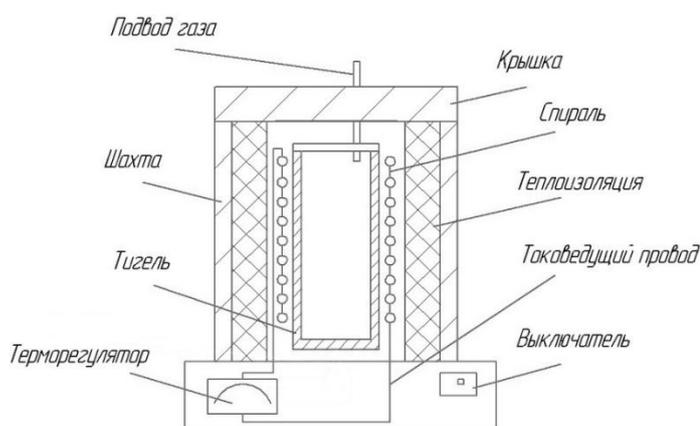


Рисунок 3.7 – Схема индукционной печи

Технические характеристики тигельной индукционной печи приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Технические характеристики тигельной индукционной печи

Технические характеристики:	
Установленная мощность	до 10 кВт
Объем кварцевого реактора печи	290 см <sup>3</sup>
Максимальный расход инертного газа	240 л/час
Напряжение питающей сети	380 В
Частота питающей сети	50 Гц
Расход охлаждающей воды	до 480 л/час

Представляет определенный интерес сопоставление общего устройства и принципа действия выбранной индукционной печи с аппаратом для синтеза нанопорошков карбонитрида хрома и диборида хрома осаждением из газовой фазы – плазмометаллургическим комплексом [142]. Этот комплекс представляет собой интенсивно охлаждаемый водой реактор, в верхней части которого расположены три электродуговых подогревателя газа (плазмотрона) мощностью по 50 кВт каждый. Управление процессом синтеза сравнительно сложное, о чем свидетельствует значительное количество задающих приборов и контрольно-измерительной аппаратуры (амперметры и вольтметры, а также приборы контроля давления и расхода газов и охлаждающей воды – манометры и ротаметры). Реактор вследствие интенсивного водяного охлаждения его стальной стенки характеризуется существенной неизотермичностью как в продольном, так и в радиальном направлениях. Последнее обстоятельство является возможной причиной значительного содержания примесей в продуктах синтеза.

Таким образом, выбранная индукционная печь значительно проще по конструкции и удобнее в эксплуатации. Температурное поле в тигле во время синтеза характеризуется (после полного прогрева шихты) значительной равномерностью, что положительно сказывается на качестве готовой продукции.

### **3.3 Подготовка углеродного материала**

Для проведения экспериментов исходные гранулы НВУ измельчались двумя способами:

- НВУ-1 – низкоэнергетическое измельчение (гранулы НВУ истирались в агатовой ступке, отбиралась фракция менее 100 мкм)
- НВУ-2 – высокоэнергетическое измельчение (гранулы НВУ измельчались в шаровой планетарной мельнице с параметрами: ускорение шаров 15g, продолжительность измельчения 5 мин, отношение массы НВУ к массе шаров 10:150).

На рисунке 3.8 представлены РЭМ снимки измельченного НВУ. На снимках видно, что измельченные порошки состоят из мелких частиц, образующих

агрегаты. По данным седиментационного анализа для образца НВУ-2  $d_{50}$  агрегатов равен 12,1 мкм.

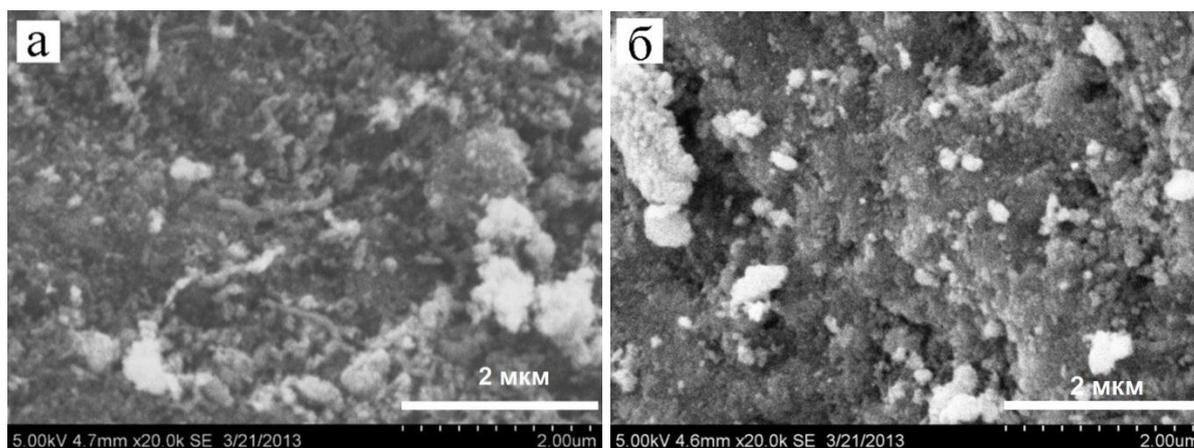


Рисунок 3.8 – Снимки РЭМ образцов НВУ

а) НВУ-1 б) НВУ-2

На рисунке 3.9 приведены снимки просвечивающей электронной микроскопии порошков измельченного НВУ. Образец, истертый в ступке, представляет собой частички углерода осколочной формы и более крупные обломки нановолокон (рисунок 3.9 а) длиной 0,5-1 мкм, в то время как образец, измельченный в шаровой планетарной мельнице представлен только мелкими осколками менее 0,2 мкм в диаметре, часть из которых образует агрегаты (рисунок 3.9 б). Предположительно, оба образца НВУ будут активно вступать в реакцию, за счет увеличившейся в процессе измельчения поверхностной энергии частиц. Однако, при прочих равных условиях, следует ожидать, что образец НВУ, измельченный в шаровой планетарной мельнице, будет способствовать более быстрому протеканию реакции и может способствовать снижению параметров синтеза (уменьшение температуры и продолжительности процесса).

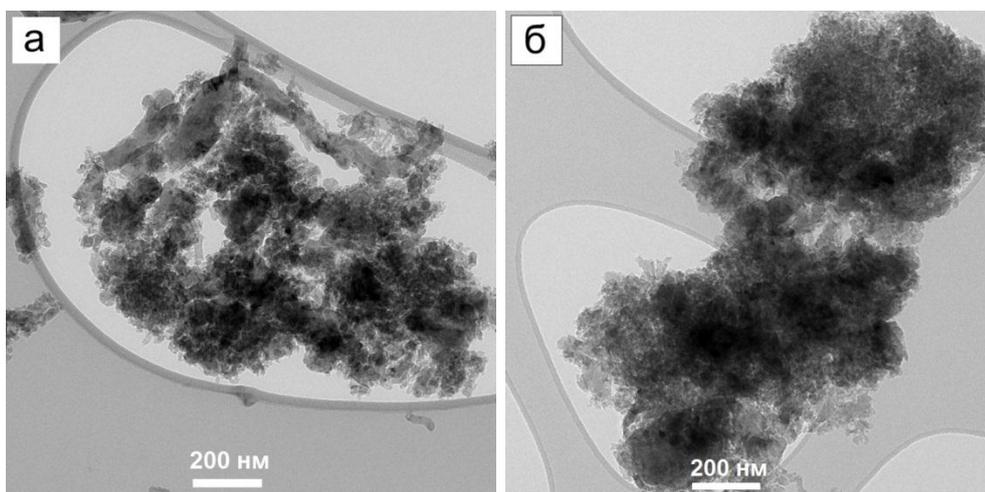


Рисунок 3.9 – Снимки ПЭМ образцов НВУ:

а) НВУ-1 б) НВУ-2

Нановолокнистый углерод был выбран в качестве источника углерода вследствие его высокой чистоты и высокой реакционной способности. В частности, это подтверждается данными измерения удельной поверхности и распределения мезопор. Установлено, что измельченный любым из вышеописанных методов НВУ обладает большей поверхностью мезопор (размер пор от 4 до 12 нм), чем сажа (рисунок 3.10). Поэтому можно полагать, что его реакционная способность будет выше. Значение удельной поверхности НВУ-1 находится на уровне  $140 \text{ м}^2/\text{г}$ , НВУ-2 –  $160 \text{ м}^2/\text{г}$ . Эти данные согласуются с результатами термического анализа обеих форм углеродного материала (окисление в среде воздуха при нагревании). Представленные термограммы показывают (рисунок 3.11), что НВУ начинает окисляться при более низкой температуре ( $504^\circ\text{C}$ ), чем сажа ( $517^\circ\text{C}$ ), что свидетельствует о более высокой реакционной способности НВУ. Стоит также отметить, что экзотермический пик образца НВУ симметричен (в отличие от образца сажи), что свидетельствует о высокой чистоте образца углеродного материала. Нагревание обоих образцов углеродного материала в аргоне (рисунок 3.12) показывает, что данные материалы не претерпевают фазовых переходов и интервале температур  $60\text{-}1300^\circ\text{C}$ , следовательно их реакционная способность не будет меняться в процессе синтеза.

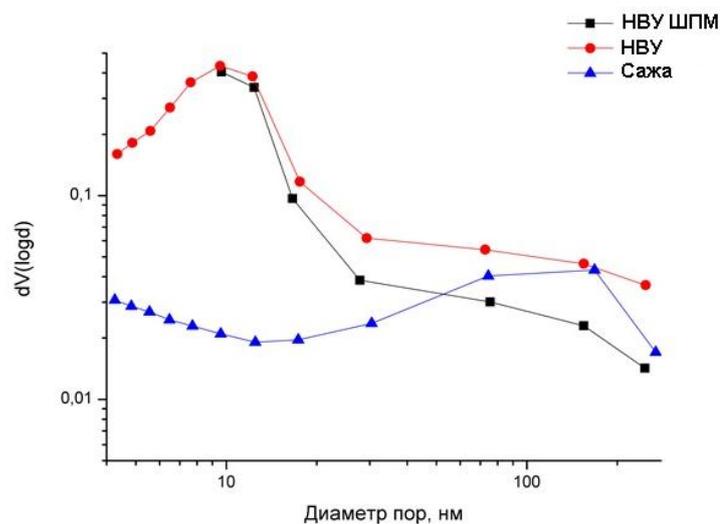


Рисунок 3.10 – Зависимость распределения пор от диаметра пор

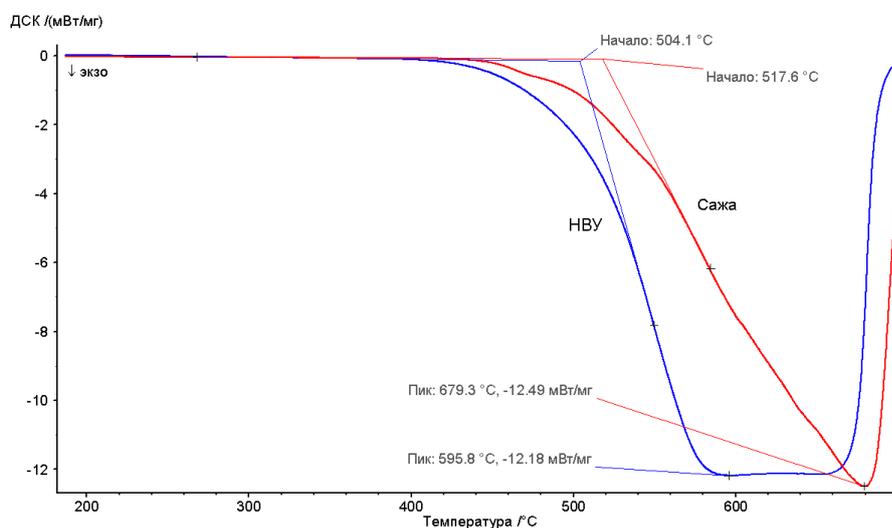


Рисунок 3.11 – ДСК-кривые образцов НВУ и сажи при нагревании на воздухе

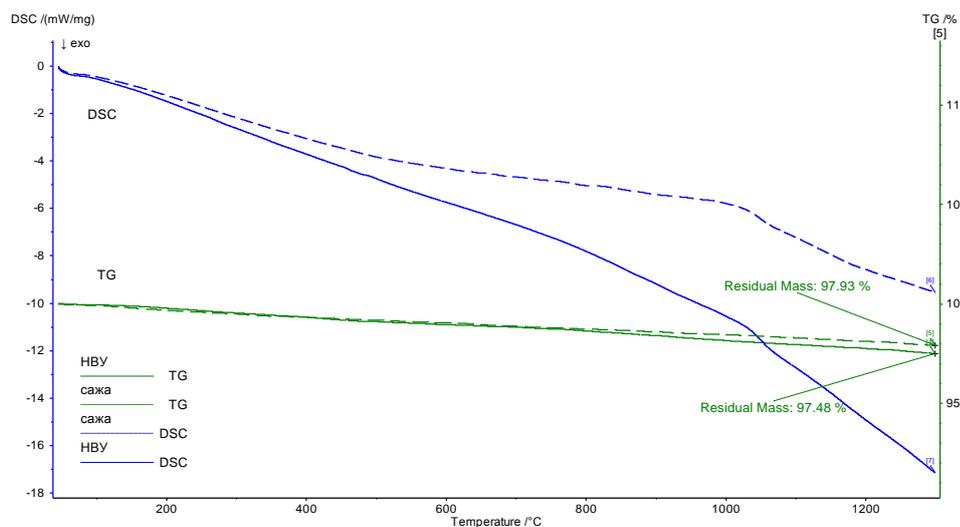


Рисунок 3.12 – ТГ-ДСК-кривые образцов НВУ и сажи при нагревании в Ar

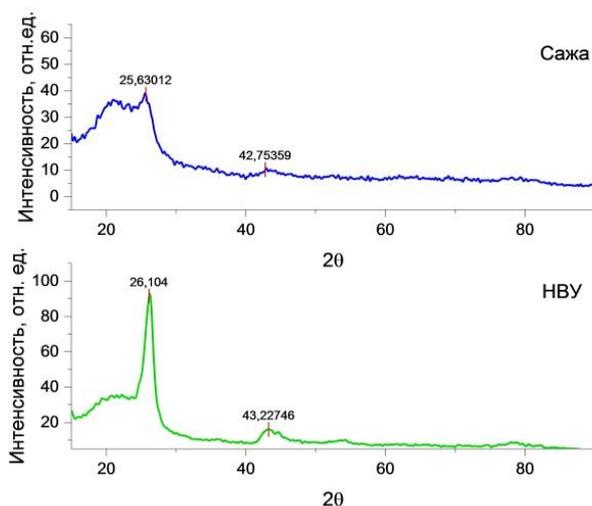


Рисунок 3.13 – Данные РФА сажи и измельченного НВУ

Данные РФА показали, что, несмотря на более высокую реакционную способность НВУ, он обладает более упорядоченной структурой, по сравнению с сажей, даже после обработки в шаровой планетарной мельнице. Однако, как будет показано далее, кристалличность данного материала не оказывает значительного эффекта на реакционную способность углеродного реагента (она остается по-прежнему выше, чем для сажи), но в тоже время определяет более высокую чистоту НВУ.

### **3.4 Изучение влияния параметров процесса синтеза на полноту протекания реакции и некоторые характеристики и свойства В<sub>4</sub>С**

В литературных данных отсутствуют сведения о синтезе карбида бора с использованием нановолокнистого углерода в качестве источника углерода. В этой связи возникла необходимость провести эксперименты для изучения процесса взаимодействия аморфного бора и нановолокнистого углерода. В качестве исследуемых параметров процесса синтеза из элементов были выбраны: температура, продолжительность синтеза, скорость нагрева шихты, способ измельчения углеродного материала.

#### ***3.4.1 Влияние продолжительности синтеза***

Поскольку процесс синтеза карбида бора из элементов относится к СВС-процессам, предполагается, что продолжительность реакции может влиять на

полноту превращения реагентов. Чтобы оценить влияние продолжительности синтеза карбида бора на состав и морфологию получаемого порошка были проведены сравнительные эксперименты, продолжительность синтеза в которых составила 15 и 40 минут соответственно [145–147].

Шихту для образцов готовили по следующей методике: порошки НВУ, измельченного в ступке с удельной поверхностью  $140 \text{ м}^2/\text{г}$  (НВУ-1), смешивали с порошком аморфного бора по стехиометрии на карбид бора состава  $\text{B}_4\text{C}$  (С:В = 1:4 в мольном отношении), затем перемешивали в шаровой мельнице. Синтез проводили в индукционной печи. Так как процесс синтеза экзотермический, осуществляли быстрый нагрев до температуры порядка  $1800^\circ\text{C}$  (за 15 минут) с последующей выдержкой 15 (образец 11-1) и 40 минут (образец 11-2).

Температура синтеза была выбрана с учетом термодинамических расчетов (см. раздел 3.1) и результатов предварительных экспериментов. Синтез карбида бора при более низких температурах ( $1600$  и  $1700^\circ\text{C}$ ) приводил к неполному превращению реагентов, а при более высоких – к спеканию образовавшегося карбида бора [148]. Таким образом, оптимальная температура синтеза была установлена на уровне  $1800^\circ\text{C}$ .

На рисунке 3.14 представлен РФА-спектр образца карбида бора, полученного при выдержке в печи в течение 15 минут. Рефлексы несколько смещены в сторону больших углов от своих основных значений. Отсутствие рефлекса или гало при  $2\theta = 26^\circ$  на спектрах обоих образцов свидетельствует о полном прохождении реакции и отсутствии непрореагировавшего углерода. Установлено, что с увеличением продолжительности синтеза кристалличность образцов возрастает (пики на рентгенограмме становятся более узкими).

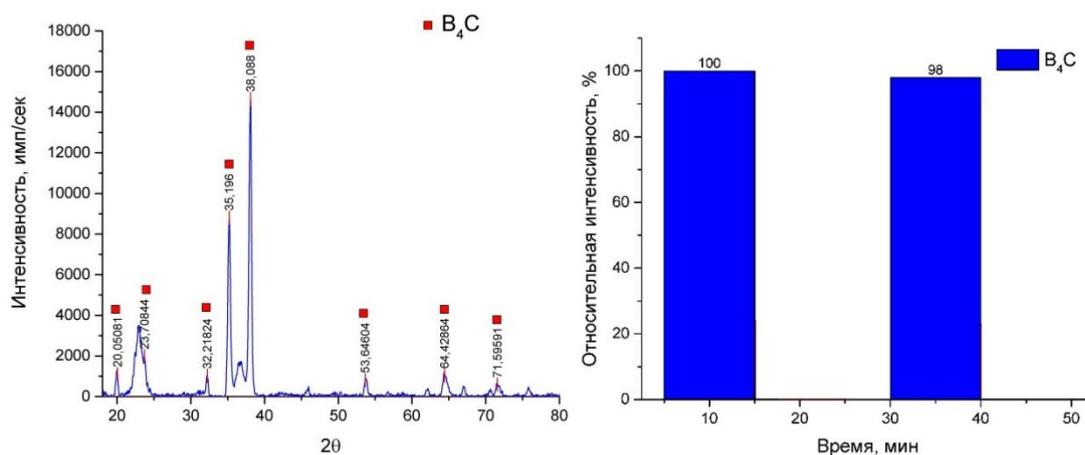


Рисунок 3.14 – Результаты РФА образцов карбида бора:

а) дифрактограмма образца 11-1; б) соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов образцов карбида бора от продолжительности синтеза: 15 мин (11-1) и 40 мин (11-2)

Данные предварительных анализов показали, что синтез карбида бора возможно осуществлять при температуре  $1800^{\circ}C$  уже в течение 15 минут. Увеличение продолжительности синтеза приводит к увеличению размеров кристаллитов образца [149].

### ***3.4.2 Изучение влияния методики приготовления шихты и параметров синтеза на дисперсность карбида бора***

Для оптимизации и изучения процесса синтеза были выполнены эксперименты методом направленного планирования. В качестве изучаемого параметра выбрали зависимость размеров частиц порошка от способа измельчения углеродного материала, скорость нагрева печи и продолжительность выдержки при оптимальной температуре синтеза [150–152]. Ниже приведены расчеты по методикам, представленным в [153].

Шихта для синтеза карбида бора готовилась по следующей методике: порошки измельченного НВУ и аморфного бора смешивались по стехиометрии на карбид бора состава  $B_4C$  и перемешивали в шаровой мельнице.

В качестве варьируемых факторов были выбраны: способ измельчения углеродного материала (НВУ-1 или НВУ-2), время за которое печь прогревалась

от температуры 1000° до 1800°С и продолжительность выдержки при 1800°С. Ниже приведены факторы, их интервалы варьирования ( $\pm$ ) и основной уровень (о).

$x_1$  – время нагрева печи от 1000° до 1800°С; ( $\pm$ ) – 10 мин; (о) – 20 мин;

$x_2$  – продолжительность синтеза ( $\pm$ ) – 5 мин; (о) – 20 мин;

$x_3$  – способ обработки НВУ (-) – НВУ-1; (+) – НВУ-2. Фактор качественный, нулевого уровня нет. Параметром оптимизации выбран средний размер частиц (мкм).

Для экспериментов выбрали полуреплику от полного факторного эксперимента типа  $2^3$ . В ходе изучения процесса синтеза карбида бора, было решено пренебречь факторными взаимодействиями, поэтому общее число экспериментов было сокращено до четырех. Матрица планирования и значения параметра оптимизации приведены в таблице 3.10. Уравнение регрессии для данного плана примет вид:

$$y = b_0 + x_1b_1 + x_2b_2 + x_3b_3 \quad (3.15)$$

Таблица 3.10 – Матрица планирования и результаты опытов при синтезе  $B_4C$

№ опыта	Образец	Факторы			Параметр оптимизации
		$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$
1	12-1	10	15	НВУ-2(+)	4,24
2	12-2	30	25	НВУ-2(+)	2,88
3	12-3	10	25	НВУ-1(-)	4,51
4	12-4	30	15	НВУ-1(-)	3,87

Продукты реакции всех образцов представляли собой мелкокристаллические порошки серого цвета. По данным РФА установлено, что все образцы представлены фазой  $B_4C$ . Рефлексы фазы  $B_4C$  для всех четырех образцов сдвинуты в область больших углов. Наибольшей интенсивностью рефлексов обладают образцы, для синтеза которых использовали НВУ с удельной поверхностью  $140\text{м}^2/\text{г}$ .

По результатам исследования распределения элементов в шихте методом СЭМ установлено, что бор и оба типа углеродного материала (НВУ-1 и НВУ-2) распределены практически равномерно. Несколько хуже в шихте распределен углерод с меньшим значением удельной поверхности (НВУ-1) (см. приложение Б).

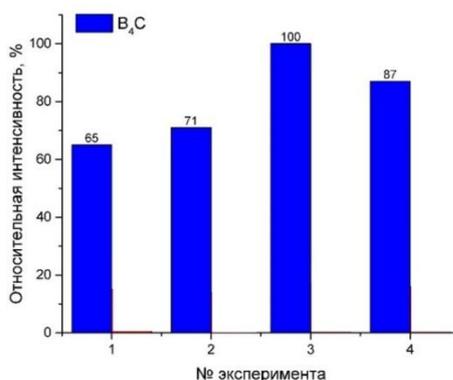


Рисунок 3.15 – Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов фаз от способа получения образцов карбида бора

Рассчитанные значения коэффициентов уравнения регрессии приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Коэффициенты уравнения регрессии для синтеза карбида бора

Коэффициенты для уравнения регрессии для параметра оптимизации $y_1$				
	Факторы			
	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
$b_j$	3,88	-0,51	-0,19	-0,32

Тогда уравнение регрессий для параметра оптимизации приобретает вид:

$$y = 3,88 - 0,51x_1 - 0,19x_2 - 0,32x_3 \quad (3.26)$$

Уравнение регрессии (уравнение 3.26) показывает, что средний размер частиц в большей мере зависит от скорости нагрева и удельной поверхности НВУ. Чтобы уменьшить размеры частиц необходимо уменьшать скорость нагрева шихты и использовать в качестве источника углерода материал с большим значением удельной поверхности (НВУ-2). Ввиду того, что значения

коэффициентов регрессии невелики, можно предположить, что данные факторы влияют на размеры частиц незначительно.

Предположительно в процессе синтеза на размер формирующихся частиц карбида бора оказывает влияние исходный размер частиц углеродного материала, поскольку размер частиц аморфного бора меньше, и, вероятно, процесс лимитируется диффузией бора в углерод. Использование углерода с частицами большего размера (НВУ-1) влечет за собой рост частиц продукта, и, как следствие, увеличение стойкости порошка к окислению.

Из полученных результатов опытов можно заключить, что использование углеродного материала с удельной поверхностью от 140 до 160 м<sup>2</sup>/г, а так же варьирование параметров нагрева и продолжительности синтеза при температуре 1800°С не оказывает существенного влияния на полноту протекания реакции.

В качестве образца сравнения был синтезирован образец с использованием сажи в качестве углеродного материала. Шихта готовилась по методике аналогичной предыдущим. Условия синтеза: температура – 1800°С, продолжительность нагрева – 15 мин, продолжительность выдержки – 15 мин. Результаты РФА анализа (рисунок 3.16) показывают, что в полученном образце присутствуют остатки непрореагировавшего углерода ( $2\theta=26,08^\circ$ ). То есть при данных условиях синтеза реакция проходит не до конца. Это подтверждает гипотезу, что решающую роль в процессе синтеза порошка карбида бора играет развитая поверхность исходного углеродного материала.

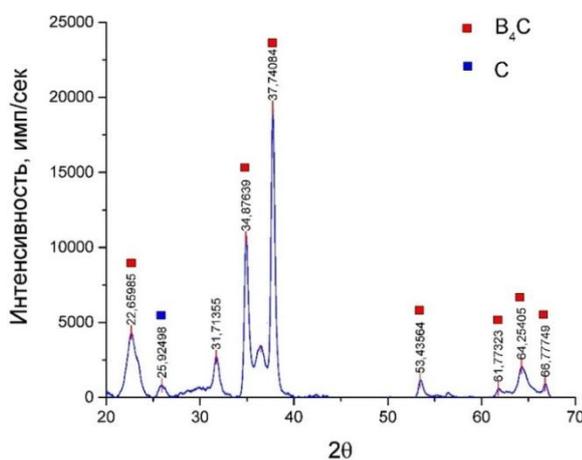


Рисунок 3.16 – Дифрактограмма образца карбида бора, полученного с использованием сажи

Можно заключить, что использование в качестве источника углерода НВУ имеет преимущество перед сажей, ввиду более высокой реакционной способности, и позволяет получать однофазный карбид бора высокой чистоты при заданных параметрах синтеза.

Поскольку все полученные порошки фактически представлены одной фазой –  $B_4C$ , в качестве реагента для синтеза диборида хрома был использован образец 12-1, полученный смешиванием в шаровой мельнице порошков аморфного бора и НВУ с удельной поверхностью на уровне  $160\text{ м}^2/\text{г}$  (измельченного в шаровой мельнице), и синтезированного при температуре  $1800^\circ\text{C}$  в течение 15 минут (как образец, полученный при наиболее «мягких» условиях синтеза).

### **3.5 Изучение влияния методики приготовления шихты на размер частиц $Cr_3C_2$**

Важными факторами, влияющими на скорость процесса карботермического восстановления, является реакционная способность и дисперсность углеродного материала. На практике трудно однозначно оценить вклад этих факторов. Тем не менее, хороший контакт фаз между исходными реагентами и высокая активность углеродного материала обеспечивает более быстрое и полное прохождение реакции [87- 89]. Для упрощения протекания реакции шихта должна состоять из реагентов, взятых в строго стехиометрическом соотношении на реакцию (3.10), кроме того обладать высокой дисперсностью и гомогенностью. Так как карбиды хрома имеют фиксированный состав, при избытке углерода в шихте получится смесь карбида  $Cr_3C_2$  с углеродом, а при недостатке – смесь карбидов  $Cr_3C_2$  и  $Cr_7C_3$ . При длительном хранении шихты возможно ее расслаивание и нарушение гомогенности.

Предварительное изучение реакции карботермического восстановления оксида хрома углеродом (рисунок 3.17) показало, что реакция синтеза одностадийная (идет без восстановления оксида хрома до металлического хрома, ввиду отсутствия эндо-пигов в диапазоне  $900-1000^\circ\text{C}$ ), что подтверждает данные термодинамических расчетов. Кроме того, показано, что НВУ, благодаря более

высокой реакционной способности снижает температуру начала синтеза на  $50^{\circ}\text{C}$ . Экстраполированная температура начала реакции по данным ТГ для НВУ равна  $1091^{\circ}\text{C}$ , для сажи –  $1143^{\circ}\text{C}$ . Пик ДСК, соответствующий максимальной скорости реакции также сдвигается на  $20^{\circ}\text{C}$  при использовании сажи, в качестве восстановителя.

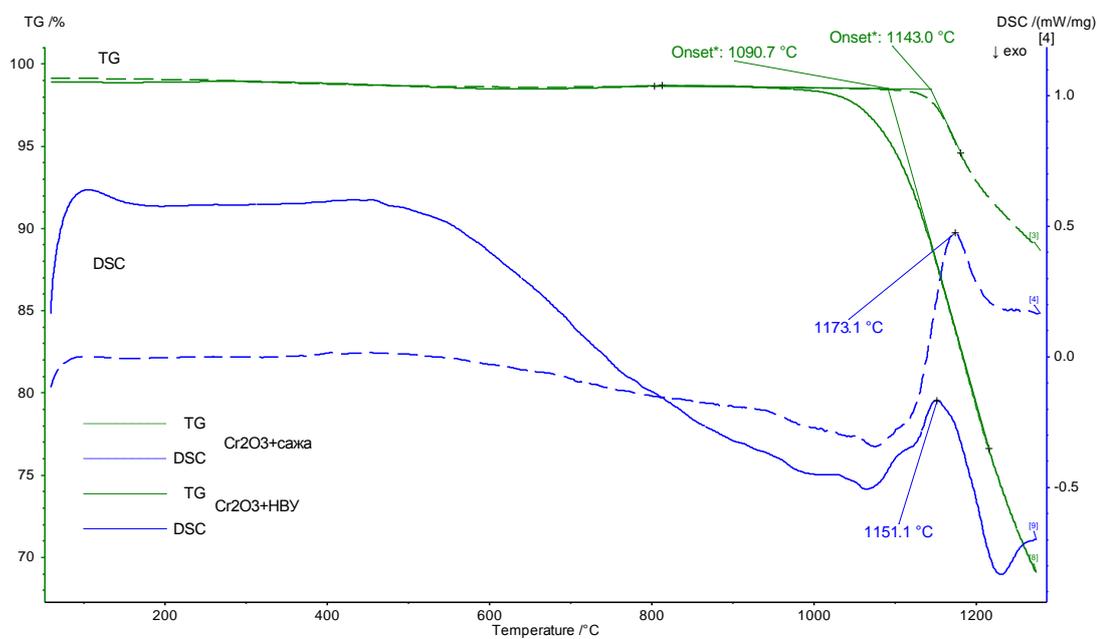


Рисунок 3.17 - ТГ-ДСК кривые образцов шихты на карбид хрома с НВУ и с сажей

### 3.5.1 Влияние способа измельчения НВУ на размер частиц карбида хрома

Чтобы оценить влияние значения удельной поверхности углеродного материала на морфологию и размер частиц карбида хрома, было проведено сравнение образцов, полученных с использованием НВУ с более низким значением удельной поверхности –  $140\text{ м}^2/\text{г}$  (НВУ-1) и высоким значением удельной поверхности –  $160\text{ м}^2/\text{г}$  (НВУ-2). Порошки НВУ-1 (образец 21-1) и НВУ-2 (образец 21-2) смешивали с порошком оксида хрома в строго стехиометрическом соотношении, и перемешивали в шаровой мельнице. Синтез проводили в индукционной печи при температуре  $1300^{\circ}\text{C}$  в течение 30 минут в атмосфере аргона [154–156].

Предварительно полнота прохождения реакции оценивалась по значению убыли массы шихты в процессе синтеза. Расчетное значение изменения массы компонентов в ходе реакции составляет 41,18%, а с учетом 1% примесей исходных компонентов – 40,76%. Предварительные данные свидетельствуют, что использование углеродного материала с меньшим значением удельной поверхности затрудняет процесс синтеза и как следствие, твердофазная реакция между компонентами прошла не полно. Изменение массы образцов 21-1 и 21-2 составило 34,29 и 40,58% соответственно.

Исследование распределения хрома и углерода в исходных шихтах подтверждают данные убыли массы: использование НВУ с меньшей удельной поверхностью приводит к менее равномерному распределению углерода в объеме шихты и соответственно ухудшает контакт фаз.

По результатам РФА (рисунок 3.18) было установлено, что образец, полученный с использованием НВУ-1, представлен смесью фаз  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . На дифрактограмме образца синтезированного из НВУ-2, присутствуют пики фазы  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Отсутствие пиков фазы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  свидетельствует о том, что весь оксид полностью израсходован в процессе реакции. Вероятно, из-за слабого контакта фаз преимущественно формировалась фаза  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (возникает при недостатке углерода) [28, 90]. В работе [90] авторы полагают, что при недостатке углеродного реагента в ходе процесса карботермического восстановления формируется преимущественно фаза  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  за счет взаимодействия  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Таким образом, можно заключить, что полнота протекания процесса и формирование фаз карбида хрома в большей мере зависит от удельной поверхности углеродного материала (при равных условиях приготовления шихты). Слабый контакт фаз (при использовании более крупных частиц углерода с меньшим значением удельной поверхности) довольно сильно тормозит процесс реакции.

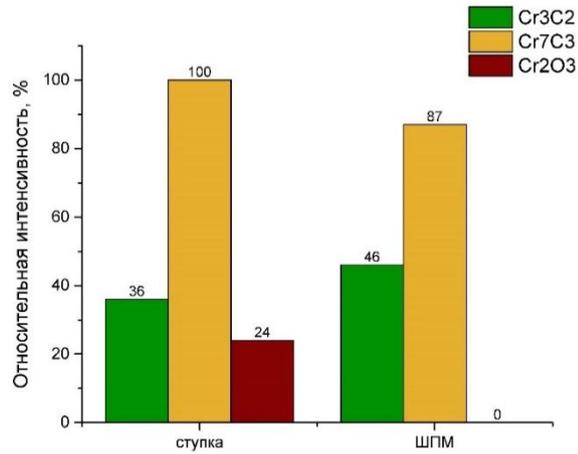


Рисунок 3.18 – Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов образцов синтезированных с использованием НВУ, измельченного в ступке и в ШПМ

По данным РЭМ, представленным на рисунке 3.19, установлено, что использование НВУ с большим значением удельной поверхности, приводит к формированию более крупных частиц, образующих агрегаты. Частицы угловатой формы с размерами 2-5 мкм. Использование НВУ с удельной поверхностью на уровне  $140 \text{ м}^2/\text{г}$ , при прочих равных условиях ведет к образованию несколько более мелких частиц карбида (размеры 0,5-3 мкм), которые также образуют агрегаты. Это подтверждает предположение, что размер формирующихся частиц  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  определяется размерами частиц исходного оксида хрома, поэтому использование более реакционноспособного углеродного реагента приводит к увеличению размеров частиц и более сильной их агрегации.

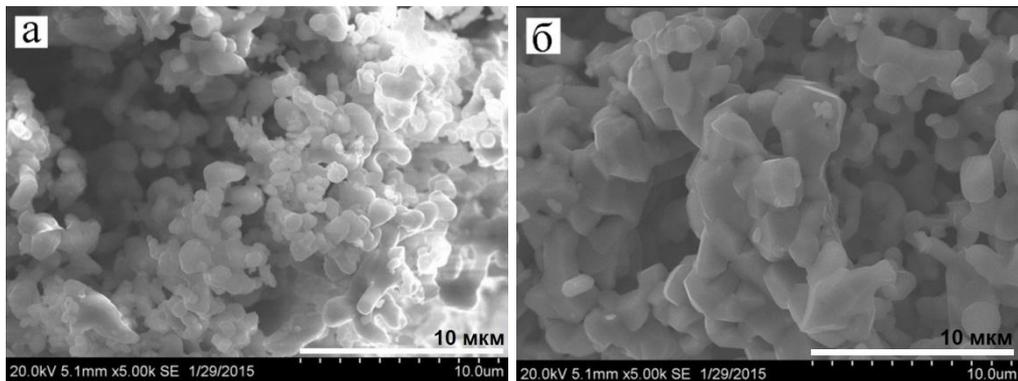


Рисунок 3.19 – Снимки РЭМ образцов карбида хрома, полученных с использованием НВУ с удельной поверхностью: а)  $140 \text{ м}^2/\text{г}$  (образец 21-1); б)  $160 \text{ м}^2/\text{г}$  (образец 21-2)

Можно заключить, что использование углеродного материала с более развитой поверхностью способствует более полному протеканию твердофазной реакции ввиду лучшего контакта фаз и высокой реакционной способности, с образованием преимущественно фазы  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и формированию несколько более крупных частиц карбида.

### ***3.5.2 Влияние способа смешения компонентов шихты на размер частиц карбида хрома***

Компоненты исходной шихты для получения порошка карбида хрома обладают значительно отличающимися плотностями ( $5210 \text{ кг/м}^3$  для оксида хрома [68] и  $2253 \text{ кг/м}^3$  для углерода [58]), что затрудняет процесс гомогенизации шихты, и, как следствие, негативно влияет на скорость и полноту прохождения синтеза. По этой причине было решено исследовать влияние способа смешивания компонентов шихты на полноту протекания реакции и свойства получаемых карбидов хрома. В качестве способа смешения были выбраны перемешивание в шаровой мельнице и смешение в шаровой планетарной мельнице [157–160].

Предполагалось, что смешивание компонентов в шаровой планетарной мельнице позволит обеспечить высокую степень гомогенизации шихты и уменьшить вероятность расслоения шихты при длительном хранении.

Шихта для экспериментов готовилась по следующей методике: НВУ-2 (удельная поверхность  $160 \text{ м}^2/\text{г}$ ) смешивался с порошком оксида хрома. Порошки перемешивали в шаровой мельнице (образец 21-2). Затем образец 21-4 дополнительно перемешивался в ШПМ при параметрах: ускорения шаров  $15\text{g}$ , время  $5 \text{ мин}$ , отношение массы шихты к массе шаров  $8:150$ . Параметры синтеза в индукционной печи: температура  $1300^\circ\text{C}$ , время синтеза  $30 \text{ минут}$ .

Изменение массы образцов в процессе синтеза составило  $40,58\%$  для образца 21-2 и  $40,65\%$  для образца 21-4, что свидетельствует о полном протекании реакции карботермического восстановления для обоих образцов при данных условиях.

Изучение распределения компонентов в исходной шихте методом СЭМ (приложение В, рисунок В1) показало, что хром распределён в обоих образцах

достаточно равномерно. Использование ШПМ при перемешивании шихты приводит к несколько лучшему распределению углерода в шихте, в то время как для образца, перемешанного в шаровой мельнице, наблюдалась неравномерность (скопление частиц углерода).

По результатам РФА (рисунок 3.20) оба образца представлены преимущественно карбидом хрома фазы  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . На дифрактограмме образца, полученного перемешиванием в шаровой мельнице, наблюдаются довольно выраженные пики фазы  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Результаты РФА подтверждают предположение, что использование ШПМ для перемешивания исходных высокодисперсных реагентов способствует более хорошему распределению компонентов в объеме шихты, и тем самым облегчает протекание реакции и позволяет получать однофазный карбид хрома.

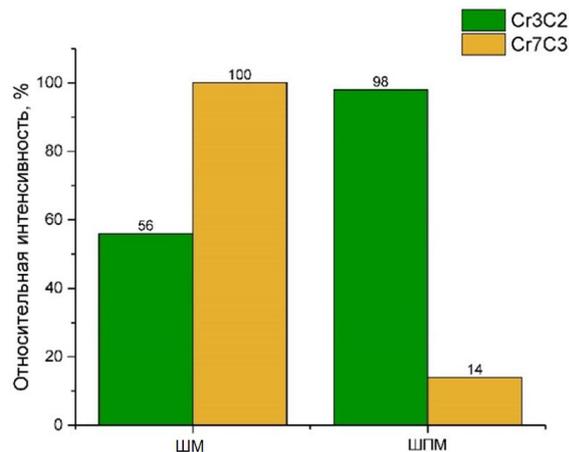


Рисунок 3.20 – Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов образцов, полученных при смешении шихты в шаровой мельнице и в ШПМ

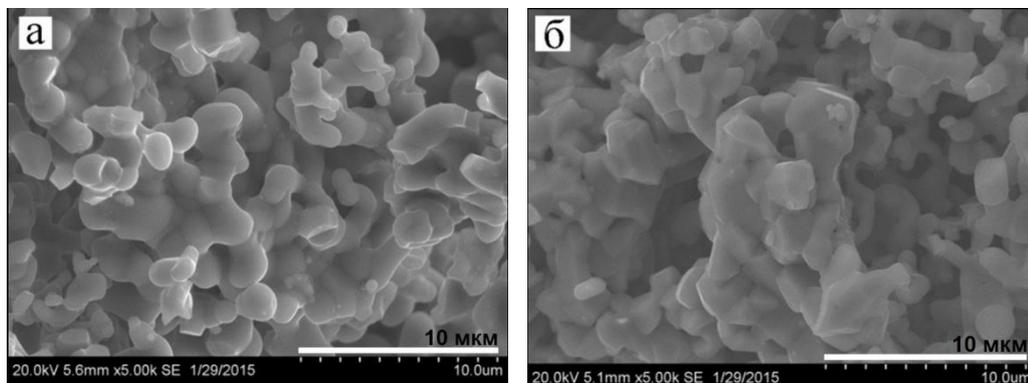


Рисунок 3.21 – Снимки РЭМ образцов карбида хрома, полученных при смешивании: а) в ШПМ (образец 21-4); б) в шаровой мельнице (образец 21-2)

На снимках РЭМ рисунка 3.21 представлены образцы полученных карбидов хрома. Очевидно, что образец, полученный при смешении компонентов шихты в ШПМ, представлен более мелкими частицами карбида. Размер отдельных частиц варьируется от 2 до 4 мкм, частицы имеют округлую форму. Для обоих образцов характерно формирование агрегатов размерами до 100 мкм.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что использование шаровой планетарной мельницы на стадии смешения шихты позволяет получать порошки карбида хрома с более мелкими частицами, по сравнению с простым перемешиванием в шаровой мельнице.

### ***3.5.3 Влияние параметров перемешивания в шаровой планетарной мельнице на размеры частиц карбида хрома***

Для оценки влияния параметров смешивания в шаровой планетарной мельнице на размеры частиц карбида хрома, дополнительно была проведена серия опытов с варьированием продолжительности и ускорения шаров при обработке шихты [161–163].

Шихта для синтеза образцов карбида хрома готовилась по следующей методике: порошок оксида хрома смешивался с порошком НВУ-2. Затем порошки совместно перемешивали в шаровой планетарной мельнице (предварительное перемешивание в шаровой мельнице не осуществляли). Параметры смешения приведены в таблице 3.12. Отношение массы загрузки (шихты) к массе шаров составляло 4:150. Температура синтеза составила 1300°С, время – 30 мин для всех образцов.

Таблица 3.12 – Параметры обработки шихты для синтеза карбида хрома

Образец	Обработка (ускорение – время)
22-3	15 g – 2 мин
22-1	15g – 5 мин
22-2	15 g – 10 мин
22-4	17,5 – 2 мин
22-5	17,5 g – 5 мин
22-6	17,5 g – 10 мин
22-7	20 g – 2 мин

Продолжение таблицы 3.12

Образец	Обработка (ускорение – время)
22-8	20 g – 5 мин
22-9	20 g – 10 мин

Результаты изменения массы образцов в процессе синтеза приведены в таблице 3.13. Из результатов установлено, что реакция для образцов, обработанных при ускорении 15g в течение 2 - 10 минут и при ускорении 17,5g в течение 2 минут проходит не полно.

Таблица 3.13 – Данные изменения массы образцов в ходе синтеза

Образец	22-3	22-1	22-2	22-4	22-5	22-6	22-7	22-8	22-9
Изменение массы, %	39,9	40,79	37,9	36,4	40,68	40,68	40,61	40,63	40,69

Изучение распределения компонентов шихт, полученных при ускорениях 15, 17,5 и 20g и времени перемешивания 5 минут, показало, что обработка шихты в мельнице при 17,5 g ухудшает распределение углерода в объеме, в то время как ускорения 15 и 20 g способствуют довольно равномерному распределению обоих компонентов шихты.

По результатам рентгенофазового анализа (рисунок 3.22) установлено, что с увеличением ускорения шаров синтез проходит более полно, продукт синтеза однофазный –  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Образец, полученный при ускорении шаров 17,5g, содержит фазу  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Для образцов, смешанных при ускорении 15 g, помимо фазы  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  обнаружена фаза, соответствующая оксиду хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Также результаты РФА показали, что увеличение продолжительности смешения не оказывает значительного влияния на фазовый состав получаемых продуктов. Так, для образцов, которые подвергались перемешиванию при ускорении 20 g, увеличение продолжительности с 2 мин до 5 мин приводит к исчезновению пиков, соответствующих фазе  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Дальнейшее увеличение продолжительности с 5 до 10 мин не оказывает влияние на фазовый состав образца, а сами рефлексы становятся более узкими и интенсивными (см. рисунок В.3 приложения). Однако, даже для образцов смешанных при ускорении шаров

17,5 g, продолжительность смешения не оказала значительного влияния – на всех дифрактограммах присутствовал пик соответствующий фазе  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (см. рисунок В.3 приложения).

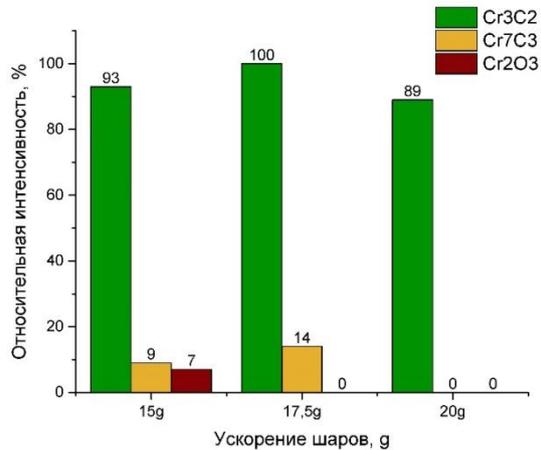


Рисунок 3.22 – Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов карбидных фаз от ускорения шаров при обработке шихты

Согласно данным растровой электронной микроскопии (рисунок 3.23) установлено, что с увеличением ускорения шаров при обработке шихты наблюдается рост размеров отдельных частиц от 1-2 мкм (образец 22-2) до 2-4 мкм (образец 22-9). Самые большие частицы (3-5 мкм) характерны для образца с ускорением шаров 17,5 g.

Стоит отметить, что частицы образца 22-9 образуют более плотную структуру – агрегаты. То есть обработка исходной шихты в шаровой планетарной мельнице с ускорением 20 g в течение 10 мин обеспечивает хороший контакт фаз для реагентов и способствует более полному протеканию реакции. Вероятно, для образца с такой обработкой возможно снижать температуру синтеза.

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что применение интенсивной механической обработки исходной шихты для синтеза порошка карбида хрома улучшает распределение компонентов шихты в объеме, и позволяет получать однофазные микроразмерные порошки. Выявлено, что влияние на фазовый состав получаемого карбида оказывает ускорение шаров при обработке.

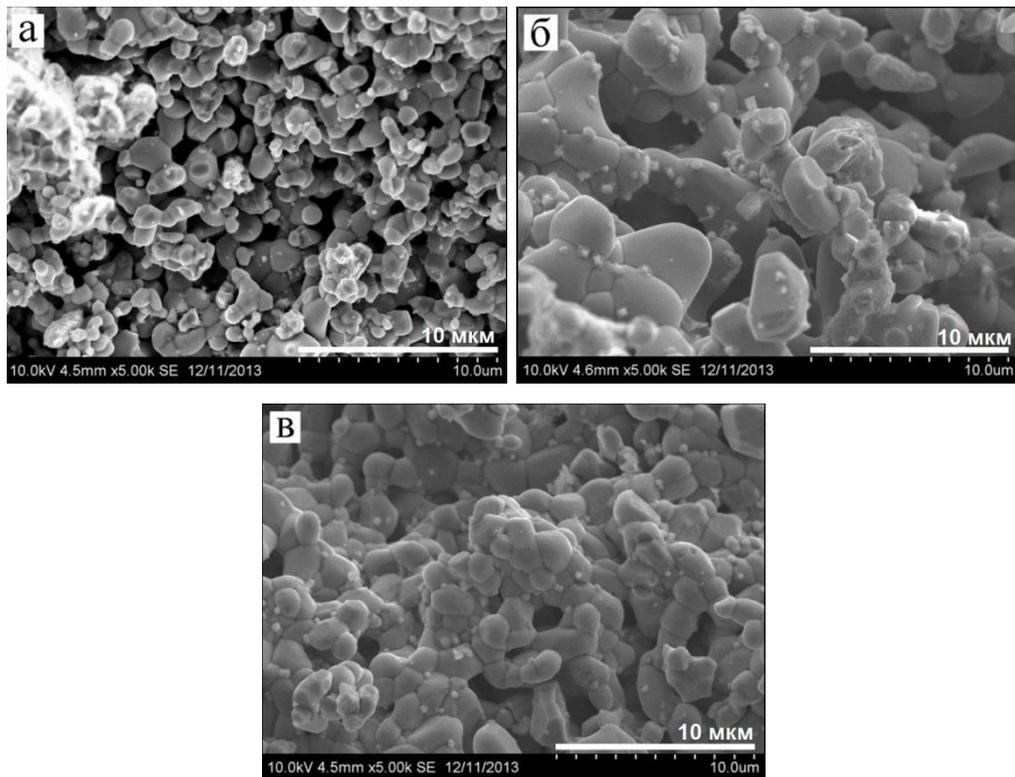


Рисунок 3.23 – Снимки РЭМ образцов карбида хрома, полученных при смешивании шихты в ШПМ в течение 10 мин с ускорением:

а) 15 g (образец 22-2); б) 17.5 g (образец 22-б); в) 20 g (образец 22-9)

#### ***3.5.4 Изучение влияния температуры процесса синтеза на полноту процесса карбидообразования***

В ходе проведения предыдущих серий экспериментов были установлены оптимальные условия подготовки шихты и параметры синтеза карбида хрома, с использованием НВУ. Было решено провести дополнительные эксперименты с целью получить дополнительную информацию о реакции карботермического восстановления, а также оценить возможность снижения температуры синтеза. Чтобы оценить, как протекает процесс карботермического восстановления оксида хрома НВУ, была проведена серия опытов со ступенчатым повышением температуры. Образцы синтезировались при температурах 900 (образец 23-1), 1100 (образец 23-2), 1300 (образец 23-3) и 1500°C (образец 23-4).

Шихта для образцов готовилась по методике образца 22-9 (НВУ-2 смешивался с порошком оксида хрома, и затем смесь перемешивалась в ШПМ при параметрах: 20g, 5 мин, отношение массы загрузки к массе шаров 8:150).

Полученная шихта прогревалась в индукционной печи в среде аргона в течение 30 минут.

Изменение массы образцов в процессе синтеза составило 12,3%, 35,9%, 41,2% и 47,6% для образцов 23-1, 23-2, 23-3 и 23-4, соответственно. Результаты свидетельствуют, что при температурах синтеза ниже 1300°C, реакция проходит не полностью. Значение убыли массы близкое к теоретическому относится к образцу, синтезированному при 1300°C. При более высоких температурах (1500°C) изменение массы превышает теоретическое значение, что может свидетельствовать о процессе разуглероживания, полученного карбида [28].

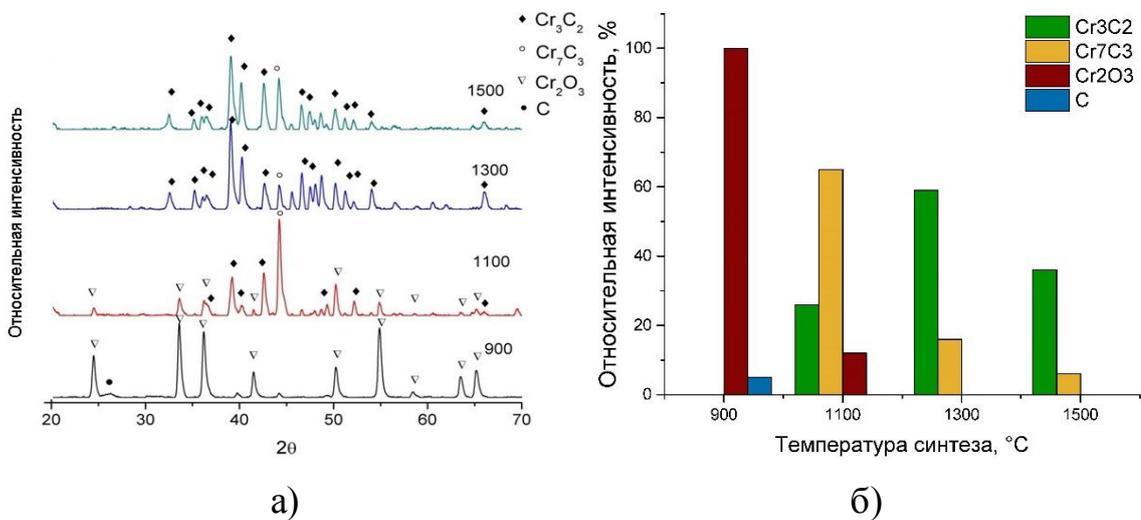


Рисунок 3.24– Результаты рентгенофазового анализа: а) дифрактограммы образцов карбида хрома, подвергнутых термообработке при разных температурах, б) соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов образцов карбида хрома, синтезированных при разных температурах

По результатам РФА (рисунок 3.24) установлено, что при температуре 900°C существенных изменений в шихте не обнаружено, пики соответствуют оксиду хрома. При 1100°C дифрактограмма соответствует смеси оксида хрома и карбидов Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, и Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. То есть согласно механизму, описанному в [90], при 1100°C начинает образовываться фаза Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> как наиболее термодинамически стабильная. Эта фаза взаимодействует с оксидом хрома и превращается в фазу Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> вблизи границы раздела фаз. Таким образом, из-за того, что температура достаточно низкая (скорость реакции не высока) на дифрактограмме образца

появляются пики соответствующих фаз. При температуре 1300°C образец представлен преимущественно фазой  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и одним наиболее интенсивным рефлексом  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . При температуре 1500°C уменьшается интенсивность рефлексов фазы  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . В работе [28] авторы связывают уменьшение содержания фазы  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  при температурах выше 1600°C с ростом скорости графитизации углеродного реагента, в результате чего нарушается равновесие и образуется карбид с более низким содержанием углерода.

На рисунке 3.25 приведены снимки РЭМ изучаемых образцов. Видно, что при температурах 900° и ниже, образец не претерпевает никаких изменений и на снимке видны исходные реагенты – маленькие частицы оксида хрома на поверхности агрегатов углеродного материала. При температуре 1100°C начинают обнаруживаться первые частицы карбида хрома и по-прежнему остаются компоненты исходной шихты. Дальнейшее увеличение температуры до 1300°C приводит к формированию частиц карбида хрома, которые образуют агрегаты, исходные компоненты не обнаружены. При температуре 1500°C частицы карбида начинают сплавляться и образуют плотные структуры – агрегаты.

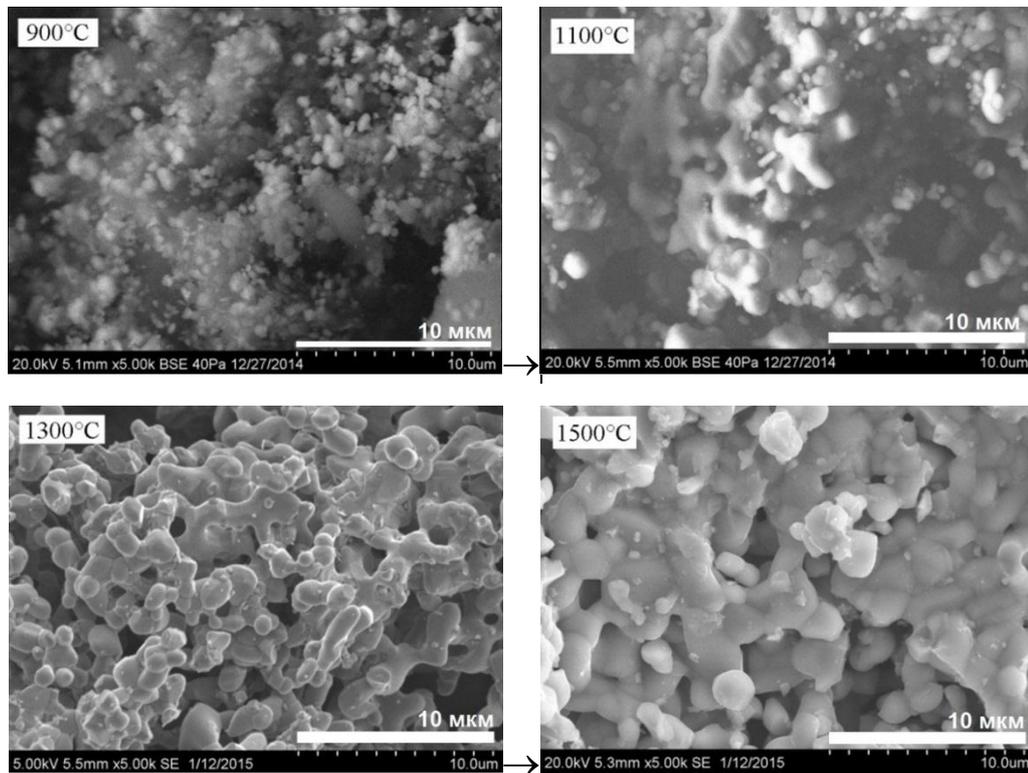


Рисунок 3.25 – Снимки РЭМ образцов карбида хрома

Можно заключить, что оптимальной температурой для синтеза микроразмерного порошка карбида хрома является примерно 1300°C. Полученный при такой температуре материал не требует дополнительного помола.

В качестве образца сравнения был получен порошок карбида хрома, для синтеза которого использовали сажу. Образец для сравнения готовился аналогично методике для образца 22-9 (совместное перемешивание сажи и оксида хрома в шаровой мельнице, смешивание в ШПМ при ускорении 20g в течение 5 минут, синтез при 1300°C в течении 30 минут).

Потеря массы образца синтезированного с использованием сажи составила 37,6%, что меньше теоретического значения (40,76%). Это свидетельствует о неполном прохождении реакции.

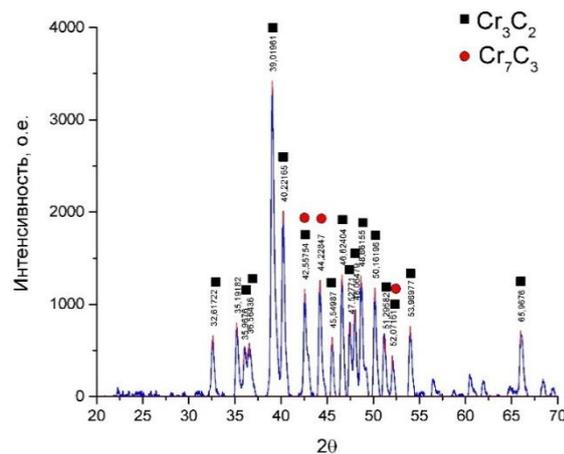


Рисунок 3.26 – Дифрактограмма образца карбида хрома, полученного с использованием сажи

По результатам РФА (рисунок 3.26) было установлено, что образец, синтезированный с использованием сажи, помимо фазы  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  содержит фазы  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

На снимках РЭМ (рисунок 3.27) видно, что образец, для синтеза которого использовалась сажа, содержит предположительно частицы исходных компонентов. В то же время, размеры формирующихся частиц карбида хрома несколько меньше, чем в образце, синтезированного с использованием НВУ.

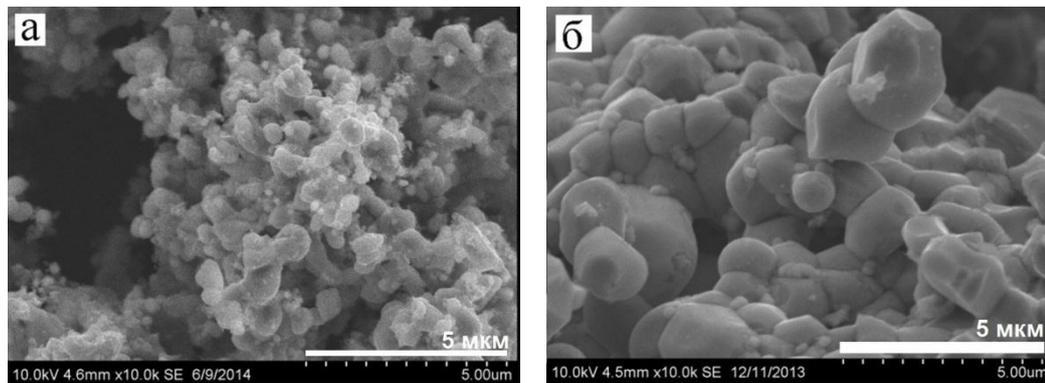


Рисунок 3.27 – Снимки РЭМ образцов карбида хрома, полученного на основе:  
а) сажи (образец 22-10); б) НВУ (образец 21-2)

Можно заключить, что использование НВУ, измельченного в ШПМ как углеродного реагента для карботермического синтеза позволяет получить практически однофазный карбид хрома состава  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

Укрупненные испытания процесса получения карбида хрома по аналогичной технологии в печи Таммана подтвердили основные результаты лабораторных исследований, что дает предпосылки к внедрению данного процесса в полупромышленное производство [164, 165].

### **3.6 Исследование и оптимизация процесса подготовки шихты и условий проведения синтеза $\text{CrB}_2$**

Важным требованием к синтезу диборида хрома карбидоборным методом является высокая чистота исходных реагентов. Поскольку нановолокнистый углерод практически не содержит примесей, а также обладает относительно высокой реакционной способностью, то можно предположить, что соединения, полученные на его основе, также будут обладать высоким значением чистоты. В литературе отсутствуют сведения об использовании нановолокнистого углерода как источника углерода для синтеза диборида хрома карбидоборным методом. Используемый карбид бора был получен синтезом из элементов и характеризовался высокой дисперсностью и малым содержанием примесей. В

качестве исследуемых факторов были выбраны: температура, продолжительность синтеза, способ приготовления шихты.

Предварительный анализ реакции выполнили с использованием термического анализа (ТГ-ДСК). Образец с НВУ (рисунок 3.28) показывает, что температура начала реакции лежит в области 1100-1150°C. Использование НВУ в качестве источника углерода, благодаря более высокой реакционной способности, способствует снижению температуры начала процесса образования диборида. Отсутствие эндотермического пика в области 900-1000°C указывает на то, что реакция идет через непосредственное образование фазы  $\text{CrB}_2$ , без предварительного восстановления оксида хрома до металлического хрома. Однако, несмотря на достаточно низкую температуру начала процесса, скорость его не велика, что оставляет необходимость вести синтез при более высоких температурах.

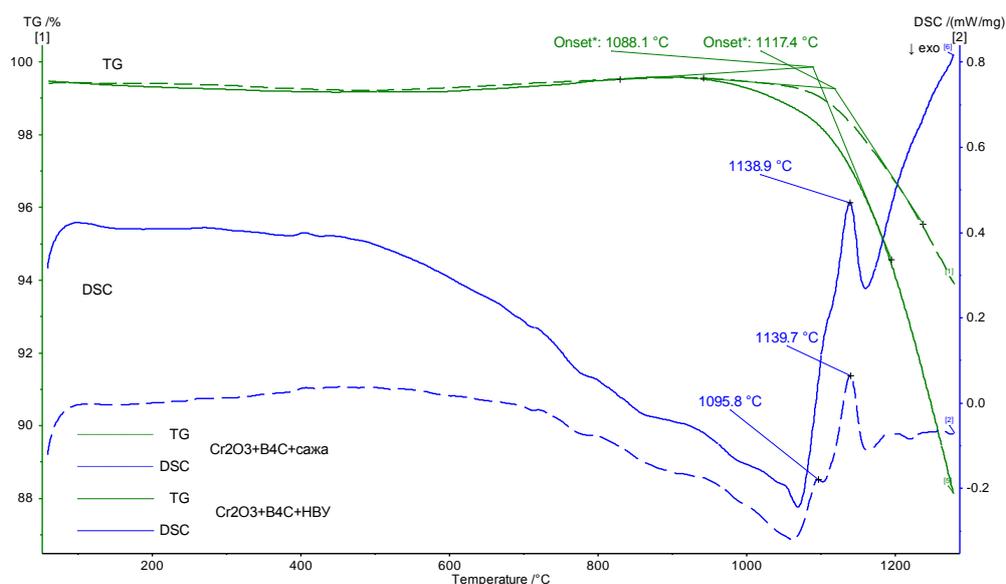


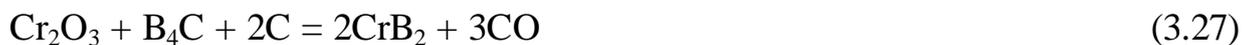
Рисунок 3.28 - ТГ-ДСК кривые образцов шихты на диборид хрома с НВУ и с сажей

### ***3.6.1 Изучение влияния температуры и продолжительности синтеза на полноту протекания реакции***

Температура начала восстановления составляет примерно 850°C согласно расчетам по методике [143] (при давлении  $\text{CO} = 1 \text{ атм} = 0,1 \text{ МПа}$ ). С учетом возможных кинетических затруднений в процессе реакции, было решено

проводить исследования при температурах значительно превышающих расчетное значение. Чтобы оценить влияние температуры процесса на полноту прохождения реакции были проведены эксперименты при значениях температуры 1300, 1500 и 1700°С.

Исходная шихта готовилась по следующей методике: порошки оксида хрома, карбида бора и НВУ, измельченного в ступке (НВУ-2), смешивались по стехиометрии, согласно реакции (3.27) 1:1:2 (в мольном отношении). Порошки перемешивались, а затем перемешивали в шаровой мельнице, для обеспечения лучшего контакта фаз. Синтез проводили в индукционной печи в среде аргона в течение 30 минут [166–169].



Предварительно полнота прохождения реакции оценивалась по значению убыли массы шихты в процессе синтеза. Расчетное значение изменения массы компонентов в ходе реакции составляет 36,21%. Предварительные данные свидетельствуют, при температурах 1300°С и 1500°С карбидоборный синтез проходит не до конца, несмотря на то, что они значительно выше расчетного значения температуры начала реакции (изменение массы образцов составило: 31-1 – 24,70%, 31-2 – 34,12% и 31-3 – 36,08%).

По результатам рентгенофазового анализа (рисунок 3.29) было установлено, что процесс предположительно проходит последовательно через стадии образования низших боридов (по содержанию бора).

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>. При повышении температуры синтеза до 1500°С интенсивность фазы CrB<sub>2</sub> увеличивается, несколько падает интенсивность фазы Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> и значительно уменьшается интенсивность фазы CrB. При температуре синтеза 1700°С полученный порошок состоит преимущественно из фазы CrB<sub>2</sub>. Вероятно, процесс образования диборида хрома проходит через постепенное превращение фаз CrB → Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> → CrB<sub>2</sub> от

низших по содержанию бора к высшим. То есть при увеличении температуры синтеза (даже на  $200^{\circ}\text{C}$ ) степень превращения реагентов увеличивается. Можно заключить, что, несмотря на достаточно низкое расчетное значение температуры начала восстановления оксида до диборида хрома, температуру реального процесса необходимо поднимать до уровня  $1700^{\circ}\text{C}$ .

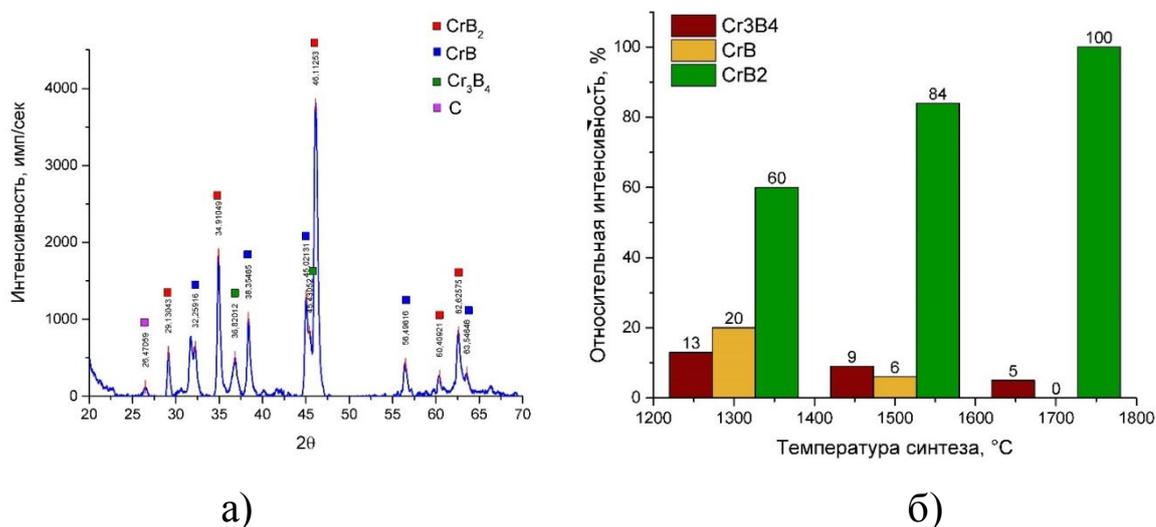


Рисунок 3.29 – Результаты РФА

а) образец 31-1 ( $1300^{\circ}\text{C}$ ); б) соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов боридных фаз при различной температуре синтеза

Для изучения влияния продолжительности синтеза на морфологию порошка диборида хрома были проведены эксперименты при различном времени синтеза. Шихта для экспериментов готовилась по методике, приведенной выше. Готовая шихта прогревалась при температуре  $1500^{\circ}\text{C}$  в течение 15 и 30 минут.

По данным РФА (рисунок 3.30) установлено, что увеличение продолжительности синтеза приводит к исчезновению низших по содержанию бора фаз. Так, в образце, синтезированном в течение 30 мин, отсутствует фаза  $\text{CrB}$ .

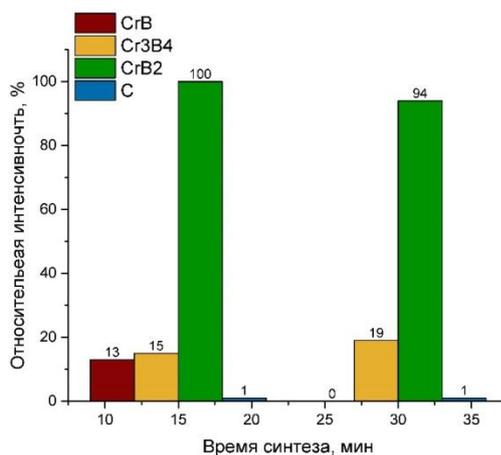


Рисунок 3.30 – Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов от продолжительности синтеза

### ***3.6.2 Исследование и оптимизация процесса подготовки шихты и условий проведения карбидоборного синтеза***

Получение диборида хрома карбидоборным методом включает использование трех компонентов, поэтому стадия смешения реагентов оказывает существенное влияние на гомогенность исходной шихты и, как следствие, на процесс синтеза. В рамках данной работы для перемешивания компонентов шихты была использована шаровая планетарная мельница. Для того, чтобы определить какой из факторов оказывает решающее воздействие на процесс синтеза было решено воспользоваться методом направленного планирования эксперимента [170]. Ниже приведены расчеты по методикам, представленным в [153].

Шихта для синтеза диборида хрома готовилась по следующей методике: порошки нановолокнистого углерода, истертого в ступке (НВУ-2), карбида бора и оксида хрома смешивались по стехиометрии для получения диборида хрома. Шихта затем подвергалась перемешиванию в ШПМ (условия приведены ниже). Синтез вели в индукционной печи в течение 25 минут при температурах 1500° и 1700°С в среде аргона.

Для процесса подготовки шихты и для синтеза диборида хрома было решено исследовать влияние трех факторов. Ниже приведены факторы, их интервалы варьирования ( $\pm$ ) и основной уровень (o).

$x_1$  – время перемешивания шихты в ШПМ; ( $\pm$ ) – 2,5; (o) – 7,5 мин;

$x_2$  – ускорение шаров мельницы ( $\pm$ ) – 5 g; (o) – 15 g;

$x_3$  – температура синтеза ( $\pm$ ) – 100°C; (o) – 1600°C.

Параметром оптимизации выбраны:  $y_1$  – количество образующихся фаз (с учетом, что желаемое количество это одна фаза –  $\text{CrB}_2$ ) и  $y_2$  – изменение массы шихты (в %).

Для экспериментов выбрали полуреплику от полного факторного эксперимента типа  $2^3$ . Матрица планирования и результаты приведены в таблице

3.14. Уравнение регрессии для данного плана примет вид:

$$y = b_0 + x_1b_1 + x_2b_2 + x_3b_3 \quad (3.28)$$

Таблица 3.14 – Матрица планирования и результаты опытов при синтезе дихорида хрома

№ опыта	Факторы			Параметры оптимизации	
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$
1	5	10	1700	1	36,18
2	10	20	1700	2	36,02
3	5	20	1500	4	27,91
4	10	10	1500	3	14,92

Проведенные эксперименты показали, что продукт реакции получался однородным, но разным по цвету (от почти черного до серого), что соответствует наличию различных боридных фаз в готовых порошках.

Сравнение распределения элементов компонентов в шихте образцов, полученных при ускорениях ШПМ 10 и 20 g, показало, что использование ускорения 15 g позволяет добиться более равномерного распределения углерода в объеме шихты, по сравнению с использованием более высокого ускорения. Однако при сравнении этих результатов с образцом, полученным при простом

перемешивании в шаровой мельнице, оба образца (10 и 20 г) показали более неравномерное распределение НВУ (рисунки Г.1 и Г.2 приложения).

По данным РФА (рисунок 3.31) установлено, что пара образцов, синтезированных при температуре 1500°C, представлена смесью боридов хрома, а образцы, синтезированные при 1700°C – преимущественно фазой CrB<sub>2</sub>. Интенсивности основного рефлекса фазы CrB<sub>2</sub> также значительно увеличиваются при более высокой температуре синтеза. Можно сделать вывод, что решающий вклад в формирование высшей по содержанию бора фазы оказывает температура синтеза.

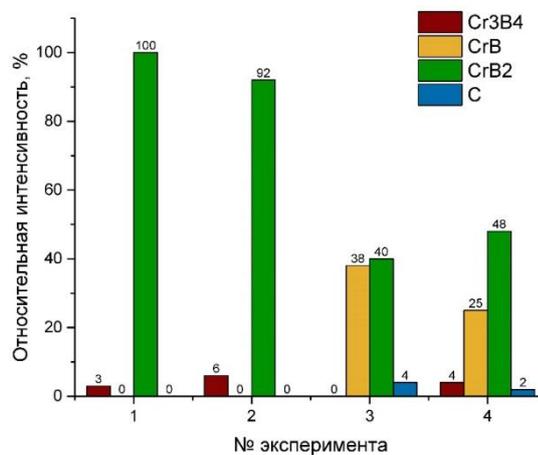


Рисунок 3.31 – Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов от способа приготовления образца

Рассчитанные значения коэффициентов приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Коэффициенты уравнения регрессии для синтеза диборида хрома

Факторы				
Коэффициенты для уравнения регрессии для параметра оптимизации y1				
	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>
b <sub>j</sub>	2,5	0	0,5	-1
Коэффициенты для уравнения регрессии для параметра оптимизации y2				
b <sub>j</sub>	28,76	-3,29	3,21	7,34

Тогда уравнения регрессий для обоих параметров оптимизации приобретают вид:

$$y_1 = 2,5 + 0,5x_2 - 1x_3 \quad (3.29)$$

$$y_2 = 28,76 - 3,29x_1 + 3,21x_2 + 7,34x_3 \quad (3.30)$$

Полученные уравнения регрессии подтверждают, что основным фактором оказывающий влияние на фазовый состав получаемого порошка является температура синтеза. В меньшей степени на полноту прохождения оказывает влияние центробежное ускорение шаров и время перемешивания в ШПМ. Из уравнения 3.29 также следует, что продолжительность перемешивания не влияет на количество образующихся фаз.

Для того чтобы реакция проходила полнее нужно увеличивать температуру синтеза, увеличивать ускорение и уменьшать время перемешивания, хотя последние два фактора мало влияют на оптимизируемый параметр.

Для нахождения оптимальных условий синтеза однофазного диборида хрома выполним крутое восхождение. Уменьшим составляющую градиента в 10 раз. Полученные данные по крутому восхождению приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Данные крутого восхождения при оптимизации процесса синтеза диборида хрома

Условия движения по градиенту	Натуральные значения факторов			Параметр оптимизации
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	
	$-3,03 \cdot 2,5 = -7,575$	$3,47 \cdot 5 = 17,35$	$7,99 \cdot 100 = 799$	$y_2$
шаг при изменении на 10	-0,76	1,74	79,9	
округление опыты	-1	2	80	
5	6,5	17	1680	-
6	5,5	19	1760	-
7	4,5	21	1840	37,66
8	3,5	23	1920	-

Опыты 5 и 6 лежат в области плана, поэтому проводить их не целесообразно. Опыт номер 8 не может быть выполнен, так значение температуры выше, чем максимально возможное значение для данной печи. Результаты опыта

номер 7 показали, что продукт синтеза полностью спекся, что свидетельствует о том, что данные условия также не подходят для синтеза однофазного безразмольного порошка диборида хрома.

Следовательно, по данным направленного планирования эксперимента оптимальными условиями синтеза является: температура синтеза  $1700^{\circ}\text{C}$ , продолжительность синтеза 30 минут, параметры смешения шихты в ШПМ: ускорение 10g, продолжительность 5 минут.

В качестве образца сравнения был синтезирован порошок с использованием сажи как источника углерода (образец 33-1). Шихта готовилась аналогично методике образца 31-3. Смешанные порошки исходных компонентов перемешивали в шаровой мельнице. Синтез проводился при температуре  $1700^{\circ}\text{C}$  в индукционной печи в среде аргона в течение 25 минут. На рисунке 3.32 приведена дифрактограмма полученного порошка. По данным рентгенофазового анализа установлено, что при использовании сажи, конечный продукт представляет собой смесь двух фаз боридов хрома: основной –  $\text{CrB}_2$ , и в меньшем количестве –  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ . Также на дифрактограмме обнаруживается слабый пик, соответствующий непрореагировавшему углероду.

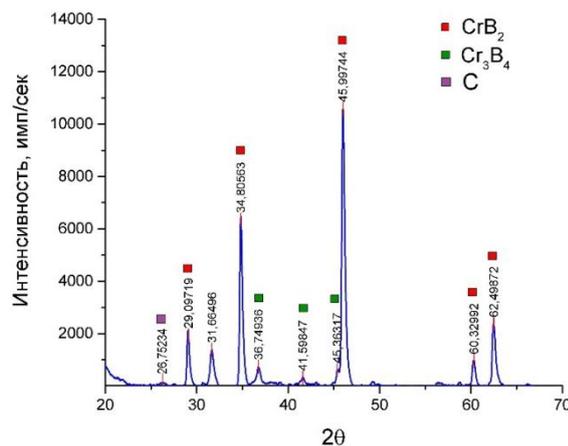


Рисунок 3.32 – Дифрактограмма образца 33-1

Можно заключить, что НВУ за счет более высокой реакционной способности является перспективным реагентом для синтеза диборида хрома, который позволяет получать однофазный микрокристаллический продукт без дополнительной операции помола.

### **Выводы по главе**

1. Оптимальные параметры синтеза микроразмерного порошка карбида бора определены как: температура синтеза  $1800^{\circ}\text{C}$ , время нагрева до  $1800^{\circ}\text{C}$  – 10 минут, продолжительность выдержки при  $1800^{\circ}\text{C}$  15 минут.

2. На формирование размеров частиц карбида бора оказывает влияние величина удельной поверхности и размеры частиц нановолокнистого углерода. Более высокое значение удельной поверхности ( $160 \text{ м}^2/\text{г}$ ), полученное при более интенсивном измельчении в шаровой планетарной мельнице, приводят к формированию более мелких частиц порошка, стойкость к окислению таких порошков несколько ниже (на уровне  $450^{\circ}\text{C}$ ).

3. Использование высокоэнергетического измельчения нановолокнистого углерода для синтеза карбида хрома способствует увеличению значения удельной поверхности и реакционной способности, что приводит к более полному протеканию твердофазной реакции с образованием преимущественно фазы  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

4. Более равномерное распределение компонентов шихты при смешивании в шаровой планетарной мельнице, позволяет получать порошки высшего карбида хрома с меньшим содержанием фазы  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , по сравнению со смешиванием в шаровой мельнице. Увеличение ускорения шаров до  $20\text{g}$ , приводит к хорошей гомогенизации шихты и способствует к более полному прохождению реакции.

5. Оптимальная температура синтеза порошка высшего карбида хрома составляет примерно  $1300^{\circ}\text{C}$ . При более низких температурах синтеза реакция карботермического восстановления проходит не полно (наличие следов исходных регентов), а при более высокой температуре увеличивается содержание низшей по содержанию углерода фазы  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и происходит спекание материала.

6. Реакция карбидоборного восстановления оксида хрома проходит через стадии формирования низших по содержанию бора боридных фаз  $\text{CrB}-\text{Cr}_3\text{B}_4-\text{CrB}_2$ . Использование нановолокнистого углерода за счет более высокой реакционной способности позволяет сокращать время синтеза до 15-30 минут при температуре  $1700^{\circ}\text{C}$ .

7. Согласно уравнению регрессии основным фактором, влияющим на фазовый состав получаемого порошка диборида хрома, является температура синтеза. Использование шаровой планетарной мельницы для перемешивания исходных компонентов шихты, несколько ухудшает гомогенизацию шихты (углерод распределён менее равномерно) и приводит к увеличению количества и содержания низших по содержанию бора фаз.

## ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК И СВОЙСТВ МИКРОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ $B_4C$ , $Cr_3C_2$ , $CrB_2$

### **4.1 Исследование характеристик и свойств полученных образцов $B_4C$**

#### **4.1.1 Характеристики образцов карбида бора**

Полученные образцы представляют собой микрокристаллические порошки. Все полученные порошки были однородного серого цвета, что косвенно подтверждает, что реакции прошли полно.

##### *Элементный анализ*

Анализ содержания общего бора для образцов 11-1 и 11-2 был выполнен сплавлением с содой. Значение общего содержания бора составило  $79,38 \pm 1,5$  % мас и  $78,95 \pm 1,5$  % мас, что близко к теоретическому значению (78,26 % мас). Содержание бора в виде суммы свободного бора и ангидрида бора составило  $0,47 \pm 0,1$ % и  $0,45 \pm 0,1$ %.

Содержание примесей для двух синтезированных образцов определялось методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Результаты приведены в приложениях в таблице Б.1. По данным рентгеноспектрального флуоресцентного анализа установлено, что значения содержания элементов: Ni, Ti, Al, Ca, Si, S, Mn для образца 11-1 почти вдвое выше, чем для образца 11-2. Можно предположить, что увеличение времени выдержки приводит к уменьшению содержания этих примесей в образце. Данный метод анализа не позволяет определять легкие элементы, такие как B, C, N, O, F.

Общее количество примесей для образцов не превышает 1,7 % мас., что незначительно отличается от расчетного значения. Следовательно, полученные данные позволяют отнести синтезированный порошок карбида к соединениям сравнительно высокой чистоты.

Более детальное изучение образцов с применением рентгенофазового анализа показало, что полученные образцы состоят преимущественно из фазы  $B_4C$ . Вероятно, также присутствует фаза  $B_{10}C$  (данные стандартов для этих фаз

очень близки). Небольшой пик, относящийся к фазе углерода, был обнаружен в образце 12-3. Вероятно, это связано с тем, что скорость нагрева данного образца была высокой, а используемый НВУ обладал меньшей удельной поверхностью. Такая комбинация параметров привела к неполному взаимодействию исходных реагентов.

По совокупности проведенных исследований можно заключить, что синтезированные образцы представлены фазой карбида бора состава  $B_4C$ . Количество примесей в образцах на уровне 1,5%.

### ***Размер кристаллитов***

Используя данные рентгенофазового анализа, были посчитаны средние размеры кристаллитов образцов. Расчет размеров кристаллитов выполнялся по уравнению Шеррера с учетом инструментального уширения [171]:

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

Где  $k$  – константа Шеррера,  $k = 0,94$ ;

$\lambda$  – длина волны излучения,  $\lambda = 0,15406$  нм;

$B$  – ширина пика на половине высоты, рад.;

$\theta$  – угол Брегга, град.

Для расчета среднего размера кристаллитов, значения размеров кристаллитов по отдельным пикам суммировались, а затем делились на количество пиков, по которым производился расчет. Результаты расчетов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Размеры кристаллитов образцов карбида бора

Обр.	Параметры синтеза	Средний размер кристаллитов, нм
11-1	нагрев: 15 мин синтез: 15 мин НВУ-1	35,6
11-2	нагрев: 15 мин синтез: 40 мин НВУ-1	29,3
12-1	нагрев: 10 мин синтез: 15 мин НВУ-2	56,7

## Продолжение таблицы 4.1

Обр.	Параметры синтеза	Средний размер кристаллитов, нм
12-2	нагрев: 30 мин синтез: 30 мин НВУ-2	74,5
12-3	нагрев: 10 мин синтез: 30 мин НВУ-1	24,9
12-4	нагрев: 30 мин синтез: 15 мин НВУ-1	46,6
13-1	нагрев: 10 мин синтез: 15 мин сажа	52,8

По расчетам среднего размера кристаллитов было установлено, что на размер кристаллитов в большей мере влияет скорость нагрева, а не продолжительность синтеза при 1800°С. Для образцов, синтезированных с использованием НВУ-1 (удельная поверхность 140 м<sup>2</sup>/г), с уменьшением скорости нагрева наблюдается закономерное увеличение размеров кристаллитов (примерно в два раза). Аналогичное поведение наблюдается и для образцов, для синтеза которых применяли НВУ-2 (удельная поверхность 160 м<sup>2</sup>/г).

Межплоскостные расстояния для всех образцов синтезированного карбида бора очень близки. Сравнение с образцом, полученным с использованием сажи, показало, что значительного отличия в размерах кристаллитов не наблюдается (близки к размерам кристаллитов образцов, синтезированных с НВУ-2). Можно сделать вывод, что на кристаллическую структуру активность углеродного материала практически не влияет.

### *Размер частиц*

На рисунках 4.1–4.2 приведены снимки РЭМ образцов карбида бора, синтезированных при разных продолжительностях выдержки при заданной температуре. По данным растровой электронной микроскопии установлено, что образцы 11-1 и 11-2 представляют собой микроразмерный однородный порошок. Размеры частиц образцов не превышают 1 мкм.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 4.2) установлено, что размеры отдельных частиц обоих образцов находится на уровне 200–500 нм. Частицы однородны. Форма частиц округлая. Можно сделать вывод, что увеличение продолжительности синтеза с 15 до 40 минут существенно не влияет на размеры получаемых частиц или морфологию.

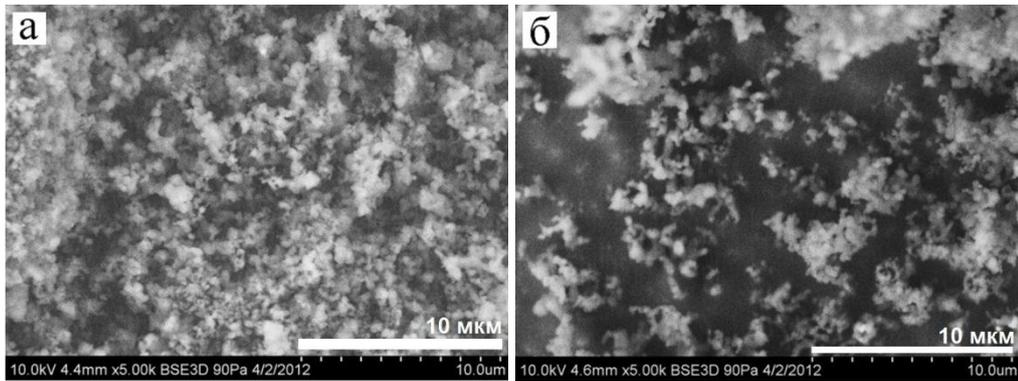


Рисунок 4.1 – Снимки РЭМ образцов карбида бора, выдержка при 1800°С:  
а) 15 мин (образец 11-1), б) 40 мин (образец 11-2)

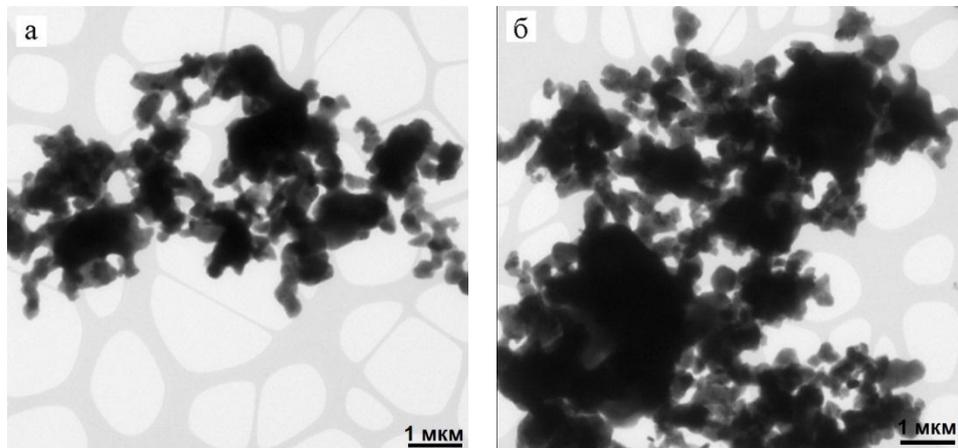


Рисунок 4.2 – ПЭМ снимки образцов карбида бора, выдержка при 1800°С:  
а) 15 мин (образец 11-1), б) 40 мин (образец 11-2)

На рисунке 4.3 приведены данные РЭМ образцов, полученных при направленном планировании экспериментов. На снимках образцов 12-1–12-4 так же видно, что порошки обладают высокой дисперсностью. Размер частиц всех образцов не превышает 2 мкм. В тоже время можно увидеть, что образцы, для получения которых использовался НВУ-1, обладают несколько большим размером частиц, чем образцы, синтезированные с использованием НВУ-2

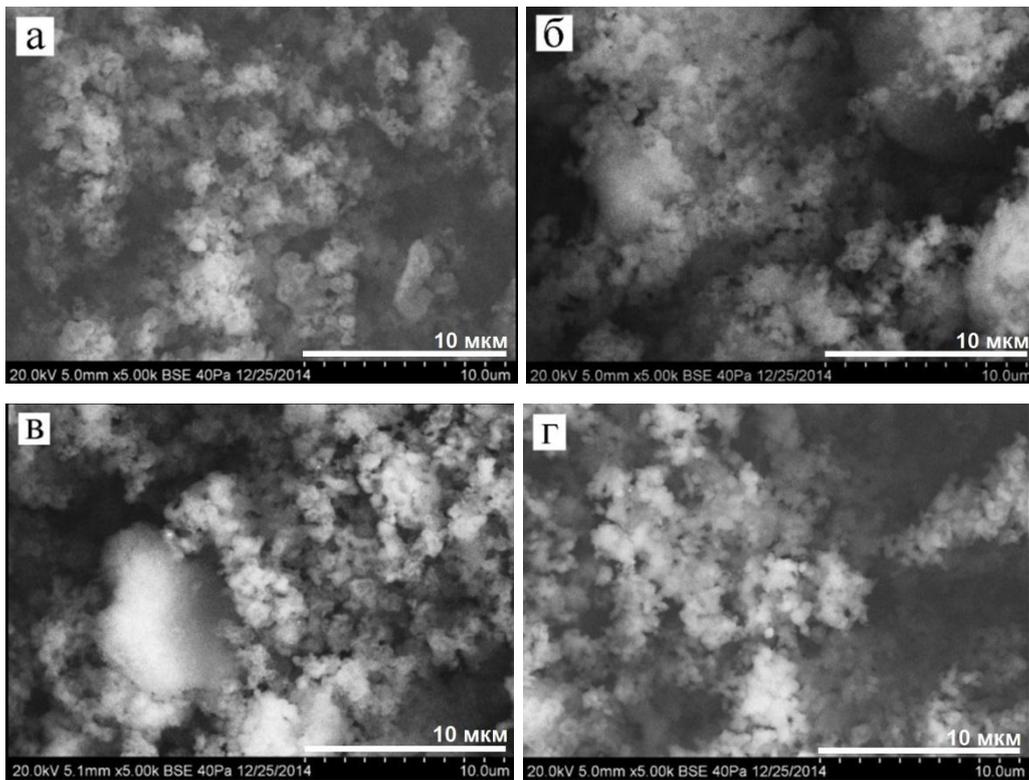


Рисунок 4.3 – РЭМ снимки образцов карбида бора, полученных методом направленного планирования эксперимента:

а) образец 12-1; б) образец 12-2; в) образец 12-3; г) образец 12-4

По данным ПЭМ (рисунок 4.4) можно наблюдать, что существенных различий в размерах частиц порошков всех образцов не наблюдается. Все образцы состоят как из частиц размером менее 500 нм, так и более крупных частиц с размерами до 2 мкм. На снимках не обнаружены следы непрореагировавших реагентов, что подтверждает, полноту процесса синтеза.

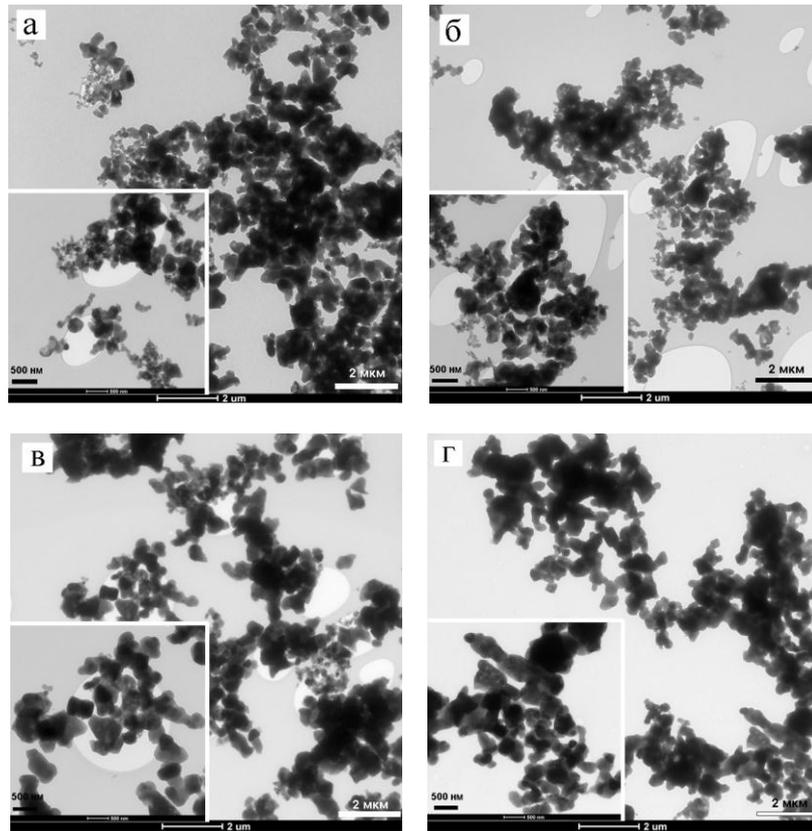


Рисунок 4.4 – ПЭМ снимки образцов:

а) образец 12-1; б) образец 12-2; в) образец 12-3; г) образец 12-4

Для оценки размеров частиц и агрегатов карбида бора были проведены гранулометрические исследования образцов [172]. Данные распределения размеров частиц и агрегатов приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты гранулометрических исследований

Обр.	Средний размер частиц / агрегатов, мкм	$d_{50}$ , мкм	Стандартное отклонение
11-1	5,47	5,55	2,62
11-2	5,47	7,06	2,64
12-1	4,24	4,38	2,65
12-2	2,88	2,93	2,79
12-3	4,51	4,71	2,23
12-4	3,87	3,98	2,38

Результаты распределения размеров частиц по результатам гранулометрического анализа представлены на рисунках Б.2 и Б.3 в приложении Б.

Расчет среднего размера частиц / агрегатов выполнялся согласно уравнению:

$$d_{\text{cp}} = \exp \left( \frac{\sum_0^i (q_i \cdot \ln(\Delta x_i))}{100} \right) \quad (4.2)$$

где  $q_i$  – относительное содержание каждой фракции в процентах к массе пробы;

$\Delta x_i$  – средний размер  $i$ -ой фракции, рассчитывается как:

$$\Delta x_i = \frac{x_i + x_{i-1}}{2} \quad (4.3)$$

где  $x_i$  и  $x_{i-1}$  верхняя и нижняя границы фракции, соответственно.

Стандартное отклонение величины среднего диаметра рассчитывалось по формуле:

$$\sigma = \exp \sqrt{\frac{\sum_0^i (\ln(\Delta x_i) - \ln(d_{\text{cp}}))^2 \cdot q_i}{100}} \quad (4.4)$$

Средние размеры частиц и агрегатов образцов не превышают 5 мкм и отличаются незначительно. Довольно высокие значения коэффициента неоднородности для всех образцов (на уровне 2,2-2,6) свидетельствует о том, что полученные образцы представлены частицами широкого диапазона размеров (порошки полидисперсны), что характерно для соединений, получаемых химическими методами.

### ***Удельная поверхность***

Удельная поверхность образцов измерялась методом низкотемпературной адсорбции азота. Расчет проводился по методу БЭТ с помощью программного

обеспечения QuantaChrome™ NovaWin. Результаты анализа удельной поверхности приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Данные измерений удельной поверхности по методу БЭТ

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
11-1	9,7
11-2	10,3
12-1	17,0
12-2	11,7
12-3	7,9
12-4	7,5

По результатам исследования удельной поверхности образцов установлено, что использование НВУ-2 приводит к формированию несколько более развитой поверхности образцов – 12-17 м<sup>2</sup>/г, по сравнению с использованием НВУ-1 – 8-10 м<sup>2</sup>/г. Так же было установлено, что увеличение продолжительности синтеза закономерно приводит к уменьшению значения величины удельной поверхности образцов (что связано с ростом размеров частиц), на базе НВУ-2. Для образцов, полученных с использованием НВУ-1 этот фактор не оказывает значительного влияния (значение удельной поверхности образцов на уровне 10 м<sup>2</sup>/г).

#### **4.1.2 Стойкость к окислению на воздухе при повышенных температурах**

Окисление карбида бора проходит согласно наиболее термодинамически возможной реакции:



Полному окислению карбида бора соответствует увеличение массы образца на 250 %, то есть на 150 % мас. Стойкость карбида бора на воздухе (сравнительно высокая в реальных условиях) связана с появлением тонкой пленки из жидкого оксида бора на его зернах, которая препятствует доступу к ним кислорода. Поэтому полное окисление карбида бора происходит только при температурах

выше 1200°C, когда испарение оксида бора становится заметным. По данным, приведенным в работах [173-175] порошок карбида бора начинает окисляться при температуре 600°C, и не окисляется полностью даже при 1000°C.

Изучение стойкости порошков карбида бора к окислению при нагревании выполнялась на установке синхронного термического анализа. Небольшая навеска порошка карбида помещалась в тигель из корунда. Нагрев производился со скоростью 10 К/мин до температуры 1000°C, затем проба выдерживалась в течение двух часов при температуре 1000°C. Атмосфера состояла из смеси аргона и кислорода, взятых в соотношении 80:20. Данные результатов термического анализа приведены в таблице 4.4, графики кривых ТГ-ДСК образцов приведены в приложении Б (рисунки Б.4-Б.5). Типичная термограмма на примере образца 12-1 приведена на рисунке 4.5.

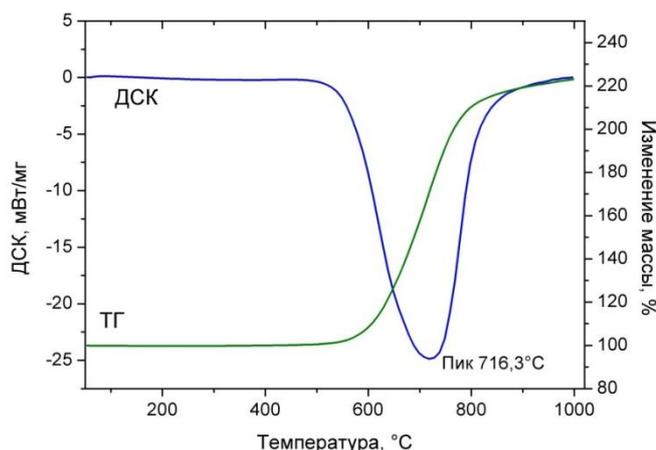


Рисунок 4.5 – Кривые ТГ и ДСК образца 12-1

Таблица 4.4 – Стойкость образцов В<sub>4</sub>С к окислению при высокой температуре

Обр.	Параметры синтеза	Температура начала окисления, °С	Доля окислившегося карбида
11-1	нагрев: 15 мин синтез: 15 мин НВУ-1	493	0,52
11-2	нагрев: 15 мин синтез: 40 мин НВУ-1	540	0,55
12-1	нагрев: 10 мин синтез: 15 мин НВУ-2	446	0,54
12-2	нагрев: 30 мин синтез: 30 мин НВУ-2	455	0,54
12-3	нагрев: 10 мин синтез: 30 мин НВУ-1	532	0,51
12-4	нагрев: 30 мин синтез: 15 мин НВУ-1	520	0,52

За начало окисления принята температура, при которой наблюдается прирост массы образца, связанный с появлением оксидной фазы.

В результате опыта наблюдался прирост массы образца, связанный с замещением углерода кислородом и образованием оксида бора ( $B_2O_3$ ). Образующаяся пленка оксида бора препятствует полному окислению образцов, поэтому доля окислившегося карбида достигает значения 0,52-0,54. Температура начала окисления порошков карбида бора варьируется в диапазоне 440-540°C. Наименьшая температура начала окисления соответствует образцам, полученным с использованием НВУ-2 (средний размер частиц и агрегатов не превышает 4,5 мкм).

Симметричность ДСК–пиков, а также отсутствие пиков, соответствующих экзотермическим процессам, сопровождающимся убылью массы, в диапазоне 600–700°C косвенно подтверждает отсутствие непрореагировавшего углеродного материала в образцах. Отсутствие эндотермических пиков при температуре 450°C свидетельствует об отсутствии или крайне незначительном содержании  $B_2O_3$  в исходном образце.

Сравнение полученных результатов изучения характеристик образцов карбида бора показало, что наиболее приемлемым сочетанием характеристик порошка и параметров синтеза обладает образец 12-1. Принято решение использовать методику получения этого образца за основу технологического процесса синтеза порошка карбида бора с использованием нановолокнистого углерода.

#### **4.2 Исследование характеристик и свойств, полученных образцов $Cr_3C_2$**

Полученные образцы карбида хрома были изучены при помощи различных методов анализа. Основной упор делался на изучение морфологии порошков и их стойкости в агрессивных средах.

##### ***Элементный анализ***

Элементный анализ образцов карбида хрома был выполнен рентгеноспектральным флуоресцентным методом. Расчетное значение

содержания хрома в карбиде хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  составляет 86,67 % мас. Из представленных результатов установлено, что все образцы представлены преимущественно хромом и углеродом и обладают относительно высокой чистотой. Данные анализа приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты элементного анализа образцов карбида хрома

Образец	Содержание элемента, % мас.		
	Cr	$\text{C}_{\text{общ}}$	Примеси*
22-9	85,82	13,55	1,61
21-2	85,79	13,61	1,56
21-4	85,87	13,52	1,58

\* Ni, Al, Fe, Ca, Ti, Si

#### 4.2.1 Характеристики образцов карбида хрома

Все порошки карбида хрома представляют собой порошки от светло-серого до темно-серого цвета.

##### *Размер кристаллитов*

Используя данные рентгенофазового анализа, были посчитаны средние размеры кристаллитов образцов (по уравнению Шеррера с учетом инструментального уширения). Для расчета среднего размера кристаллитов значения размеров кристаллитов по отдельным пикам суммировалось, а затем делилось на количество пиков, по которым производился расчет. Результаты расчетов приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Размеры кристаллитов образцов карбида хрома

Обр.	Методика приготовления шихты	Параметры синтеза	Средний размер кристаллитов, нм
22-9	НВУ-2 + $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Шихта дополнительно смешивалась в ШПМ (20g, 10 мин, отношение массы шихты к массе шаров 8:150)	1300°C 30 мин	27,5
21-2	НВУ-2 + $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Перемешивание в шаровой мельнице	1300°C 30 мин	26,9
21-4	НВУ-2 + $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Шихта перемешивалась в шаровой мельнице и дополнительно смешивалась в ШПМ (15g, 5 мин, отношение массы шихты к массе шаров 8:150)	1300°C 30 мин	27,0

Расчетные размеры кристаллитов всех образцов примерно одинаковы. Можно сделать вывод, что способ смешения компонентов шихты не оказывает значительного влияния на размеры кристаллитов получаемых частиц.

### ***Размер частиц***

Размер частиц определялся на основе данных гранулометрического метода анализа. В таблице 4.7 приведены данные гранулометрических исследований, графики распределения размеров частиц и агрегатов приведены на рисунке В.4 приложений.

Таблица 4.7 – Результаты гранулометрических исследований

Обр.	Средний размер частиц и агрегатов, мкм	d <sub>50</sub> , мкм	Стандартное отклонение
22-9	8,72	10,40	2,60
21-2	7,93	8,33	2,34
21-4	7,74	8,23	2,29

Из результатов определения размеров частиц и агломератов можно сделать вывод, что образец 22-9 показал наибольший размер частиц / агрегатов, несмотря на то, что размеры частиц (согласно данным РЭМ) значительно не отличаются от размеров частиц прочих образцов. Размеры частиц/агрегатов остальных образцов находятся на одном уровне (7,7–7,8 мкм). Можно заключить, что смешение исходной шихты в ШПМ при ускорении выше 15g способствует формированию достаточно крупных агрегатов из частиц карбида. Значение стандартного отклонения на уровне 2,3-2,6 свидетельствует о широком распределении частиц по размерам.

### ***Удельная поверхность***

Результаты измерения удельной поверхности приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – результаты измерения удельной поверхности образцов

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
22-9	1,5
21-2	4,4
21-4	2,2

По результатам изучения удельной поверхности образцов установлено, что независимо от условий получения образцов значения удельной поверхности не превышают  $4,5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Самое низкое значение удельной поверхности принадлежит образцу 22-9, размеры частиц которого наименьшие, но они сильнее агрегированы. Можно предположить, что влияние механической обработки в ШПМ при перемешивании шихты приводит к снижению значения удельной поверхности почти в два раза. Увеличение ускорения шаров ШПМ и продолжительность механической обработки при перемешивании шихты не оказывает значительного эффекта на величину удельной поверхности образцов, значения остаются на уровне  $2 \text{ м}^2/\text{г}$

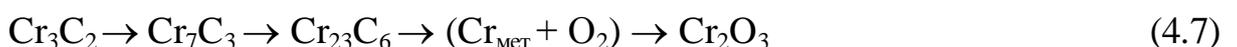
#### **4.2.2 Стойкость к окислению на воздухе при повышенных температурах**

Окисление карбида хрома проходит согласно суммарной реакции:



Полному окислению карбида хрома соответствует увеличение массы образца до 126,7 %. то есть на 26,7%. Окисление карбида хрома в виде порошка с размером частиц примерно 10 мкм начинается при температуре около  $700^\circ\text{C}$  [108, 177].

Карбид хрома обладает высокой стойкостью к окислению в широком интервале температур. Механизм процесса окисления карбида хрома на воздухе состоит из последовательного превращения карбида в фазы с более низким содержанием углерода и конечным превращением в оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (уравнение 4.7) [177].



Изучение стойкости порошков карбида хрома к окислению выполнялось при нагревании в среде воздуха. Данные результатов термического анализа

приведены в таблице 4.9. Кривые ТГ и ДСК приведены в приложении (см рисунок В.5 приложений). Типичная термограмма образцов приведена на рисунке 4.6.

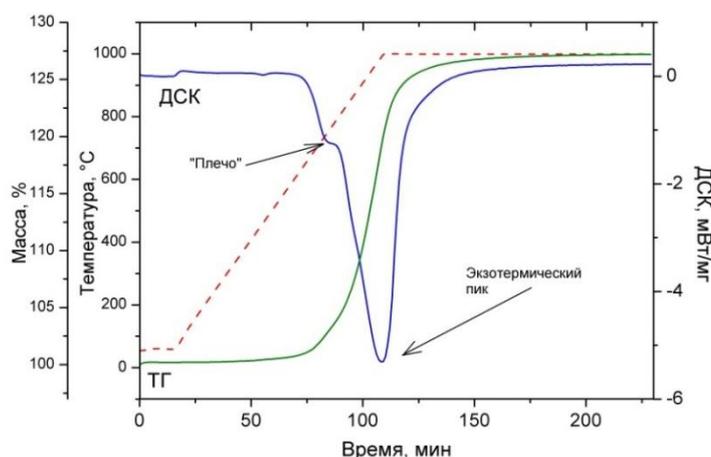


Рисунок 4.6– Кривые ТГ и ДСК образца 21-4

Температура начала окисления порошков карбида хрома варьируется в диапазоне 510-550°C. Для образца 21-2 был зафиксирован еще один экзотермический пик в диапазоне температур 500-700°C, а также убыль массы на ТГ-кривой. Это свидетельствует о наличии некоторого количества непрореагировавшего углерода в исследуемом образце. То есть, несмотря на то, что на дифрактограмме образца не было обнаружено рефлексов фазы С, в образце остался неизрасходованный НВУ.

Таблица 4.9 – Стойкость образцов карбида хрома к окислению при высокой температуре

Обр.	Методика приготовления шихты	Температура начала окисления, °С	Доля окислившегося карбида
22-9	НВУ-2 + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Шихта дополнительно смешивалась в ШПМ (20g, 10 мин, отношение массы шихты к массе шаров 8:150)	553	0,95
21-2	НВУ-2 + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Шихта перемешивалась в шаровой мельнице	508	1
21-4	НВУ-2 + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Шихта перемешивалась в шаровой мельнице и дополнительно смешивалась в ШПМ (15g, 5 мин, отношение массы шихты к массе шаров 8:150)	530	1

Полученные данные показывают, что рост температуры начала окисления порошков и температуры максимального тепловыделения соответствует увеличению размеров частиц. Использование ШПМ при смешении шихты приводит к увеличению температуры начала окисления на 22-45°C. Полное окисление порошка происходило в течение трех часов.

Согласно литературным данным, окисление порошка карбида хрома, с размерами частиц 7-10 мкм, начинается при температуре 630°C. Сравнивая полученные данные с результатами, описанными в литературе [178], можно заключить, что полученные карбиды хрома обладают несколько меньшей, но довольно высокой стойкостью к окислению на воздухе при повышенных температурах.

Значения «выхода» для реакции карботермического восстановления рассчитаны как отношение полученной убыли массы к теоретической, с учетом содержания примесей.

Таблица 4.10 – Расчетные значения «выхода» реакций карботермического восстановления оксида хрома НВУ

Обр.	Методика приготовления шихты	Выход, %
22-9	НВУ-2 + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Шихта дополнительно смешивалась в ШПМ (20g, 10 мин, отношение массы шихты к массе шаров 8:150)	99,8
21-2	НВУ-2 + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Шихта перемешивалась в шаровой мельнице	99,6
21-4	НВУ-2 + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Шихта перемешивалась в шаровой мельнице и дополнительно смешивалась в ШПМ (15g, 5 мин, отношение массы шихты к массе шаров 8:150)	99,7

Наиболее приемлемым сочетанием характеристик порошка карбида хрома обладает образец 22-9. По этой причине принято решение использовать методику получения данного порошка в качестве основы технологического процесса синтеза порошка карбида хрома с использованием нановолокнистого углерода.

#### **4.3 Исследование характеристик и свойств, полученных образцов CrB<sub>2</sub>**

Исследование свойств и характеристик выполнялось для преимущественно однофазных образцов, состава CrB<sub>2</sub> (образцы 31-3: НВУ-2 + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + В<sub>4</sub>С шихта перемешивалась в шаровой мельнице; 32-1: НВУ-2 + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + В<sub>4</sub>С смешение в

ШПМ (10g, 5 мин, 8:150); и 32-2: НВУ-2 + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + В<sub>4</sub>С смешение в ШПМ (20g, 10 мин, 8:150)).

### *Элементный анализ*

Результаты элементного анализа, выполненного методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), показали, что все три образца состоят преимущественно из хрома и бора, а содержание остальных элементов находится на следовом уровне. Таким образом, данные образцы представляют собой порошки дихорида хрома с незначительным содержанием примесей.

Таблица 4.11 – Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии

Образец	Содержание элемента, % мас		
	Cr	B	Примеси*
31-3 (НВУ-2 смешивание в шаровой мельнице)	67,37	30,98	2,21
32-1 (НВУ-2 смешивание в ШПМ 10g, 5 мин)	68,48	30,24	2,25
33-1 (сажа смешивание в шаровой мельнице)	66,25	30,75	2,32

\* Ni, Al, Fe, Ca, Ti, Si

По результатам атомно-эмиссионной спектроскопии можно заключить, что содержание примесей в образцах дихорида хрома не превышает 2,5%. Максимальное количество примесей тяжелых элементов зафиксировано для образца, синтезированного с использованием сажи, затем идет образец, полученный при перемешивании компонентов шихты в шаровой мельнице. Наиболее чистый образец получен при смешении реагентов в ШПМ. Можно предположить, что высокая чистота исходных компонентов шихты (в частности углеродного материала) в значительной мере влияет на чистоту получаемого продукта.

#### **4.3.1 Характеристики полученных образцов дихорида хрома**

Полученные образцы представляют собой микроразмерные порошки. Все порошки были однородного серого цвета, что косвенно подтверждает, что реакции прошли полно.

### ***Размер кристаллитов***

Используя данные рентгенофазового анализа по уравнению Шеррера, были рассчитаны средние размеры кристаллитов образцов. Размер кристаллитов рассчитывали по трем пикам в области  $2\theta = 20-50^\circ$ .

Таблица 4.12 – Расчетные размеры кристаллитов образцов дихорида хрома

Обр.	Методика приготовления шихты	Размер кристаллитов, нм
31-3	НВУ-2 + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + В <sub>4</sub> С. Шихта перемешивалась в шаровой мельнице	42,8
32-1	НВУ-2 + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + В <sub>4</sub> С. Смешение в ШПМ (10g, 5 мин, 8:150)	43,9
32-2	НВУ-2 + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + В <sub>4</sub> С. Смешение в ШПМ (20g, 10 мин, 8:150)	45,5

Расчетные результаты показывают, что способ смешения шихты не оказывает значительного влияния на размер кристаллитов образцов. Незначительное увеличение среднего размера кристаллитов можно связать с увеличением продолжительности механической обработки исходной шихты.

### ***Размеры частиц***

По снимкам растровой электронной микроскопии (рисунок 4.7) установлено, образец, синтезированный при 1700°C, представлен частицами неправильной формы с размерами 1–5 мкм. Некоторые частицы образуют агрегаты размерами 20–30 мкм. Увеличение температуры синтеза (до 1700°C) приводит к закономерному росту размеров частиц в среднем от 0,5–3 (образец 31-1) до 2-4 мкм (образец 31-2).

Данные растровой микроскопии также подтверждают, что при более низких температурах синтеза реакция проходит не полно. Так образец, полученный при 1300°C (31-1) помимо частиц боридов хрома содержит остатки непрореагировавших компонентов (выделено красным).

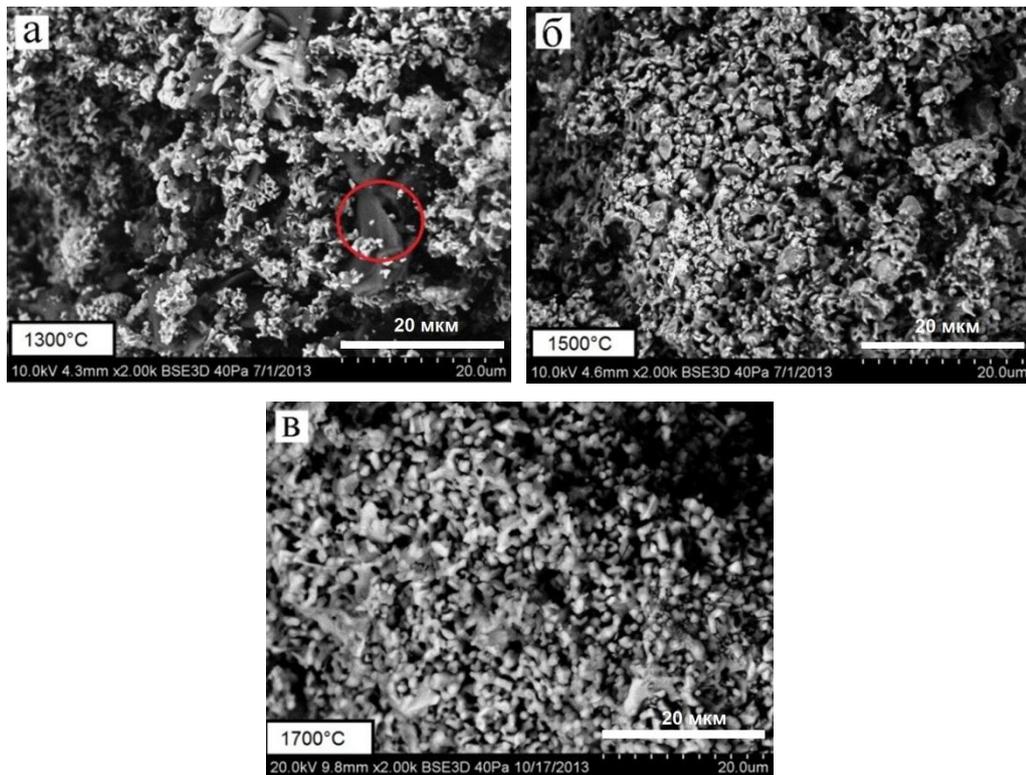


Рисунок 4.7 – Снимки РЭМ дихорида хрома:

а) образец 31-1 (1300°C); б) образец 31-2 (1500°C); в) образец 31-3 (1700°C)

По результатам экспериментов можно сделать вывод, что для получения однофазного порошка дихорида хрома с использованием НВУ, необходимо проводить процесс при температуре не ниже 1700°C.

Также было установлено (рисунок 4.8), что предварительное перемешивание компонентов шихты в ШПМ приводит к формированию значительно более крупных частиц дихорида хрома. Так образец 31-3, полученный простым перемешиванием в шаровой мельнице, представлен округлыми частицами размером не более 5 мкм, тогда как образцы, для получения которых шихту предварительно перемешивали в ШПМ, представлены частицами преимущественно угловатой неправильной формы с размерами, достигающими 10 мкм. При этом стоит отметить, что образец, который подвергли более продолжительной и более интенсивной обработке в ШПМ, обладает частицами более обтекаемой формы, без сколов и шероховатостей.

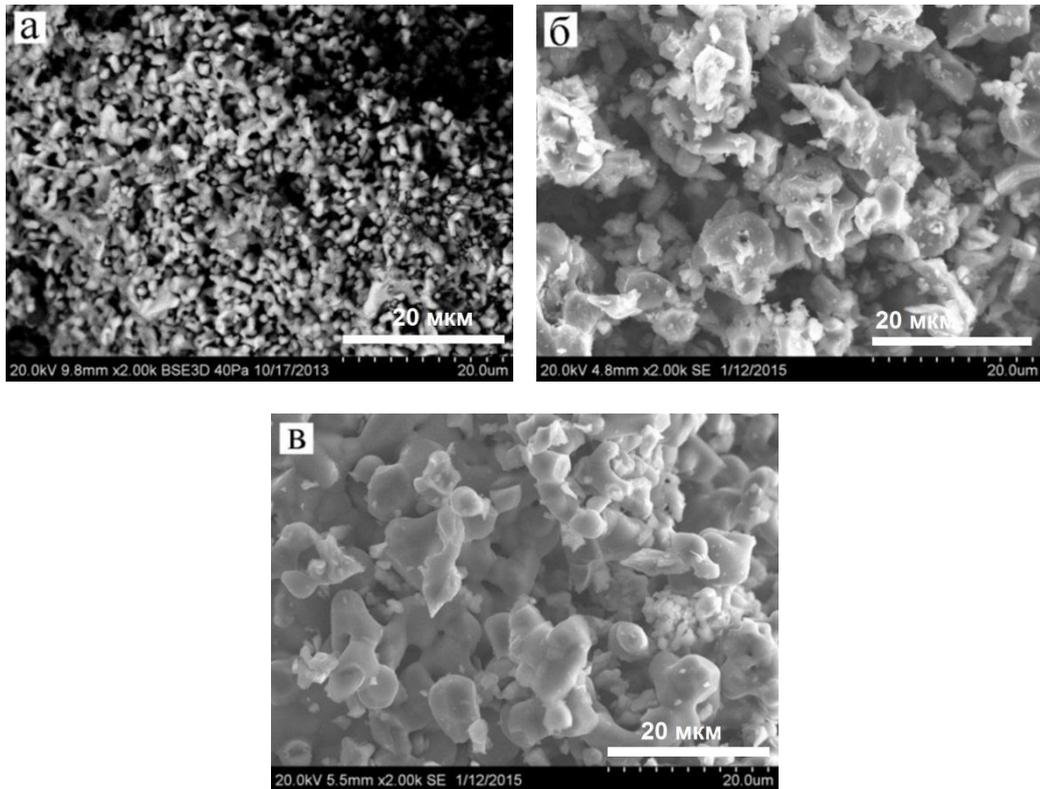


Рисунок 4.8 – Снимки РЭМ образцов диборида хрома:

а) образец 31-3 (смешивание в шаровой мельнице); б) образец 32-1 (смешивание в ШПМ 10g, 5 мин); в) образец 32-2 (смешивание в ШПМ 20g, 10 мин)

Для оценки средних размеров частиц порошков и средних размеров агрегатов были проведены гранулометрические исследования. Графики распределений размеров частиц и агрегатов образцов диборида хрома приведены на рисунке Г.3 приложений.

Таблица 4.13 – Результаты гранулометрических исследований

Образец	Средний размер частиц / агрегатов, мкм	$d_{50}$ , мкм	Стандартное отклонение, мкм
31-3	7,82	8,29	2,35
32-1	7,75	8,80	2,51
32-2	11,16	14,6	2,40

По результатам гранулометрических исследований установлено, что частицы / агрегаты наибольшего размера характерны для образца 32-2, полученного при более продолжительном и интенсивном смешивании шихты в ШПМ (20 g, 10 мин). Увеличение ускорения шаров мельницы и/или увеличение

продолжительности перемешивания приводит к формированию более крупных частиц и агрегатов диборида хрома. Значение стандартного отклонения соответствует порошкам с широким распределением частиц по размерам.

Таблица 4.14 – Данные измерений удельной поверхности по методу БЭТ

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
31-3	3,6
32-1	1,7
32-2	1,6

Результаты исследований удельной поверхности образцов показали, что использование ШПМ в процессе перемешивания шихты приводит к формированию менее развитой поверхности материала. Таки образом, эти данные подтверждают предыдущие результаты РЭМ и гранулометрии. Образцы, полученные с использованием ШПМ, формируют более плотные структуры из крупных частиц, что приводит к уменьшению значения удельной поверхности практически вдвое.

#### **4.3.2 Стойкость к окислению на воздухе при повышенных температурах**

Высокотемпературное окисление диборида хрома в кислороде показало, что он частично окисляется до температуры 1100°С [45] и лишь при 1200°С скорость процесса несколько увеличивается. Такое поведение объясняется образованием на поверхности частиц на начальной стадии окисления бората хрома (CrBO<sub>3</sub>), оксида бора (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и оксидов хрома (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), обладающих высокими защитными свойствами [45, 173].

Окисление диборида хрома происходит по суммарной реакции (4.8) [45].



В процессе окисления масса образца увеличивается до 197,3 %, то есть на 97,3 % [176]. Стойкость образцов порошков диборида хрома при нагревании на воздухе определялась методом синхронного термического анализа. Типичные

кривые ТГ и ДСК образцов приведены на рисунке 4.9. Графики кривых ТГ-ДСК образцов диборида хрома приведены на рисунке Г.4 приложений.

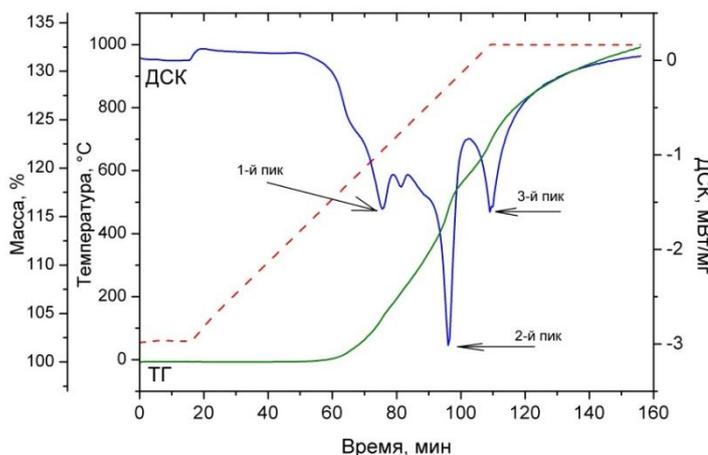


Рисунок 4.9– Кривые ТГ и ДСК образца 32-1

Таблица 4.15 – Стойкость образцов диборида хрома к окислению при высокой температуре

Обр.	Методика приготовления шихты	Начало окисления, °С	Доля окислившегося диборида
31-3	НВУ-2 + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + В <sub>4</sub> С. Шихта перемешивалась в шаровой мельнице.	444	0,44
32-1	НВУ-2 + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + В <sub>4</sub> С. Смешение в ШПМ (10g, 5 мин, 8:150)	432	0,38
32-2	НВУ-2 + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + В <sub>4</sub> С. Смешение в ШПМ (20g, 10 мин, 8:150)	430	0,39

Температура начала окисления, согласно данным термического анализа, составила 430-450°С. При температуре 1000°С образцы окислялись не полностью, так как прирост массы составил всего 43% при теоретическом значении 97,3%, что предположительно связано с защитным действием образующейся на поверхности частиц жидкой пленки оксида бора.

Наличие нескольких экзотермических пиков на ДСК-кривых образцов свидетельствуют о сложном, возможно, многостадийном процессе окисления диборида хрома с образованием промежуточных соединений (например, бората хрома). Отсутствие экзотермических эффектов, сопровождающихся убылью

массы при температурах  $\sim 500^\circ\text{C}$ , свидетельствует о практическом отсутствии в образцах примеси свободного углерода.

Температуры начала окисления всех трех образцов близки, однако динамика их окисления несколько отличается. Так для образца, полученного при перемешивании в шаровой мельнице компонентов шихты, на начальном этапе наблюдается один широкий экзотермический пик в диапазоне температур  $550\text{--}850^\circ\text{C}$ , а для образцов, синтезированных из шихты смешанной в ШПМ, примерно в этом же диапазоне характерны лишь два малоинтенсивных экзотермических пика. Такие отличия, вероятно, можно связать с отличиями в структуре самих образцов.

Установлено, что образец, для синтеза которого шихту перемешивали в шаровой мельнице (31-3), показал, несколько более высокую температуру начала окисления. Более сильное окисление образца 31-3 связано с развитой, по сравнению с двумя другими образцами поверхностью. Кроме того, установлено, что варьирование параметров перемешивания в ШПМ исходной шихты не оказало значимого влияния на свойства образцов. Так кривые ТГ и ДСК образцов 32-1 и 32-2 практически идентичны.

Значения «выхода» для реакции карбидоборного восстановления рассчитаны как отношение полученной убыли массы к теоретической, с учетом содержания примесей.

Таблица 4.16 – Расчетные значения «выхода» реакций реакции карбидоборного восстановления

Образец	Методика приготовления шихты	Выход, %
31-3	НВУ-2 + $\text{Cr}_2\text{O}_3$ + $\text{B}_4\text{C}$ . Шихта перемешивалась в шаровой мельнице	99,6
32-1	НВУ-2 + $\text{Cr}_2\text{O}_3$ + $\text{B}_4\text{C}$ . Смешение в ШПМ (10g, 5 мин, 8:150)	99,9
32-2	НВУ-2 + $\text{Cr}_2\text{O}_3$ + $\text{B}_4\text{C}$ . Смешение в ШПМ (20g, 10 мин, 8:150)	99,4

Сравнение характеристик и параметров синтеза образцов диборида хрома выявили, что наилучшими показателями обладает образец, полученный из НВУ с удельной поверхностью  $160\text{ м}^2/\text{г}$ , с оксидом хрома и карбидом бора, смешанных в шаровой мельнице (образец 31-3). Методика приготовления шихты и параметры

синтеза данного образца были приняты за основу технологического процесса синтеза порошка диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода.

#### **4.4 Изучение микроструктуры и свойств керамики на основе микроразмерных порошков карбидов бора и хрома**

Карбид бора характеризуется высокой твердостью (микротвердость ~ 50 ГПа) [2, 4], поэтому керамика на его основе обладает значительной износостойкостью. Широкое использование изделий из карбида бора ограничивается сложностью изготовления объемных изделий с высокой плотностью. Сложность получения керамики на основе карбида бора объясняется сильными ковалентными связями В-С в самом соединении, низкого значения пластичности, плохой самодиффузии, малой избыточной энергией на поверхности зерен. По этой причине без приложения высоких температур (1500-2300°С) и/или давлений максимальная плотность, достигаемая образцом керамики, будет около 80% от теоретической плотности монолитного карбида бора.

Для получения керамики из карбида бора или из композиционных материалов на его основе используются традиционные методы горячего прессования (осевое или изостатическое прессование) и реакционного спекания. Ключевым недостатком горячего прессования является невозможность создания изделий сложной формы. Известно, что методом горячего прессования керамики  $B_4C-TiB_2$  можно получить образцы со значением плотности 98,2% от теоретической плотности и твердостью 25,9 ГПа (добавка  $TiB_2$  – 19 % мас, температура 2000-2100°С) [179].

Спекание предварительно спрессованных заготовок не позволяет получать высокоплотную керамику; оно применяется для изготовления изделий сложной формы и крупногабаритных изделий.

В последние годы более распространенным методом спекания плотных изделий из карбида бора становится метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) [179, 138]. Следует отметить, что в аппаратурном оформлении этот метод сложнее традиционных. Достоинствами данного метода можно

считать возможность получать крупногабаритные изделия или изделия сложной формы, простоту операций, высокие скорости нагрева, относительно низкие температуры спекания (1600-1800°C) и малые времена спекания (несколько минут). Известно, что данным методом возможно достичь уплотнения порядка 99,2% от теоретической плотности (T – 1760°C, 40 МПа, 5 мин) [179].

Изделия сложной формы обычно получают методом реакционного спекания. Главным недостатком данного метода можно считать необходимость применять высокие температуры (порядка 2000-2300°C). Тем не менее получить плотные изделия из чистого карбида бора таким методом невозможно, максимальная плотность такой керамики составляет 90% от теоретической [179]. По этой причине в керамику на основе карбида бора вводят различные спекающие добавки. В качестве спекающих добавок применяют С [180], силикокальций [181] сплав Al-Si [182], оксиды РЗЭ [183], карбиды (SiC, TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> [184]), AlF<sub>3</sub>, Al, Fe и т.д. Такие добавки улучшают свойства готовой керамики за счет образования промежуточных соединений, находящихся преимущественно жидкой фазе при температуре спекания, тем самым увеличивая плотность керамики до практически максимальных значений.

Процесс получения керамики из карбида бора без спекающих добавок изучен в [138, 180].

В работе [180] спекание проводилось в дилатометре. Используемый карбид бора имел частицы преимущественно  $\leq 2,99$  мкм (содержание примесей 2,22 % мас). образцы предварительно прессовали при давлении 200 МПа. Процесс спекания осуществлялся в среде гелия при температуре 1870-2100°C. В экспериментах была достигнута плотность 92,76 % от теоретической.

В работе [138] спекание осуществлялось методом ЭИПС. При добавке к порошку с размером частиц 3-5 мкм 10 % мас. субмикронного порошка при температуре 1950°C, давлении 90 МПа и времени 10 минут получены изделия с плотностью 98,3%.

Наиболее широко применяемой добавкой, согласно литературным данным, является диборид титана. В изделия из карбида бора его вводят в количестве от

нескольких процентов до нескольких десятков процентов. Также в качестве упрочняющей добавки применяют карбид титана, который в процессе спекания переходит в диборид титана. Аналогично применяют карбид хрома, который в процессе спекания при контакте с карбидом бора образует диборид хрома. Также известно, что хром из карбида хрома может диффундировать в зерна  $B_4C$  и усиливать прочность готовой керамики. Известно, что использование карбида хрома позволяет получать образцы керамики с прочностью на изгиб 440 МПа (25-30 % мас  $Cr_3C_2$ ) и плотностью 95% от теоретической плотности (25 % мас.  $Cr_3C_2$ ,  $T = 2070^\circ C$ ) [184].

В [184] использовались карбид бора со средним размером частиц 374 нм и карбид хрома  $Cr_3C_2$  с размером частиц 1,0-1,5 мкм. Реакционное спекание осуществлялось при температурах,  $^\circ C$ : 2030-2150 в течение одного часа в среде аргона. Плотность спеченных изделий увеличивалась с ростом содержания карбида хрома и повышением температуры спекания. При температуре  $2150^\circ C$  и содержании карбида хрома в смеси 25 % мас плотность образца достигает 95% от теоретической. Оптимальной температурой спекания следует в данном случае считать  $2070^\circ C$  (при дальнейшем ее повышении происходит значительный рост зерен).

Углерод используют в виде спекающей добавки в виде фенольных смол, полисахаридов, сажи и углеродных нанотрубок. Добавка углерода способствует устранению пленки оксида бора с поверхности частиц карбида бора, что позволяет снижать температуру начала спекания и получать высокоплотные изделия. Также углерод образуется при взаимодействии карбида бора с карбидами металлов. В [180] показано, что добавление к карбиду бора источника углерода в виде фенольной смолы приводит к увеличению плотности до 98,65 % от теоретической. Использование металлов таких как алюминий и железо также оказывает упрочняющий эффект на керамику из карбида бора, однако одновременно вызывает значительный рост зерен, что ухудшает трещиностойкость таких образцов.

В работе [181] использовался карбид бора со средним размером частиц менее 2 мкм и чистотой 98 % мас. Образцы изготовлялись горячим прессованием при температурах 1950-2100°C в течение 5-10 минут при давлении 30 МПа. Лучшие результаты (плотность, близкая к теоретической) были достигнуты при добавлении к карбиду бора 10 % мас. силикокальция.

В [182] использовался карбид бора со средним размером частиц менее 1,5 мкм и чистотой 96 % мас. Заготовки формовались холодным изостатическим прессованием при давлении 200 МПа. Спекание осуществлялось при температурах 2050-2250°C в течение одного часа в среде аргона. Лучшие результаты (плотность, близкая к теоретической) были достигнуты при добавлении к карбиду бора 5-7 % мас. сплава с молярным отношением Al:Si = 9:1.

В [183] использовался карбид бора со средним размером частиц 1,6 мкм и содержанием кислорода 1,7 % мас. Добавками служили оксиды: Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и фенольная смола. Заготовки формовались холодным изостатическим прессованием при давлении 120 МПа. Спекание осуществлялось при температурах 1960-2160 °C в течение двух часов в среде аргона. Лучшие результаты (плотность, составляющая 90-96 % теоретической) были достигнуты при добавлении к карбиду бора 4 % мас. любого из оксидов и 18 % мас. фенольной смолы.

Анализ литературных данных показывает, что для получения высокоплотной керамики в основном применяют высокодисперсные (микроразмерные и наноразмерные) порошки карбида бора с неоднородным фракционным составом.

В данной работе исследован процесс спекания микроразмерного порошка карбида бора со средним размером частиц ~ 2 мкм [146] с применением в качестве спекающей добавки микроразмерного порошка карбида хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> со средним размером частиц ~ 4 мкм [154]. Карбид бора и карбид хрома синтезированы с использованием нановолокнистого углерода (НВУ), получаемого на кафедре химии и химической технологии НГТУ. Они характеризуются широким распределением частиц по размерам (для карбида бора

величина «стандартного отклонения» составляет 2,23-2,79, а для карбида хрома – 2,29-2,60), что должно будет положительно сказываться на получении высокоплотной керамики.

Эксперименты по спеканию проводились на установке горячего прессования конструкции Института Автоматики и Электростроения (ИАиЭ) СО РАН. Установка позволяет вести горячее прессование образцов при максимальном давлении до 35 МПа и температуре до 1950°C. Спеканию подвергались чистый карбид бора и карбид бора с добавлением 6 % мас (ок. 2% об.) карбида хрома.

Спекание осуществлялось в среде инертного газа – аргона при давлении прессования ~ 35 МПа и температурах 1800-2000°C. Температурный интервал температур спекания выбран с учетом, что чистый карбид бора претерпевает твердофазное спекание, а карбид хрома в данном диапазоне температур будет плавиться и обеспечивать жидкофазное спекание.

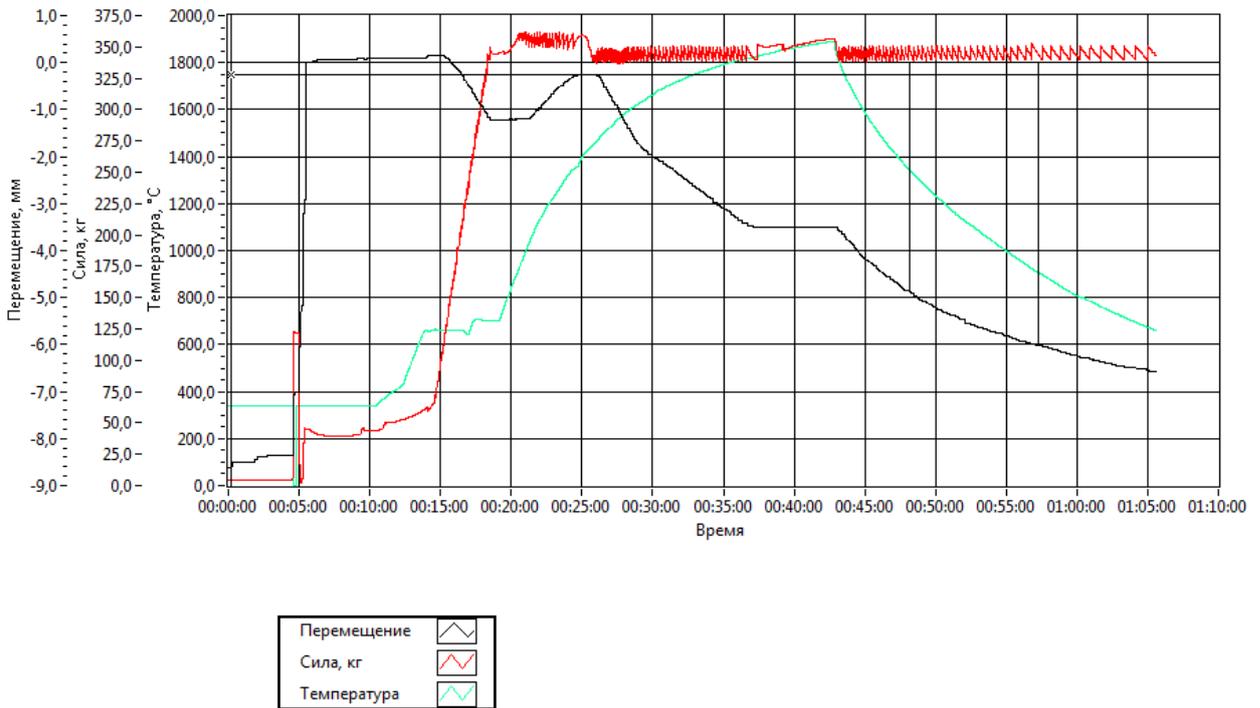


Рисунок 4.10 – Условия спекания образца керамики из карбида бора

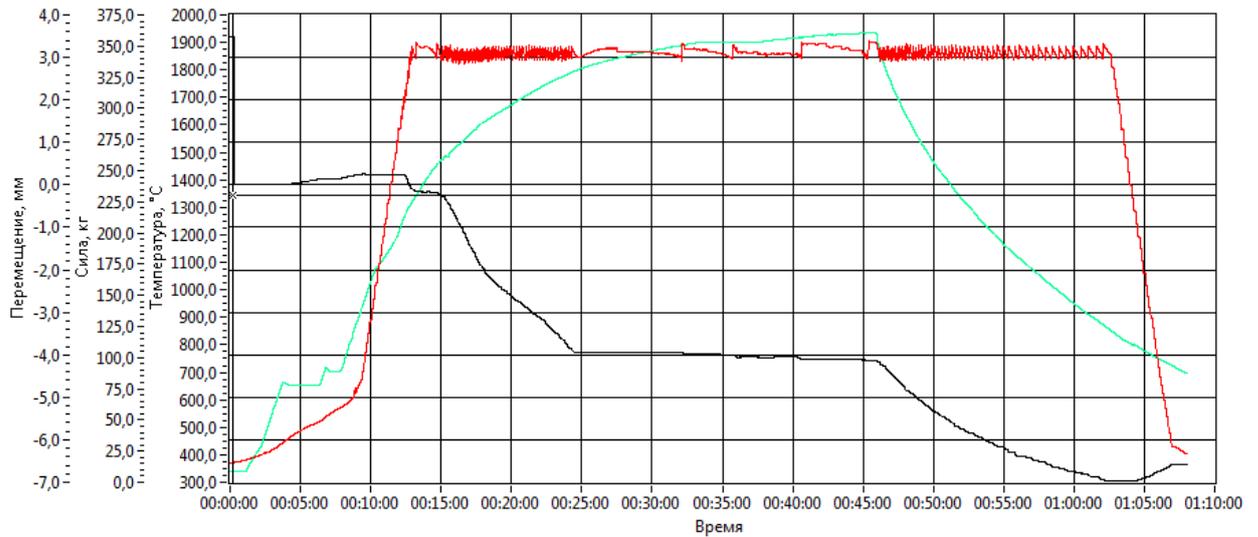


Рисунок 4.11 – Условия спекания образца керамики из карбида бора с добавлением 6 % мас карбида хрома

Исследования структуры поверхности скола образцов керамики проводили методами растровой электронной микроскопии. На рисунке 4.12 – снимке скола образца керамики из чистого карбида бора видно, что на поверхности отсутствуют поры, поверхность однородная. При спекании частицы укрупняются, их контакт становится более тесным, о чем свидетельствует однородность поверхности с практически неразличимыми межзеренными границами.

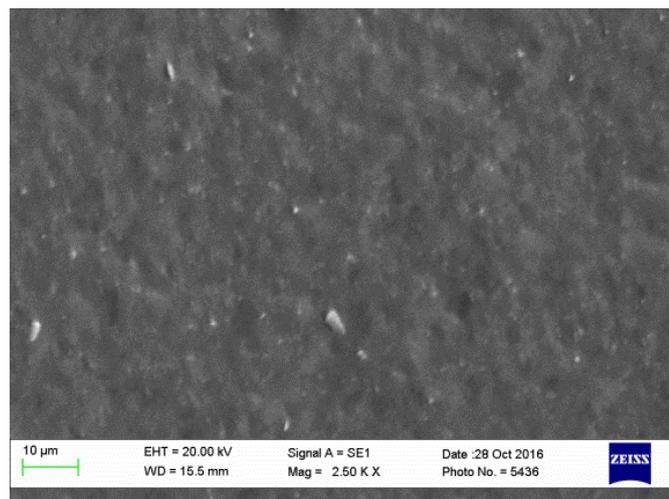


Рисунок 4.12 – Снимок РЭМ скола керамики из карбида бора

На снимке скола керамики (рисунок 4.13), полученной с использованием в качестве спекающей добавки карбида хрома видны остаточные редкие закрытые поры. Межзеренные границы практически неразличимы, что указывает на высокие механические свойства полученной керамики.

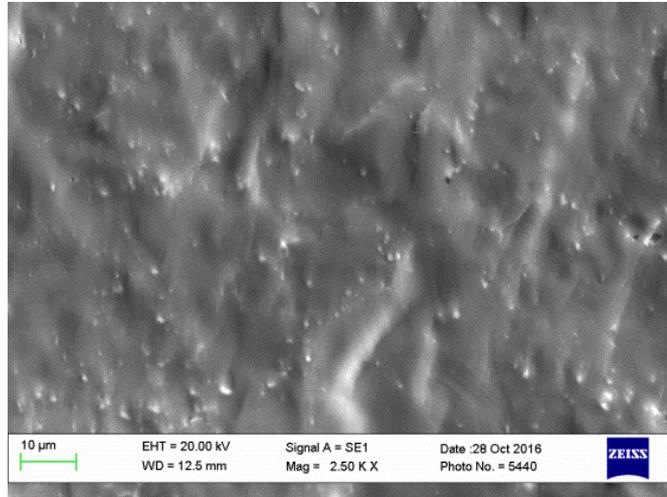


Рисунок 4.13 – Снимок РЭМ скола керамики из карбида бора с добавлением 6 % мас.  $\text{Cr}_3\text{C}_2$

Из полученных данных можно заключить, что для спеченных образцов керамики на основе карбида бора характерен тесный контакт зерен и практическое отсутствие остаточных закрытых пор.

Качественный элементный анализ образцов керамики показал равномерное распределение элементов (углерода, бора и хрома, для образца с использованием карбида хрома в качестве спекающей добавки), что свидетельствует об однородности структуры керамики в образцах.

При спекании карбида бора относительная плотность полученного образца составила 95 % от теоретической. Добавление карбида хрома способствовало увеличению относительной плотности до 96 % от теоретической плотности соответственно.

Измерение микротвердости по методу Виккерса (Измерение осуществляли на полуавтоматическом микротвердомере 402MVD (Wolpert Group) при нагрузке 500 гр. Для определения среднего значения на один образец наносили не менее 5 отпечатков. Исследования, проведенные в соответствии с ГОСТ 2999-75),

показали, что твердость образцов велика. Значение микротвердости для образца из карбида бора соответствует  $41 \pm 3,2$  ГПа, для образца  $B_4C + 6\% \text{ мас } Cr_3C_2 - 46 \pm 2,8$  ГПа. Таким образом, добавка карбида хрома значительно увеличивает микротвердость керамики, вероятно за счет образования жидкой фазы в процессе спекания. Полученные значения близки к литературным данным, приведенным для малопористых горячепрессованных образцов керамики из карбида бора.

Стоит отметить, что существенное уплотнение карбида бора при спекании начинается при температурах выше  $2000^\circ\text{C}$ , в то время как используемая в экспериментах установка позволяет производить нагрев лишь до температуры  $1950^\circ\text{C}$ . Тем не менее использование полидисперсного микроразмерного порошка карбида бора позволяет получить высокоплотную керамику со значительной микротвердостью при пониженных параметрах процесса.

### **Выводы по главе**

1. Поскольку реакция синтеза карбида бора идет преимущественно за счет диффузии бора в углерод, размер частиц карбида бора определяется в большей степени размерами частиц исходного нановолокнистого углерода. Средний размер агрегатов зависит от скорости нагрева шихты до 1800°C, с ростом скорости нагрева размеры агрегатов уменьшаются. Полученные образцы карбида бора содержат примеси на уровне 1,5% мас.

2. Температура начала окисления карбида бора зависит от средних размеров частиц/агрегатов, и, соответственно, от значений удельной поверхности нановолокнистого углерода. Так, образцы, полученные с применением нановолокнистого углерода с более низкой удельной поверхностью (большим размером частиц) показали более высокие (примерно на 60-80°C выше) температуры начала окисления.

3. Формирование частиц карбида хрома происходит на основе частиц оксида хрома, поэтому использование шаровой планетарной мельницы для перемешивания компонентов шихты, за счет лучшей гомогенизации, приводит к формированию несколько меньших по размеру частиц  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , но к более сильной их агрегации, и как следствие приводит к уменьшению удельной поверхности образца примерно в два раза. Уменьшение удельной поверхности и формирование более упорядоченной структуры приводит к увеличению температуры начала окисления порошка на воздухе при повышенных температурах (510-550°C). Стойкость образцов карбида хрома, синтезированных с использованием нановолокнистого углерода сопоставима со стойкостью порошков с размером частиц 10-50 мкм.

4. Размер частиц диборида хрома, синтезированного с использованием нановолокнистого углерода, зависит от способа смешивания компонентов шихты. Предварительное перемешивание шихты в шаровой планетарной мельнице приводит к агрегации частиц реагентов, и, как следствие, к ухудшению гомогенизации. Происходит формирование значительно более крупных частиц осколочной формы и увеличение средних размеров агрегатов (до 11 мкм) и

уменьшение удельной поверхности (от 3,6 до 1,6 м<sup>2</sup>/г), стойкость к окислению при повышенных температурах остается на уровне 430°С.

5. Использование синтезированных микрокристаллических полидисперсных порошков карбида бора и карбида хрома позволяет снижать параметры горячего прессования (снижение температуры на 150-200°С, давление до 35 МПа) при получении высокоплотной прочной керамики (плотность на уровне 96% от теоретической, микротвердость 41-46 ГПа).

## ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА МИКРОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ $B_4C$ , $Cr_3C_2$ , $CrB_2$

### 5.1 Технико-экономическое обоснование процессов синтеза микроразмерных порошков $B_4C$ , $Cr_3C_2$ , $CrB_2$

Все приведенные ниже расчеты выполнены на основе методик, приведенных в [185, 186], применительно к сотрудникам с 5-дневной рабочей неделей. Материальные расчеты выполнены в граммах с точностью до 4-го знака после запятой. В экономических расчетах массы брались в килограммах с точностью до 3-го знака после запятой.

#### Расчет себестоимости и цены карбида бора

В ходе процесса получения порошка карбида бора расходуются:

- бор и углерод как исходные реагенты;
- аргон (в качестве инертного газа – для предотвращения образования нитрида бора);
- вода для охлаждения узлов печи;
- электроэнергия.

Цены на расходующие материалы приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Цены на расходующие материалы

Материал	Цена (с НДС)	Источник
Бор аморфный	25000	Компания поставщик Юмэкс [187]
Углеродный материал	300 руб/кг	Опытные данные кафедры ХХТ (ТПА)
Аргон*	0,42 руб/л	ОАО «Сибтехгаз» им. Кима Ф.И. [188]
Вода	25,11 руб/м <sup>3</sup>	МУП г. Новосибирска Горводоканал [189]
Электроэнергия	2,18 руб/кВт·ч	ОАО «Новосибирскэнергосбыт» [190]

Цена аргона определяется исходя из того, что в баллоне аргона (ВЧ) стоимостью 2500 рублей содержится примерно 6 м<sup>3</sup> газа.

Синтез карбида бора осуществляется следующим образом. Шихта из аморфного бора и измельченного НВУ готовится в массовом соотношении бор : углерод = 4:1. Далее шихта засыпается в тигель из стеклоуглерода. Внутренний

диаметр тигля 15 мм, высота внутреннего пространства 60 мм. Тогда его объем равен  $10,603 \text{ см}^3$ . Плотность шихты определяется исходя из того, что в ней содержится  $\sim 78,6\%$  аморфного бора плотностью  $1730 \text{ кг/м}^3$  [см гл.2] и  $\sim 21,4\%$  углерода плотностью  $2270 \text{ кг/м}^3$  [59]. При плотности шихты  $1,8 \text{ г/см}^3$  (шихта в тигле уплотняется) ее масса составляет 19,0852 граммов (в том числе бора 15,2682 граммов и НВУ 3,8170 грамма). Предполагается, что потерь при синтезе не происходит, т.е. масса полученного карбида бора равна массе шихты.

Один цикл синтеза состоит из следующих операций:

- загрузка шихты в тигель – 5 мин,
- продувка тигля Ar – 10 мин,
- нагрев печи до заданной температуры – 10 мин;
- синтез – 15 мин;
- охлаждение печи – 45 мин.
- выгрузка шихты – 5 мин

Итого, время полного цикла составляет 90 минут. При 8-часовом рабочем дне будет ежедневно проводиться 5 циклов синтеза. Аргон с расходом 1,5 л/мин подается в печь постоянно. Также постоянно с расходом 2 л/мин подается вода для охлаждения печи. Электроэнергия к печи подводится только во время нагрева и синтеза. Мощность установки 7 кВт.

Расчет материальных затрат при синтезе карбида бора в течение месяца (22 рабочих дня) приведен в табл. 5.2.

Таблица 5.2 – Расчет материальных затрат при синтезе карбида бора

Материал	Единица измерения	Количество	Цена за единицу, руб	Сумма, руб
Бор аморфный	кг	1,65	25000,00	41238,10
Нановолокнистый углерод	кг	0,45	300,00	134,96
Аргон	л	14850	0,42	6237,00
Вода	$\text{м}^3$	19,8	25,11	497,18
Электроэнергия	кВт·час	321	2,18	699,42
ИТОГО				48806,65

Таким образом, затраты на сырье и материалы при получении  $1,65 + 0,45 = 2,1$  кг карбида бора составляют 48107,24 рубля, а затраты на электроэнергию 699,42 рубля.

Фонд оплаты труда рассчитывается исходя из следующих данных. Индукционную печь обслуживает один человек на инженерной должности. Принимаем оклад инженера 10000 рублей; с районным коэффициентом 1,2 он составит 12000 рублей. Отчисления с ФОТ составляют 30,2 % от заработной платы; и равен:  $12000 \cdot 0,302 = 3624,00$  рубля.

Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования, а также накладные расходы в предварительном определении калькуляции себестоимости обычно не учитываются. Однако для получения более достоверных данных принимаем, что они составляют по 2 % от затрат на заработную плату (такой подход рекомендуется, например, для оценочного определения стоимости сварочных работ [191]), т.е. по:  $12000 \cdot 0,02 = 240$  рублей.

Калькуляция себестоимости изготовления и цена карбида бора приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3 – Калькуляция себестоимости и цена карбида бора при синтезе в индукционной печи.

№ п/п	Статьи затрат	Цена, руб
1	Сырье и материалы (бор, НВУ, аргон, вода)	48107,24
2	Электричество	699,42
3	Заработная плата	12000,00
4	Отчисления с ФОТ (30,2 % от заработной платы)	3624,00
5	Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	240,00
6	Накладные расходы	240,00
7	Себестоимость 2,1 кг карбида бора	64911,00
8	Себестоимость 1 кг карбида бора	30919,00
9	Рентабельность (10 % от себестоимости)	3092,00
10	Цена 1 кг карбида бора	34011,00
11	Цена 1 кг карбида бора с НДС (18%)	40133,00

### Расчет себестоимости и цены карбида хрома

В ходе процесса получения порошка карбида хрома расходуются:

- оксид хрома и углерод как исходные реагенты;
- аргон;
- вода для охлаждения узлов печи;
- электроэнергия.

Синтез карбида хрома осуществляется следующим образом. Шихта, приготовленная вышеописанным способом, засыпается в тигель из стеклоуглерода. Внутренний диаметр тигля 15 мм, высота внутреннего пространства 60 мм. Тогда объем тигля равен  $10,603 \text{ см}^3$ . Плотность шихты определяется исходя из того, что в ней содержится  $\sim 74,5\%$  оксида хрома плотностью  $5210 \text{ кг/м}^3$  [69] и  $\sim 25,5\%$  углерода плотностью  $2270 \text{ кг/м}^3$  [59]. Поскольку шихта не уплотняется, принимается, что реальная масса ее в тигле на 30% меньше. При плотности шихты  $4,46 \text{ г/см}^3$  масса навески составляет 47,2894 граммов, с поправочным коэффициентом 0,7 (70% объема тигля) 33,1026 грамма (в том числе оксида хрома 24,6647 граммов и НВУ 8,4379 граммов). Предполагается, что убыль массы при синтезе равна расчетной, т.е. масса полученного карбида хрома:  $(33,1026 \cdot 360)/612 = 19,4721$  граммов. Один цикл синтеза состоит из следующих операций:

- загрузка шихты в тигель – 5 мин,
- продувка Ar – 10 мин,
- нагрев печи до заданной температуры – 5 мин,
- синтез – 30 мин,
- охлаждение печи – 30 мин,
- выгрузка шихты – 5 мин,

Итого, время цикла составляет 85 минут. При 8-часовом рабочем дне будет ежедневно проводиться 5 циклов синтеза. Аргон с расходом 1,5 л/мин подается в печь постоянно. Также постоянно с расходом 2 л/мин подается вода для охлаждения печи. Расчет материальных затрат при синтезе карбида хрома в течение месяца (22 рабочих дня) приведен в табл. 5.4.

Таблица 5.4 – Расчет материальных затрат при синтезе карбида хрома

Материал	Единица измерения	Количество	Цена, руб	Сумма, руб
Оксид хрома	кг	2,713	650,0	1763,52
Нановолокнистый углерод	кг	0,928	300,00	278,45
Аргон	л	14025	0,42	5890,50
Вода	м <sup>3</sup>	18,7	25,11	469,56
Электроэнергия	кВт·час	449,167	2,18	979,18
ИТОГО				9381,21

Таким образом, затраты на сырье и материалы при получении 2,142 кг карбида хрома (с учетом потери массы в ходе синтеза) составляют 8402,03 рублей, а затраты на электроэнергию 979,18 рублей.

Фонд оплаты труда (исходя из того, что индукционную печь обслуживает один человек на инженерной должности), а также расходы на содержание и эксплуатацию оборудования и накладные расходы рассчитываются таким же образом (см. выше). Калькуляция себестоимости изготовления и цена карбида хрома приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5 – Калькуляция себестоимости и цена карбида хрома при синтезе в индукционной печи

№ п/п	Статьи затрат	Цена, руб
1	Сырье и материалы (оксид хрома, НВУ, аргон, вода)	8402,03
2	Электроэнергия	979,18
3	Заработная плата	12000,00
4	Отчисления с ФОТ (30,2 % от заработной платы)	3624,00
5	Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	240,00
6	Накладные расходы	240,00
7	Себестоимость 2,142 кг карбида хрома	25485,21
8	Себестоимость 1 кг карбида хрома	11898,24
9	Рентабельность (10 % от себестоимости)	1189,82
10	Цена 1 кг карбида хрома	13088,07
11	Цена 1 кг карбида хрома с НДС (18%)	15443,92

### Расчет себестоимости и цены диборида хрома

В ходе процесса получения порошка диборида хрома расходуются:

- оксид хрома, углерод и карбид бора как исходные реагенты;
- аргон;
- вода для охлаждения узлов печи;
- электроэнергия.

Синтез диборида хрома осуществляется следующим образом. Шихта из оксида хрома, карбида бора и измельченного НВУ готовится в массовом соотношении оксид хрома : карбид бора : углерод = 152:56:24 (по стехиометрии на  $\text{CrB}_2$ ). Далее шихта засыпается в тигель из стеклоуглерода. Объем тигля составляет 10,603 см<sup>3</sup>.

Плотность шихты определяется исходя из того, что в ней содержится ~65,5% оксида хрома плотностью 5210 кг/м<sup>3</sup> [69], ~24% карбида бора плотностью 2520 кг/м<sup>3</sup> [2] и ~10,5% углерода плотностью 2270 кг/м<sup>3</sup> [59]. При плотности шихты 4,26 г/см<sup>3</sup> масса ее 45,1688 граммов. Поскольку шихта не уплотняется, принимается, что реальная масса ее в тигле на 30% меньше, т.е. 31,6181 грамм (в том числе оксида хрома 20,7153 граммов, карбида бора 7,6320 граммов и НВУ 3,2708 грамма). Предполагается, что убыль массы при синтезе равна расчетной, т.е. масса полученного диборида хрома:  $(31,6181 \cdot 148) / 232 = 20,1702$  граммов. Один цикл синтеза состоит из следующих операций:

- загрузка шихты в тигель – 5 мин,
- продувка Ar – 10 мин,
- нагрев печи до заданной температуры – 15 мин,
- синтез – 30 мин
- охлаждение печи – 30 мин.
- выгрузка шихты – 5 мин,

Итого, время цикла составляет 95 минут. При 8-часовом рабочем дне будет ежедневно проводиться 5 циклов синтеза. Аргон с расходом 1,5 л/мин подается в печь постоянно. Также постоянно с расходом 2 л/мин подается вода для

охлаждения печи. Расчет материальных затрат при синтезе диборида хрома в течение месяца (22 рабочих дня) приведен в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Расчет материальных затрат при синтезе диборида хрома

Материал	Единица измерения	Количество	Цена, руб	Сумма, руб
Оксид хрома	кг	2,279	650,00	1481,15
Карбид бора	кг	0,84	40133,00	33692,31
Нановолокнистый углерод	кг	0,36	300,00	107,94
Аргон	л	7425	0,42	3118,50
Вода	м <sup>3</sup>	21,120	25,11	248,59
Электроэнергия	кВт·час	577,5	2,18	1258,95
ИТОГО				39907,43

Таким образом, затраты на сырье и материалы при получении 2,219 кг диборида хрома (с учетом потери массы в ходе синтеза) составляют 38648,48 рубля, а затраты на электроэнергию 1258,95 рублей.

Фонд оплаты труда (исходя из того, что индукционную печь обслуживает один человек на инженерной должности), а также расходы на содержание и эксплуатацию оборудования и накладные расходы рассчитываются таким же образом (см. выше). Калькуляция себестоимости изготовления и цена диборида хрома приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Калькуляция себестоимости и цена диборида хрома при синтезе в индукционной печи

№ п/п	Статьи затрат	Цена, руб
1	Сырье и материалы (оксид хрома, карбид бора, НВУ, аргон, вода)	38648,481
2	Электроэнергия	1258,95
3	Заработная плата	12000,00
4	Отчисления с ФОТ (30,2 % от заработной платы)	3624,00
5	Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	240,00
6	Накладные расходы	240,00
7	Себестоимость 2,219 кг диборида хрома	56011,43
8	Себестоимость 1 кг диборида хрома	25244,91
9	Рентабельность (10 % от себестоимости)	2524,49

## Продолжение таблицы 5.7

№ п/п	Статьи затрат	Цена, руб
10	Цена 1 кг диборида хрома	27769,40
11	Цена 1 кг диборида хрома с НДС (18 %)	32767,90

Сравнительные показатели процессов синтеза тугоплавких соединений сведены в табл. 5.8.

Таблица 5.8 – Сравнительные показатели процессов изготовления тугоплавких соединений

Тугоплавкое соединение	Ежемесячный выпуск, кг	Себестоимость 1 кг, руб	Цена (с НДС 20%) 1 кг, руб
Карбид бора	2,1	30919	40133
Карбид хрома	2,142	11898	15444
Диборид хрома	2,219	25245	32768

Количество организаций-поставщиков порошков тугоплавких соединений как за рубежом, так и в России сравнительно велико, однако многие из них сообщают о том, что цены договорные. Такие организации во внимание не принимались.

Широкий спектр нанопорошков тугоплавких соединений (в том числе рассмотренных здесь) предлагает ООО НПФ «Нанопорошковые технологии» [192]. Стоимость любого нанопорошка составляет от 30000 руб/кг без учета стоимости сырья. Дисперсность и наличие примесей не указываются. Группа компаний Goodfellow [193] предлагает в широком ассортименте порошки тугоплавких соединений. Поставками тугоплавких соединений занимаются многочисленные китайские компании. Купить эти соединения можно через посредника [194]. Ниже приведены цены тугоплавких соединений по данным на 26.03.2016 г

Таблица 5.9 – Цены и характеристики порошков тугоплавких соединений, представляемыми различными компаниями поставщиками

Компания	Размер частиц, мкм	Чистота, %	Упаковка, г	Цена за упаковку, руб
<b><math>V_4C</math></b>				
«Sigma-Aldrich Corporation» компания поставщик и производитель [195]	<10	98	50	5668,00 (90,30 EUR)
«Sigma-Aldrich Corporation» компания поставщик производитель [195]	<78	98	100	4500,26 (71,70 EUR)
«Goodfellow» компания поставщик [193]	<45	99	500	33635,78 (394 GBP)
Порошок, полученный на кафедре ХХТ	<3	98	1000	40133
<b><math>Cr_3C_2</math></b>				
«Sigma-Aldrich Corporation» компания поставщик [195]	<45	99,5	50	4418,66 (70.40 EUR)
Changsha Langfeng Metallic Material Co., Ltd. Компания поставщик [196]	0,5-5	98	1	286,95 (5 US)
«Goodfellow» компания поставщик [193]	<45	99	1000	40038,53 (469 GBP)
Порошок, полученный на кафедре ХХТ	<8	98	1000	15444
<b><math>CrB_2</math></b>				
«Goodfellow» компания поставщик [193]	<45	99	500	22110,83 (259 GBP)
Порошок, полученный на кафедре ХХТ	<10	97	1000	32768

Многие компании не предоставляют сведений о стоимости предлагаемых порошков. Стоит отметить, значительные различия в значениях цен на тугоплавкие материалы без объяснения причины. Анализ данных по поставщикам тугоплавких соединений позволяет сделать некоторые выводы.

1. Не все поставщики приводят сведения о дисперсности и чистоте предлагаемых тугоплавких соединений.

2. Стоимость высокочистых порошков тугоплавких соединений очень велика, причем с повышением дисперсности она существенно возрастает.

3. Получаемые с использованием нановолокнистого углерода порошки тугоплавких соединений по сравнению с порошками группы компаний Goodfellow содержат больше примесей (на уровне 2 %), характеризуются более высокой дисперсностью (около 5 мкм) и значительно дешевле.

Можно сделать вывод, что получаемые с использованием нановолокнистого углерода порошки тугоплавких соединений (карбида бора, карбида хрома и диборида хрома) могут найти применение в тех областях техники, где требуются микроразмерные порошки в небольших количествах, а очень высокая их чистота несущественна.

## 5.2 Разработка технологических процессов получения микроразмерных порошков карбида бора, карбида хрома и диборида хрома

### *Карбид бора*

Процесс получения микроразмерного порошка карбида бора высокой дисперсности возможно осуществлять на производстве. Предлагаемая технологическая схема процесса для осуществления малотоннажного процесса на базе лаборатории научно-исследовательского института представлена на рисунке 5.1.



Рисунок 5.1 – Химико–технологическая схема процесса синтеза карбида бора

### *1. Шихтовые материалы*

1.1 Порошок бора аморфного марки Б–99В по ТУ 1-92-154-90 и НВУ.

1.2 Гранулы НВУ измельчают в шаровой планетарной мельнице АГО-2С при параметрах: ускорение шаров 15 g, продолжительность измельчения 5 минут, отношение массы шихты к массе шаров 10:150. В качестве мелющих тел используются шары из диоксида циркония диаметром 8 мм.

1.3 Измельченный порошок НВУ просеивается через сито с размером ячейки 100 мкм, для отбора фракции менее 100 мкм (стадия рассева).

## **2. Подготовка шихты**

2.1 Шихта готовится по стехиометрии на карбид бора состава  $B_4C-B_{4,4}C$ . Полученная смесь порошков дополнительно гомогенизируется – перемешивается в шаровой мельнице.

2.2 Готовая шихта помещается в тигель. Шихту можно уплотнять.

## **3. Режим ведения нагрева**

3.1 Тигель с загруженной шихтой поместить в индукционную печь. Устанавливают тигель на равное удаление от обмотки индуктора, чтобы избежать локальных перегревов и расплавления шихты.

3.2 После установки тигель с шихтой продуть инертным газом (аргон) в течение 10 мин, чтобы исключить присутствие кислорода или азота в реакционной зоне в процессе синтеза.

3.3 Обеспечить постепенный нагрев печи до температуры синтеза ( $1800^{\circ}C$ ) в течение 15 минут.

3.4 Выдержать в течение 15-20 минут.

3.5 Отключить печь. Процесс остывания печи занимает не менее 45 минут.

3.6 Отключить подачу инертного газа.

3.7 Извлечь порошок карбида бора.

3.8 Взять пробу для проведения контроля качества.

## **4. Контроль качества полученного порошка**

4.1 В отобранных пробах определять фазовый состав (соответствие пробы фазе  $B_4C$ ), наличие примесей (не более 2%), удельную поверхность (не менее  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

## ***Карбид хрома***

Процесс получения микроразмерного порошка карбида хрома высокой дисперсности представлен на рисунке 5.2.

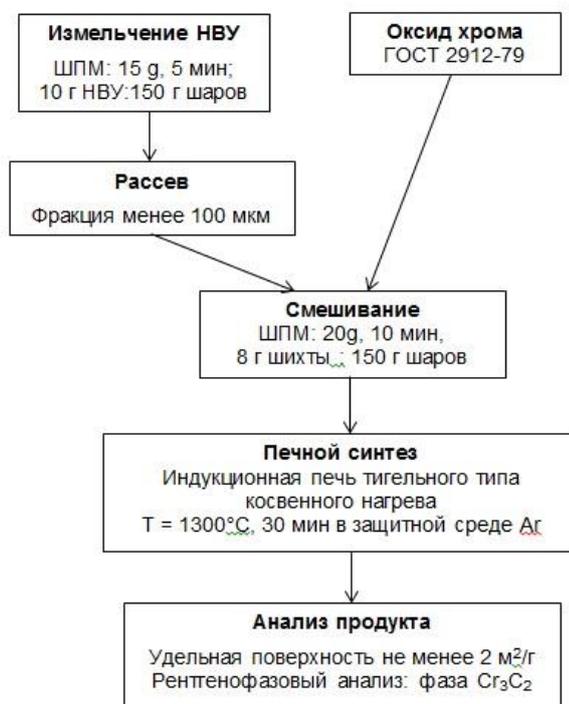


Рисунок 5.2 – Химико–технологическая схема процесса синтеза карбида хрома

### ***1. Шихтовые материалы***

1.1 Порошок оксида хрома марки ОХП-1 ГОСТ 2912-79 и НВУ.

1.2 Гранулы НВУ измельчают в шаровой планетарной мельнице АГО-2С при параметрах: ускорение шаров 15 g, продолжительность измельчения 5 минут, отношение массы шихты к массе шаров 10:150. В качестве мелющих тел используются шары из диоксида циркония диаметром 8 мм.

1.3 Измельченный порошок НВУ просеивается через сито с размером ячейки 100 мкм, для отбора фракции менее 100 мкм (стадия грохочения).

### ***2. Приготовление шихты***

2.1 Шихта готовится по стехиометрии на карбид хрома состава  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Соотношение компонентов в исходной шихте  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{C} = 38:13$  в массовом соотношении (или 3:13 в мольном соотношении).

2.2 Полученная смесь порошков дополнительно подвергается смешению в шаровой планетарной мельнице АГО-2С. Условия смешения: ускорение шаров 20g, продолжительность 10 минут, отношение массы шихты к массе шаров 8:150. Готовую шихту нужно сразу отправлять на синтез, либо необходимо ее гранулировать во избежание расслоения компонентов.

2.3 Готовая шихта помещается в тигель. Шихту можно уплотнять.

### ***3. Режим ведения нагрева***

3.1 Тигель с загруженной шихтой поместить в индукционную печь. Устанавливают тигель на равное удаление от обмотки индуктора, чтобы избежать локальных перегревов и расплавления шихты.

3.2 После установки тигель с шихтой продуть инертным газом (аргон) в течение 10 мин, чтобы исключить присутствие кислорода или азота в реакционной зоне в процессе синтеза.

3.3 Обеспечить постепенный нагрев печи до температуры синтеза ( $1300^{\circ}\text{C}$ ) в течение 10 минут.

3.4 Выдержать в течение 30 минут.

3.5 Отключить печь. Процесс остывания печи занимает не менее 30 минут.

3.6 Отключить подачу инертного газа.

3.7 Извлечь порошок карбида хрома.

3.8 Взять пробу для проведения контроля качества.

### ***4. Контроль качества полученного порошка***

4.1 В отобранных пробах определять фазовый состав (соответствие пробы фазе  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ), удельную поверхность (не менее  $2 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

## *Диборид хрома*

Процесс получения микроразмерного порошка диборида хрома высокой дисперсности представлен на рисунке 5.3.



Рисунок 5.3 – Химико–технологическая схема процесса синтеза диборида хрома

### *1. Шихтовые материалы*

1.1 Порошок оксида хрома марки ОХП-1 ГОСТ 2912-79, НВУ и порошок микроразмерного карбида бора.

1.2 Гранулы НВУ измельчают в шаровой планетарной мельнице АГО-2С при параметрах: ускорение шаров 15 г, продолжительность измельчения 5 минут, отношение массы шихты к массе шаров 10:150. В качестве мелющих тел используются шары из диоксида циркония диаметром 8 мм.

1.3 Измельченный порошок НВУ просеивается через сито с размером ячейки 100 мкм, для отбора фракции менее 100 мкм (стадия грохочения).

### *2. Приготовление шихты*

2.1 Шихта готовится по стехиометрии на диборид хрома состава  $\text{CrB}_2$ . Соотношение компонентов в исходной шихте  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{B}_4\text{C}:\text{C} = 19:7:3$  в массовом соотношении (или 1:1:2 в мольном соотношении).

2.2 Полученная смесь порошков дополнительно гомогенизируется смешиванием в шаровой мельнице. Готовую шихту нужно сразу отправлять на

синтез, либо необходимо ее гранулировать во избежание расслоения компонентов.

2.3 Готовая шихта помещается в тигель. Шихту можно уплотнять.

### **3. Режим ведения нагрева**

3.1 Тигель с загруженной шихтой поместить в индукционную печь. Устанавливают тигель на равное удаление от обмотки индуктора, чтобы избежать локальных перегревов и расплавления шихты.

3.2 После установки тигель с шихтой продувают инертным газом (аргон) в течение 10 мин, чтобы исключить присутствие кислорода или азота в реакционной зоне в процессе синтеза.

3.3 Обеспечить постепенный нагрев печи до температуры синтеза ( $1700^{\circ}\text{C}$ ) в течение 15 минут.

3.4 Выдержать в течение 30 минут.

3.5 Отключить печь. Процесс остывания печи занимает примерно 40 минут.

3.6 Отключить подачу инертного газа.

3.7 Извлечь порошок диборида хрома.

3.8 Взять пробу для проведения контроля качества.

### **4. Контроль качества полученного порошка**

4.1 В отобранных пробах определять фазовый состав (соответствие пробы фазе  $\text{CrB}_2$ ), удельную поверхность (не менее  $2 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

## ВЫВОДЫ

1. Использование нановолокнистого углерода для получения карбида бора методом синтеза из элементов и карбида хрома карботермическим методом, за счет высокой реакционной способности приводит к снижению температуры реакции в среднем на 150–200°C и понижению оптимальной температуры процесса до 1800°C для синтеза карбида бора (в течение 15 минут), и до 1300°C при синтезе карбида хрома (в течение 30 минут); для синтеза диборида хрома карбидоборным методом приводит к сокращению времени реакции от 2 часов до 15-30 минут при температуре процесса 1700°C. Полученные порошки обладают высокой дисперсностью (средний размер частиц  $B_4C$  3,9-5,5 мкм,  $Cr_3C_2$  7,7-8,7 мкм,  $CrB_2$  7,7-11,1 мкм) и чистотой (количество примесей не более 2%).

2. Размер частиц синтезируемого порошка карбида бора зависит от величины удельной поверхности (размеров частиц) исходного углеродного материала (нановолокнистого углерода) и преимущественно составляет 0,5-2 мкм. Использование нановолокнистого с большей величиной удельной поверхности приводит к уменьшению размеров частиц (до 0,5-1 мкм). Средний размер агрегатов карбида бора зависит от скорости нагрева шихты до температуры синтеза и составляет менее 5 мкм, с понижением скорости нагрева размеры агрегатов уменьшаются (до 3 мкм).

3. Полнота протекания процесса карботермического восстановления оксида хрома и формирование преимущественно однофазного  $Cr_3C_2$  в значительной мере зависит от размеров частиц и удельной поверхности углеродного материала, а также метода смешения (степени гомогенизации) исходной шихты. Использование интенсивного измельчения углеродного материала в шаровой планетарной мельнице, приводящего к увеличению удельной поверхности и реакционной способности, способствует более полному протеканию реакции ввиду лучшего контакта фаз, с образованием преимущественно фазы  $Cr_3C_2$  и формированию более крупных частиц карбида хрома. Увеличение ускорения шаров от 5g до 20g, и продолжительности смешения от 5 до 10-15 мин (отношение массы образца к массе шаров 8:150) при смешивании компонентов

шихты позволяет получать карбид хрома с размерами частиц до 5 мкм и чистотой 98%.

4. Процесс синтеза диборида хрома карбидоборным методом невозможно вести при теоретической (термодинамической) температуре начала восстановления ( $850^{\circ}\text{C}$ ), так как процесс состоит из последовательных этапов формирования низших по содержанию бора боридных фаз и скорость его слишком мала. По этой причине оптимальную температуру процесса необходимо поднимать до  $1700^{\circ}\text{C}$ .

5. Способ смешивания компонентов шихты для получения порошка  $\text{CrB}_2$  оказывает значительное влияние на размер и форму синтезированных частиц и полноту прохождения реакции восстановления. Использование шаровой планетарной мельницы при смешивании шихты приводит к менее равномерной гомогенизации и агрегации частиц исходных компонентов, что способствует увеличению размеров частиц/агрегатов до 5-10 мкм и присутствию низших боридных фаз в продуктах реакции.

6. Стойкость к высокотемпературному окислению порошков тугоплавких соединений находится на уровне стойкости порошков более низкой дисперсности (10-50 мкм), что свидетельствует о значительной чистоте и упорядоченности кристаллической структуры синтезированных соединений. Размер кристаллитов в большей мере определяется условиями синтеза (температура и продолжительность). Температуры начала окисления микроразмерных порошков составляют: карбид бора  $530^{\circ}\text{C}$ , карбид хрома  $550^{\circ}\text{C}$ , диборид хрома  $440^{\circ}\text{C}$ .

7. По результатам технико-экономического расчета предложенные разработанные технологические процессы синтеза микроразмерных порошков тугоплавких соединений позволяют получать порошки более низкой стоимости в сравнении с предлагаемыми зарубежными аналогами, при этом практически не уступая им по основным показателям (дисперсность и чистота).

8. Использование синтезированных микроразмерных порошков карбида бора и карбида хрома ввиду их высокой чистоты и полидисперсности позволяет снижать параметры горячего прессования (снижение температуры на  $150\text{-}200^{\circ}\text{C}$ ,

давление до 35 МПа) при получении высокоплотной прочной керамики (плотность на уровне 96% от теоретической, микротвердость 41-46 ГПа).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы было показано, что использование нановолокнистого углерода – высокодисперсного углеродного реагента с развитой удельной поверхностью и высокой чистотой – перспективно для процессов печного синтеза ряда порошков тугоплавких неметаллических соединений. Более высокая реакционная способность (по сравнению с традиционно используемым техническим углеродом) облегчает диффузию реагентов и тем самым позволяет снижать температуру процессов карботермического синтеза карбида хрома и синтеза карбида бора из элементов 150-200°C, а так же сокращать время требуемое для синтеза диборида хрома карбидоборным восстановлением (до 15-30 минут), что в свою очередь способствует повышению дисперсности продуктов синтеза. Показано, что удельная поверхность на уровне 150 м<sup>2</sup>/г и размер частиц на уровне 1 мкм нановолокнистого углерода способствует качественной гомогенизации исходной шихты и приводит формированию частиц тугоплавких соединений высокой дисперсности (4-10 мкм). Полнота прохождения карботермической реакции восстановления оксида хрома увеличивается при использовании нановолокнистого углерода с развитой удельной поверхностью ввиду облегчения диффузии реагентов, а размер частиц определяется размерами исходного оксида хрома. Показано, что несмотря на термодинамическую возможность образования фазы CrB<sub>2</sub> уже при температуре 850-900°C, процесс идет со значительной скоростью лишь при температуре 1700°C и через стадии образования низших боридных фаз. Разработаны технологические процессы получения микроразмерных порошков карбидов бора, хрома и диборида хрома, оценена экономическая эффективность данных процессов. Показана принципиальная возможность создания высокоплотной беспористой керамики с высоким значением микротвердости (41-46 ГПа) на основе синтезированных порошков карбида бора и карбида хрома.

В связи с тем, что полученные порошки имеют высокую чистоту и полидисперсны перспективно их применение для создания керамики, защитных

покрытий и композиционных материалов. Дальнейшее исследование в этой области следует направить на получение по отработанной методике композиционных порошковых материалов типов карбид-карбид, карбид-диборид, диборид-диборид применительно к переходным металлам.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие материалы / Г.В. Самсонов // Порошковая металлургия.– 1967.– №10.– С.76-83
2. Косолапова, Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ.изд./ под ред. Т.Я. Косолаповой.– М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
3. Самсонов, Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов.– М.: Атомиздат, 1975.– 376 с.
4. Кислый П.С. Карбид бора: монография / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарук, Б.Л. Грабчук.– Киев: Наукова Думка, 1988.– 216с.
5. Косолапова, Т.Я. О химической стойкости карбидов хрома / Т.Я. Косолапова, Г.В. Самсонов // Украинский химический журнал.–1962.–т. XXXVIII.– в.8.– С. 931-933
6. Л.Я. Марковский, Г.В. Капустовская О химической стойкости и о гидролитическом разложении диборидов // Журнал прикладной химии.– 1960.– т. XXXIII.– в.3.– С. 569-577
7. Юферев С. Керамическая броня [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://topwar.ru/22626-keramicheskaya-bronya.html> (Дата обращения 15.12.2015)
8. И. Беспалов, В. Григорян, А. Карпов Керамическая броня. Перспективы использования в защите личного состава и легкой бронетехники [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://vpk-news.ru/articles/9011> (Дата обращения 15.12.2015)
9. Goldstein, A B<sub>4</sub>C/metal boride composites derived from B<sub>4</sub>C/metal oxide mixtures / A. Goldstein, Ye. Yeshurun, A. Goldenberg // Journal of the European Ceramic Society.– 2007.– V.27.–P. 695–700
10. Sairam, K. Development of B<sub>4</sub>C–HfB<sub>2</sub> composites by reaction hot pressing / K. Sairam, J.K. Sonber, T.S.R.Ch. Murthy, C. Subramanian, R.C. Hubli , A.K. Suri // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.– 2012.– V.35.– P. 32–40
11. Radev, D.D. Corrosion resistance of B<sub>4</sub>C–Me<sub>x</sub>B<sub>y</sub> composite materials/ D.D. Radev, Z.T. Zakhariiev // Journal of Alloys and Compounds.– 1993.– V.196.– P. 93-96

12. Yamada, S.  $B_4C-CrB_2$  composites with improved mechanical properties / S. Yamada, K. Hirao, Yu. Yamauchi, Sh. Kanzaki // Journal of the European Ceramic Society.– 2003.– V.23.– P. 561–565
13. Yin, J. Microstructure, mechanical and thermal properties of in situ toughened boron carbide-based ceramic composites co-doped with tungsten carbide and pyrolytic carbon / J. Yin, Zh. Huang, X. Liu, Zh. Zhang, D. Jiang // Journal of the European Ceramic Society.– 2013.– V. 33.– P. 1647–1654
14. Spohn, M.T. Boron carbide. Annual minerals review/ M.T. Spohn // American Ceramic Society Bulletin.– 1995.– V 74, №6.– P. 113-115
15. Corral, E.L. Improved ablation resistance of C–C composites using zirconium diboride and boron carbide / E.L. Corral, L.S. Walker // Journal of the European Ceramic Society.– 2010.– № 30.– P. 2357–2364
16. Патент РФ №2077743 Регулирующий стержень ядерного реактора/ Чернышов В.М., Ряховских В.И., Пославский А.О., Пономаренко В.Б., Рисованный В.Д., Залетных Б.А., Осадчий А.И.– Заявлено 02.08.1995. Опубликовано 20.04.1997.
17. Bigdeloo, J.A. Synthesis of High Purity Micron Size Boron Carbide Powder from  $B_2O_3/C$  Precursor / J.A. Bigdeloo, A.M. Hadian // International Journal of Recent Trends in Engineering.– 2009.– V.1. №5. – P. 176–180
18. Порада А.Н. Электротермия неорганических материалов: монография / А.Н. Порада, М.И. Гасик. – М.: Металлургия, 1990. – 231 с
19. Hasan, M. Low temperature carbothermal and boron carbide reduction synthesis of  $LaB_6$  / M. Hasan, H.Sugo, E. Kisi // Journal of Alloys and Compounds.– 2013.– V. 578.–P. 176–182
20. Ishikawa, Y. Boron carbide spherical particles encapsulated in graphite prepared by pulsed laser irradiation of boron in liquid medium / Y. Ishikawa, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizakia // Applied Physics Letters.– 2007.– V. 91.– P. 1–3
21. Paul, J. Effects of deposition parameters on the properties of chromium carbide coatings deposited onto steel by sputtering / Paul, J. Lim, K. Choi, C. Lee // Materials Science and Engineering A332.– 2002.– P.123–128

22. Крылова, Т.А. Формирование износостойких и коррозионностойких покрытий вневакуумной электроннолучевой наплавкой на низкоуглеродистую сталь: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.01 / Крылова Татьяна Александровна.–Томск, 2010. – 163 с
23. Перовская, М.В. Создание износостойких и коррозионно-стойких слоев методами вневакуумной электронно-лучевой закалки и наплавки: дис. ... канд. тех. наук: 05.03.06, 05.16.01 / Перовская Марина Владимировна.–Томск, 2007. – 173 с.
24. Ellis, J. A hard act to follow / J. Ellis, M. Haw. // *Materials World*.– 1997.– V.5, №.11.–P. 136-137
25. Wanga, L. Effect of powders refinement on the tribological behavior of Ni-based composite coatings by laser cladding / L. Wanga, J. Zhoua, Yo. Yua, Ch. Guoa, J. Chen // *Applied Surface Science*.– 2012.– V.258.–P.6697– 6704
26. Юзвенко, Ю.А. Наплавка / Ю.А. Юзвенко.– Киев: Наукова думка, 1976. – 70 с
27. Патент РФ № 2279495 Композиционный порошок для газотермических покрытий / Жиляев В.А., Тимощук Т.А., Руднецкая Н.А.– № 2004125837/02. Заявлено 24.08.2004. Опубликовано 10.07.2006.
28. Косолапова Т.Я. Карбиды / Т.Я. Косолапова.–М: Металлургия, 1968.– 300 с
29. Клименко, В.Н. Коррозионностойкие металлокерамические сплавы на основе карбида хрома / В.Н. Клименко, В.А. Маслюк // *Технология и организация производства*. – 1983. – № 3. – С. 82-85
30. Маслюк, В.А. Порошковые твердые сплавы и хромистые карбидостали на основе системы Cr-Fe-C / В.А. Маслюк, Р.В. Яковенко, О.А. Потажевская, А.А. Бондар // *Порошковая металлургия*.– 2013.– №1/2.– С. 60-74
31. Pierson, H.O. Handbook of refractory carbides and nitrides / H.O. Pierson.– Noyes Publications, 2010.– 624 p
32. Bonache, V. Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination of VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> addition and consolidation by SPS and HIP technologies / V. Bonache, M.D. Salvador, A. Fernández, A. Borrell // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*.– 2011.– V.29.–P.202–208

33. Li, Yu.  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  and VC doped WC– $\text{Si}_3\text{N}_4$  composites prepared by spark plasma sintering / Yu. Li, D. Zheng, Xi. Li, Sh. Qu, Ch. Yang // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.– 2013.– V.41.–P.540–546
34. Ouyang, Ch. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed WC–MgO composites with  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  or VC addition / Ch. Ouyang, Sh. Zhu, W.i Dong, H. Qu // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.– 2013.– V.41.– P.41–47
35. Bin, Zh. Effect of VC/ $\text{Cr}_3\text{C}_2$  on microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets / Zh. Bin, L. Ning, J. Zhi-bo, L. Qi-long, Sh. Jin-gang // Transactions of Nonferrous Metals Society of China.– 2012.– V. 22.– P.1096-1105
36. Wan, W. Effects of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  addition on the corrosion behavior of Ti(C, N)-based cermets / W. Wan, J. Xiong, M. Yang, Zh. Guo, G. Dong, Ch. Yi // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.– 2012.– V.31.–P.179–186
37. Самсонов, Г.В. Каталитические свойства порошков тугоплавких соединений / Г.В. Самсонов, А.И. Харламов // Порошковая металлургия.– 1975.– № 9.– С. 4 – 14
38. Харламов, А.И. Каталитические свойства порошков тугоплавких соединений переходных металлов. Карбиды и нитриды / А.И. Харламов, Н.В. Кириллова // Порошковая металлургия.– 1983.– № 2.– С. 55 – 67
39. Апининская, Л.М. Пористые изделия из карбидохромовых сплавов / Л.М. Апининская, В.Н. Клименко, В.А. Маслюк, И.Д. Радомысельский // Порошковая металлургия.– 1971.– № 2.–С. 33–36
40. Дмитриев, С.Ф. Электрофизические методы синтеза и диагностики композиционных контактных материалов: дис. ...канд. тех. наук: 01.04.01 / Дмитриев Сергей Федорович.– Барнаул, 2001. – 176 с
41. Харитонов, Е.О. Разработка материалов для силовых разрывных и дугостойких электрических контактов с повышенными эксплуатационными характеристиками, используемых на железнодорожном транспорте: дис. ...канд. тех. наук : 05.02.01 / Харитонов Евгений Олегович.– М., 2007. – 192 с

42. Патент РФ №2191216 Порошковый материал для газотермических покрытий / Руденская Н.А., Жилиев В.А., Копысов В.А., Неронов В.А.– Заявлено 10.05.2000. Опубликовано 20.10.2002.
43. Гурьев, М.А. Повышение износостойкости деталей машин и инструмента поверхностным легированием при производстве литых изделий: автореф. дис. ... канд.тех.наук : 05.16.09 / Гурьев Михаил Алексеевич. – Барнаул, 2010.– 17 с.
44. Иванов, А.Г. Разработка состава насыщающей смеси и технологии комплексного борирования при газопламенном нагреве: автореф. дис. ... канд.тех.наук: 05.16.09 / Иванов Алексей Геннадьевич. – Барнаул, 2011.– 17 с.
45. Серебрякова, Т.И. Высокотемпературные бориды / Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев.– М.: Металлургия. Челябинское отделение, 1991. – 368с
46. Горбунов, А.Е. Тугоплавкие бориды, как основные составляющие порошкообразных наплавочных смесей / А.Е. Горбунов, М.П. Брыксин-Лямин // Порошковая металлургия.– 1971.– №4.– С. 91–93
47. Корж, В.В. Выбор хромсодержащей легирующей добавки для получения конструкционной порошковой стали / В.В. Корж, А.М. Лаптев // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета.– 2009.– №46.– С.10–13
48. Yamada, S.  $B_4C-CrB_2$  composites with improved mechanical properties / S. Yamada, K. Hiraob, Yu. Yamauchib, Sh. Kanzaki // Journal of the European Ceramic Society.– 2003.– V.23.–P.561–565
49. Murthy, S.R.Ch. Effect of  $CrB_2$  addition on densification, properties and oxidation resistance of  $TiB_2$  / S.R.Ch. Murthy, J.K. Sonber, C. Subramanian, R.K. Fotedar, M.R. Gonal, A.K. Suri // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials.– 2009.– V.27.– P. 976–984
50. Орешкин, Б.Д. Исследование износостойкости поверхностей, наплавленных боридами / Б.Д. Орешкин, В.И. Светлополянский, Т.И. Серебрякова // Порошковая металлургия.– 1971.– №3.– С. 78–82

51. Dearnley, P.A Characterisation and wear response of metal-boride coated WC–Co / P.A Dearnley, M. Schellewald, K.L. Dahma // *Wear.*– 2005.– V.259.– P.861–869
52. Денисенко, Э.Т. Дисперсные кристаллические порошки. Анализ научно-технической литературы / Э.Т. Денисенко, О.П. Кулик, Т.В. Еремина // *Порошковая металлургия.*– 1983.– №4.–С.5-13
53. Самсонов, Г.В. Классификация карбидов. Сборник.: Высокотемпературные карбиды / Г.В. Самсонов, Т.Я.Косолапова.– Киев: Наукова думка, 1975.– С. 5–13
54. Лифшиц, Е.В. Образование мелкодисперсных порошков кристаллического карбида бора при синтезе из элементов / Е.В. Лифшиц, И.Т. Остапенко, Г.И. Постогвард, И.А. Снежко, Э.П. Шевякова // *Известия Академии наук СССР Неорганические материалы.*– 1986.– т. 22. № 11.– С. 1835-1838
55. Sonber, J. K. Synthesis, Densification and Characterization of Boron Carbide / J.K. Sonber , T.S.R. Ch. Murthy, C. Subramanian, R.K. Fotedar, R.C. Hubli, A.K. Suri // *Transactions of the Indian Ceramic Society.*–2013.– V.72. № 2.– P.100-107
56. Sivkov, A.A. Plasmadynamic Synthesis of Boron Carbide upon the Interaction of Counter Jets of Boron Carbon Electrodischarged Plasma / A.A. Sivkov, I.A. Rakhmatullin, A.F. Makarova // *Nanotechnologies in Russia.*– 2014.–V.9/№11–12.–P. 674–681.
57. Chen, S. Synthesis and characterization of boron carbide nanoparticles / S. Chen, D.Z. Wang, J.Y. Huang, Z.F. Ren // *Applied Physics A Materials Science & Processing.*–2004.– V.79.– P. 1757-1759
58. Zeng, H. Synthesis of boron carbide powder from hexagonal boron nitride / H. Zeng, Ya-M. Kan, G-J. Zhang // *Materials Letters.*– 2010.– V. 64.– P. 2000–2002
59. Свойства элементов. Физические свойства. Справочник / под ред. Г.В. Самсонова.– М.: Металлургия, 1976. – 600 с
60. Самсонов, Г.В. Магнитоермическое получение карбида бора / Г.В. Самсонов // *Украинский химический журнал.*–1958.– т. XXIV, в.6.– С. 659-664

61. Mohanty, R.M. Multiphase formation of boron carbide in  $B_2O_3$ -Mg-C based micropyretic process / R.M. Mohanty, K. Balasubramanian, S.K. Seshadri // Journal of Alloys and Compounds.–2007.–V. 441.– P.85–93
62. Deng, F. Synthesis of submicron  $B_4C$  by mechanochemical method / F. Deng, H.-Y. Xie, L. Wang // Materials Letters.– 2006.– V. 60.– P. 1771–1773
63. Sharifi, E.M. Mechanochemical assisted synthesis of  $B_4C$  nanoparticles / E.M. Sharifi, F. Karimzadeh, M.H. Enayati // Advanced Powder Technology.– 2011.– V.22.– P.354–358
64. Jiang, G. Combustion of  $Na_2B_4O_7+Mg+C$  to synthesis  $B_4C$  powders / G. Jiang, Ji. Xu, H. Zhuang, W. Li // Journal of Nuclear Materials.– 2009.– V.393.– P. 487–491
65. Jiang, G. Fabrication of  $B_4C$  from  $Na_2B_4O_7+Mg+C$  by SHS method / G. Jiang, Ji. Xu, H. Zhuang, W. Li // Ceramics International.– 2011.– V. 37.– P.1689–1691
66. Berchmans, L.J. Synthesis of Boron Carbide by Calciothermic Reduction Process / L.J. Berchmans, V. Mani, K. Amalajyothi // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.– 2009.– V.18, №1.– P. 60–63
67. Shi, L. Low temperature synthesis of crystalline  $B_4C$  ultrafine powders / L. Shi, Yu. Gua, L. Chena, Yi. Qiana, Z. Yanga, Jia. Ma // Solid State Communications.– 2003.– V.128.–P. 5-7
68. Gu, Yu. Synthesis of Nanocrystalline Boron Carbide via a Solvothermal Reduction of  $CCl_4$  in the Presence of Amorphous Boron Powder / Yu. Gu, L. Chen, Y. Qian, W. Zhang, Jia. Ma // Journal of the American Ceramic Society– 2005.– V.88.– P. 225–227
69. Физико-химические свойства окислов: справочник / под ред. Г.В. Самсонова.– М.: Металлургия, 1978. – 472 с
70. Казинас, Е.К. Давление и состав пара над окислами химических элементов / Е.К. Казинас, Д.М. Чижиков.– М.: Наука, 1976. – 342 с.
71. Деркач, В.Д. Исследование состава газовой фазы над системой  $B_2O_3$ - $B_4C$  / В.Д. Деркач, Б.П. Феночка // Порошковая металлургия.– 1971.– №4.– С. 58-60
72. Сайт запорожского абразивного комбината [Электронный ресурс].– режим доступа: <http://www.abrasive.zp.ua>. Дата обращения: 15.04.2012

73. Junga, Ch. Preparation of carbon-free  $B_4C$  powder from  $B_2O_3$  oxide by carbothermal reduction process / Ch. Junga, M. Lee, Ch. Kim // *Materials Letters*.– 2004.– V. 58.– P.609– 614
74. Alizadeh, A. Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method / A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, N. Ehsani // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2004.– V.24.– P.3227–3234
75. Yanase, I. Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor / I. Yanase, R. Ogawara, H. Kobayashi // *Materials Letters*.– 2009.– V.63.– P. 91–93
76. Kakiage, M. Low-temperature synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid–glycerin product / M. Kakiage, N. Tahara, I. Yanase, H. Kobayashi // *Materials Letters*.– 2011.– V. 65.– P.1839–1841
77. Tahara, N. Effect of addition of tartaric acid on synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid–glycerin product / N. Tahara, M. Kakiage, I. Yanase, H. Kobayashi // *Journal of Alloys and Compounds*.– 2013.– V.573.–P.58–64
78. Najafi, A. A novel route to obtain  $B_4C$  nano powder via sol–gel method / A. Najafi, F. Golestani-Fard, H.R. Rezaie, N. Ehsani // *Ceramics International*.– 2012.– V.38.– P.3583–3589
79. Trinadha, R.P. Synthesis of nanocrystalline boron carbide from boric acid–sucrose gel precursor / R.P. Trinadha, K. Ananthasivan, S. Anthonysamy, V. Ganesan // *Journal of Material Science*.– 2012.– V.47.–P.1710–1718
80. Trinadha, R.P. Synthesis of boron carbide from boric oxide-sucrose gel precursor / R.P. Trinadha, K. Ananthasivan, S. Anthonysamy // *Powder Technology*.– 2013.– V. 246.– P.247–251
81. Sinha, A. Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid–citric acid gel precursor / A. Sinha, T. Mahata, B.P. Sharma // *Journal of Nuclear Materials*.– 2002.–V. 301.– P.165–169
82. Kakiage, M. Synthesis of boron carbide powder in relation to composition and structural homogeneity of precursor using condensed boric acid–polyol product / M. Kakiage, Yu. Tominaga, I. Yanase, H. Kobayashi // *Powder Technology*.– 2012.– V. 221.– P.257–263

83. Цветков, Ю.В. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления / Ю.В. Цветков, С.А. Панфилов.– М.: Наука, 1980.– 360 с
84. Краснокутский, Ю.В. Получение тугоплавких соединений в плазме / Ю.В. Краснокутский, В.Г. Верещак. – Киев: Вища школа, 1987. – 200 с.
85. Mackinnon, I.M. Preparation of Boron Carbide using a Radio – Frequency Plasma / I.M. Mackinnon, A.J. Wickens // Chemistry and Industry.– 1973.– №16.– P.800 – 801
86. Mackinnon, I.M. The Synthesis of Boron Carbide in an RF Plasma / I.M. Mackinnon, B.G. Reuben // Journal of Electrochemical Society.– 1975.– V. 122.– №6.– P.806 – 811
87. Wickens, A.J. Formation of boron carbide in a high-intensity arc plasma / A.J. Wickens // Chemistry and industry.– 1976.–№ 7.– P.316-317
88. Водопьянов, А.Г. Взаимодействие тугоплавких оксидов металлов с углеродом / А.Г. Водопьянов, Г.Н. Кожевников, С.В. Баранов // Успехи химии.– 1988.– в.9.– т. LVII.– С.1419-1439
89. Gruner, W. Formation of CO<sub>x</sub> species during the carbothermal reduction of oxides of Zr, Si, Ti, Cr, W, and Mo / W. Gruner, S. Stolle, K. Wetzig // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials.– 2000.– V.18.– P.137-145
90. Berger, L.M. Investigation of the carbothermal reduction process of chromium oxide by micro and lab-scale methods / L.M. Berger, S. Stolle, W. Gruner, K. Weitzig // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials.– 2001.– V.19.–P.109-121
91. Казенас, Е.К. Термодинамика испарения оксидов / Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков.– М.: ЛКИ, 2008. – 480 с.
92. Водопьянов, А.Г. О механизме взаимодействия окиси хрома с углеродом / А.Г. Водопьянов, А.В. Серебрякова, Г.И. Кожевников // Металлы.– 1979.– №5.– С. 11–15
93. Водопьянов, А.Г. Диссоциация окиси хрома в присутствии углерода / А.Г. Водопьянов, Г.Н. Кожевников // Металлы.– 1979.– №6.– С.58–62

94. Косолапова, Т.Я. Приготовление высшего карбида хрома / Т.Я. Косолапова, Г.В. Самсонов // Журнал прикладной химии.– 1959.– т. 32.– № 1.– С.55 – 60
95. Жилиев, В.А. Эволюция зеренной структуры  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  в процессе карботермического восстановления оксида хрома. / В.А. Жилиев, Т.А. Тимошук, И.Г. Григоров, Н.А. Руденская // В кн.: Сб. докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2005».– Минск: БГУ.–2005.–Т.2.–С.445-446
96. Preiss, H. Carbothermal synthesis of vanadium and chromium carbides from solution-derived precursors / H. Preiss, D. Schultze, K. Szulzewsky // Journal of the European Ceramic Society.– 1999.– V.19.– Is.2.– P.187–194
97. Zhao, Zh. Effect of reaction time on phase composition and microstructure of chromium carbide nanopowders / Zh. Zhao, H. Zheng, Sh. Zhang, W. Song, Sh. Mao, Y. Chen // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.– 2013.– V.41.– P.558–562
98. Eick, B.M. Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics / B.M. Eick, J.P. Youngblood // Journal of Material Science – 2009.–V. 44.– P.1159–1171
99. Zhao, Zh. Synthesis of chromium carbide ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) nanopowders by the carbonization of the precursors / Zh. Zhao, H. Zheng, Ya. Wang, Sh. Mao, J. Niu, Ya. Chen, M. Shang. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.–2011.– V. 29, Is.5.– P.614 – 617
100. Detroye, M. Synthesis and characterization of chromium carbides / M. Detroye, F. Reniers, C. Buess-Herman, J. Vereecken // Applied Surface Science.–1997.– V.120.– №1-2.– P.85–93
101. Ebrahimi, R. Synthesis of chromium carbide by reduction of chromium oxide with methane / R. Ebrahimi, H.M. Zadeh, V. Nemati // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.–2010.– V.28.–Is.3.– P. 412 – 415
102. Loubike, S. Elaboration, microstructure and reactivity of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  powders of different morphology / S. Loubike, Ch. Laurent, J.P. Bonino, A. Rousset // Research Bulletin.– 1995.– V.30.– №12.– P.1535-1546

103. Wang, Ch. Carbothermal reduction process for synthesis of nanosized chromium carbide via metal-organic vapor deposition / Ch. Wang, H. Lin, P.K. Nayak, Ch. Chang, L. Huang. // *Thin Solid Films*.– 2010.– V. 518.–Is.24.– P. 7360 – 7365
104. Ostrovski, O. Reduction and Carburization of Metal Oxides by Methane-Containing Gas / O. Ostrovski, G. Zhang // *American Institute of Chemical Engineers Journal* January.– 2006.– V.52.–№1.– P.300-310
105. Khoshandam, B. Producing Chromium Carbide Using Reduction of Chromium Oxide with Methane / B. Khoshandam, R.V. Kumar // *American Institute of Chemical Engineers Journal*.– 2006.– V.52.–№3.– P.1094-1102
106. Фомин, В.М. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / под.ред. В.М. Фомина, А.Н. Черепанова.– Низкотемпературная плазма.– Новосибирск: Наука, 1995 г.– 343 с.
107. Новые материалы и технологии. Экстремальные технологические процессы /под ред. М.Ф. Жукова. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение.– 1992.– С. 37–63
108. Косолапова, Т.Я. Кинетика окисления карбидов хрома / Т.Я. Косолапова, Г.В. Самсонов // *Журнал физической химии*.– 1961.– т. XXXV.– №2.– С.363-366
109. Исаева, Н.В. Получение нанопорошков и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы /Н.В. Исаева, Ю.В. Благовещенский, Н.В. Благовещенская // *Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*.– 2013.– №3.– С. 7–14
110. Ноздрин, И.В. Плазменный синтез и химико-физическая аттестация нанокарбида хрома / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева // *Известия ВУЗов. Черная металлургия*.– 2012.– №2.– С. 3-8
111. Ivanov, E. Mechanical alloying of Cr-C mixtures and low temperature synthesis of chromium carbides / E. Ivanov, G. Golubkova // *Journal of Alloys and Compounds*.– 1992.– №190.–P.25-26

112. Huang, H. Effect of milling conditions on the synthesis of chromium carbides by mechanical alloying / H. Huang, P.G. McCormic // *Journal of Alloys and Compounds*.– 1997.– № 256.–P.258-262
113. Sharafi, S. Effects of milling and subsequent consolidation treatment on the microstructural properties and hardness of the nanocrystalline chromium carbide powders /S. Sharafi, S. Gomari // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*.– 2012.– V.30.–P.57–63
114. Liu, Z.G. Mechanical milling of fullerene with carbide forming elements / Z.G. Liu, K. Tsuchiya, M. Umemoto // *Journal of Materials Science*.– 2002.– V.37.– P.1229 – 1235
115. Манукян, Х.В. Активированное горение хрома с углеродом и синтез карбидов хрома / Х.В. Манукян, Г.А. Нерсисян, С.Л. Харатян // *Химическая физика*.– 2001.– т. 20.– № 11.– С.34–37
116. Приписнов, О.Н. Механизм фазообразования и особенности механохимического синтеза карбидов хрома / О.Н. Приписнов, Е.В. Шелехов, С.И. Рупасов, А.С. Медведев // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*.– 2014.– №3.– С.8–15
117. Горшков, В.А. Получение литого высшего карбида хрома методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.А. Горшков, Г.Н. Комратов, В.И. Юхвид // *Порошковая металлургия*.– 1992.– №11.– С. 57–60
118. Ko, S. Synthesis of  $Cr_3C_2$  by SHS process / S. Ko, Ch. Won, I. Shon // *Scripta Materialia*.– 1997.– V.31.–№6.–P. 889-95
119. Morris, M.A. Ball-milling of elemental powders compound formation and/or amorphization / M.A. Morris, D.G. Morris // *Journal of Materials Science*.– 1991.– V.26.–P.4687-4696
120. Iizumi, K. Mechanochemical Synthesis of Chromium Borides / K. Iizumi, K.Kudaka, D. Maezawa, T. Sasaki // *Journal of the Ceramic Society of Japan*.– 1999.– V.107.–P.491-493

121. Makarenko, G.N. Formation of Diborides of Groups IV–VI Transition Metals During Mechanochemical Synthesis / G.N. Makarenko, L.A. Krushinskaya, I.I. Timofeeva, V.E. Matsera, M.A. Vasil'kovskaya, I.V. Uvarova // Powder Metallurgy and Metal Ceramics.–2015.– V. 53.– №9-10.–P.15-24
122. Yeh, C.L. Preparation of borides in Nb–B and Cr–B systems by combustion synthesis / C.L. Yeh, H.J. Wang // Journal of Alloys and Compounds.– 2010.– V.490.– P.366–371
123. Menaka, B.K. Surface decoration through electrostatic interaction leading to enhanced reactivity: Low temperature synthesis of nanostructured chromium borides CrB and CrB<sub>2</sub> / B. Menaka, K. Sandeep, A.K. Ganguli // Journal of Solid State Chemistry.–2013.– V.200.–P.117–122
124. Горбунов, А.Е. Углетермический метод получения боридов хрома, молибдена и циркония / А.Е. Горбунов // Порошковая металлургия.– 1966.– №11.– С. 52–56
125. Меерсон, Г.А. Получение чистых боридов, свободных от углерода углетермическим способом / Г.А. Меерсон, А.Е. Горбунов // Неорганические материалы.– 1969.– т.5.– №12.– С. 2075-2082
126. Карасев, А.И. Получение порошков технических боридов титана, циркония, хрома и вольфрама борокарбидным методом / А.И. Карасев // Порошковая металлургия.– 1973.– № 10.– С. 1–5
127. Sonber, J.K. Investigation on synthesis, pressureless sintering and hot pressing of chromium diboride / J.K. Sonber, T.S.R.Ch. Murthy, C. Subramanian, K. Sunil, R.K. Fotedar, A.K. Suri // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials.– 2009.– V.27.– P.912–918
128. Марковский, Л.Я. Магнийтермический метод получения боридов металлов / Л.Я. Марковский, Н.В. Векшина, Е.Т. Безрук, Г.Е. Сухарева, Т.К. Воеводская // Порошковая металлургия.– 1969.– №5.– С. 13–18
129. Картвелишвили, Ю.М. К вопросу о получении боридов хрома / Ю.М. Картвелишвили, Д.И. Мчедлишвили, З.Д. Хочолава // сб статей

- Высокотемпературные бориды и силициды Киев: Наукова думка.– 1978.– С. 56-59
130. Освоить технологический процесс получения чистых порошков хрома, марганца и легированных сталей восстановлением хлоридов : отчет о НИР / ИМЕТ РАН ГССР; рук.: к.т.н. Ю.М. Картвелишвили : - Тбилиси – Красноярск, 1985 г.
131. Ноздрин, И.В. Термодинамический анализ процессов плазменного синтеза диборида хрома / И.В. Ноздрин, М.А. Терентьева, В.В. Руднева // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия.– 2012.– №10.– С. 7–11
132. Малышев, В.В. Электролитические порошки силицидов и боридов хрома / В.В. Малышев, Х.Б. Кушхов, В.И. Шаповал, С.Г. Гасвиани // Порошковая металлургия.– 1994.– №1/2.– С. 11–14,
133. Малышев В.В. Электрохимический синтез порошков тугоплавких соединений металлов IV-VIA групп периодической системы элементов из ионных расплавов // Известия вузов. Цветная металлургия.– 2004.– №3.– С. 60–70
134. Чуканов, И.С. Влияние условий синтеза и термохимической обработки на свойства нановолокнистых углеродных материалов: автореф.дис.... канд.техн.наук: 05.17.07 / Чуканов Иван Сергеевич.– М., 2011. – 141 с
135. Курмашов, П.Б. Горизонтальный пилотный реактор с виброоживленным слоем для процесса синтеза нановолокнистого углерода / П.Б. Курмашов, В.В. Максименко, А.Г. Баннов, Г.Г. Кувшинов // Химическая технология.– 2013.– № 10.– С. 635–640
136. Kuvshinov, G.G. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G.G. Kuvshinov, Yu.I. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov, D.Yu. Yermakov, M.A. Yermakova, A.N. Salanov, N.A. Rudina // Carbon.– 1997.– V. 37.– P. 1239-1246
137. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения: справочник / Г.В. Самсонов, И.М. Веницкий.– М.: Металлургия, 1976.– 560 с.

138. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся синтез в химии и технологии тугоплавких соединений / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская // Журнал ВХО им. Менделеева.– 1979.– т. 24.– №3.– С. 223-227
139. Новиков, Н.П.. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н.П. Новиков, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка: ОИХФ АН СССР.– 1975. – С. 174-178
140. Груба, О.Н. Моделирование и расчет термохимических констант оксидов, карбидов и силицидов хрома :дис. ... канд. тех. наук: 02.00.04 / Груба Оксана Николаевна.– Челябинск, 2007.– 135 с.
141. Войтович, Р.Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики / Р.Ф. Войтович.– Киев: Наукова думка, 1971. – 220 с.
142. Ноздрин, И.В. Разработка научных основ и технологии плазмометаллургического производства нанопорошков боридов и карбидов хрома: дис. ... д-ра тех. наук: 05.16.06 / Ноздрин Игорь Викторович . – Новокузнецк, 2015.– 323 с.
143. Владимиров, Л.П. Термодинамические расчёты равновесия металлургических реакций / Л.П. Владимиров.– М.: Металлургия, 1970.– 528с.
144. Справочник химика / под ред. С.А. Зонис, Г.А. Симонов.– Т. 1.– Спб.: Химия, 1971.– 1070 с.
145. Крутский, Ю.Л. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода/ Ю.Л. Крутский, А.Г. Баннов, В.В. Соколов, К.Д. Дюкова, В.В. Шинкарев, А.Г. А.В. Ухина, Е.А. Максимовский, А.Ю. Пичугин, Е.А. Соловьев, Т.М. Крутская, Г.Г. Кувшинов // Российские нанотехнологии. – 2013. – т. 8. – № 3-4. – С. 22-27
146. Дюкова, К.Д. Синтез высокодисперсного карбида бора и исследование его характеристик / К.Д. Дюкова А.Г. Баннов // Наука, технологии, инновации: сб. тр. междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых

- ученых. –Новосибирск: Изд-во Новосиб. госуд. техн. ун-та, 2012. – Т.4. – С. 181–182
147. Крутский, Ю.Л. Синтез высокодисперсных порошков карбидов бора, титана и хрома с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, А.Г. Баннов, К.Д. Дюкова, Е.В. Антонова // сб. докладов XVI Всероссийской научно-практической конференции «Металлургия: технология, управление, инновации, качество.– Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2012.– С. 52-53
148. Дюкова, К.Д. Синтез смеси высокодисперсных карбида и нитрида бора и изучение ее характеристик / К.Д. Дюкова, А.Г. Баннов, И.А. Батаев, Ю.Л. Крутский // Материалы XVIII международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии».– Томск : Изд-во ТПУ, 2012. – С. 353-354
149. Патент РФ № 2550848 Способ получения карбида бора / Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Баннов А.Г., Курмашов П.Б., Соколов В.В., Пичугин А.Ю. – №2013114635/05. Заявлено 01.04.2013. Опубликовано 20.05.2015.
150. Дюкова, К.Д. Изучение влияния параметров синтеза на термические свойства порошка карбида бора / К.Д. Дюкова // материалы Международной Российско-Казахстанской школы-конференции студентов и молодых ученых.– Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2015.– С. 70-72.
151. Дюкова, К.Д. Синтез высокодисперсного порошка карбида бора с использованием нановолокнистого углерода / К.Д. Дюкова // Сб. тезисов 15-ой Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение.– СПб: Лема.–2014.– С.79-80.
152. Dyukova, K.D. Investigation of Synthesis Parameters Influence on Boron Carbide Powder Properties and Characteristics / K.D. Dyukova // Progress through innovations: тез. город. науч.-практ. конф. аспирантов и магистрантов. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2015. – С. 95–96.
153. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский.– М.: Наука, 1976.– 280 с.

154. Крутский, Ю.Л. Синтез высокодисперсного порошка высшего карбида хрома с использованием нановолокнистого углерода / 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 // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2014. №3. – С. 3-8
155. Крутский, Ю.Л. Современные тенденции в синтезе тугоплавких карбидов некоторых переходных металлов / Ю.Л. Крутский, К.Д. Дюкова, А.Г. Баннов, Е.В. Антонова, В.В. Кузнецова // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : труды 18 Всерос. науч.-практ. конф. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2014. – С. 88-90
156. Патент РФ № 2543902 Способ получения карбида хрома / Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Баннов А.Г., Курмашов П.Б., Соколов В.В., Пичугин А.Ю. – №2013118784/05. Заявлено 23.04.2013. Опубликовано 10.03.2015.
157. Дюкова, К.Д. Исследование влияния механоактивации исходной шихты на морфологию и свойства порошка карбида хрома / К.Д. Дюкова, Ю.Л. Крутский, А.Г. Баннов // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : труды 18 Всерос. науч.-практ. конф. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2014. – С. 194-198
158. Дюкова, К.Д. Синтез высокодисперсного карбида хрома и исследование его характеристик / К.Д. Дюкова, А.Г. Баннов; науч. рук. Ю. Л. Крутский // Наука. Технологии. Инновации : материалы Всерос. науч. конф. молодых ученых. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2013. – Ч. 4. – С. 142-143
159. Крутский, Ю.Л. Синтез высокодисперсных порошков карбидов титана, ванадия и хрома с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, К.Д. Дюкова, Е.В. Антонова, А.Г. Баннов, Ю.А. Вязьмина // Инновации в машиностроении : тр. 4 междунар. науч.-практ. конф. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2013. – С. 296-299
160. Dyukova, K. Synthesis and investigation of the fine dispersed chromium carbide powder / K. Dyukova; sci. ed. Y. Krutskii // Progress through innovation : тез.

- город. науч.-практ. конф. аспирантов и магистрантов. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2014. – С. 77–78
161. Дюкова, К.Д. Изучение влияния параметров измельчения шихты в шаровой мельнице на морфологию порошка карбида хрома / К.Д. Дюкова, науч. рук. Ю.Л. Крутский // Физико-химия и технология неорганических материалов : сб. докл. XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М: ИМЕТ РАН, 2014 – С. 305-307
162. Дюкова, К.Д. Изучение влияния параметров измельчения шихты в шаровой мельнице на морфологию порошка карбида хрома / К.Д. Дюкова, А.Г. Баннов; науч. рук. Ю.Л. Крутский // Современные техника и технологии : сб. докл. 20 междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск : ТПУ, 2014. – Т. 2. – С. 27–28
163. Крутский, Ю.Л. Получение порошка карбида хрома с использованием гранулированного нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, К.Д. Дюкова // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ – 2013) : сб. науч. тр. 2 Всерос. науч.-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студ. с междунар. участием. – Томск : Изд-во ТПУ, 2013. – Т. 1. – С. 153–156
164. Krutskii, Y.L. Synthesis of titanium and chromium carbides fine powders using carbon nanofibers / Y.L. Krutskii, A.G. Bannov, E.V. Antonova, K.D. Dyukova, V.V. Shinkarev, E.A. Maximovskii, A.V. Ukhina, E.A. Soloviov, D.O. Mul, S.Y. Nagavkin // The 8 international forum on strategic technologies (IFOST 2013). – Ulaanbaatar, 2013.– V. 1.– P.212–217
165. Крутский, Ю.Л. Синтез высокодисперсного карбида хрома с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, А.Г. Баннов, В.В. Шинкарев, О.В. Нецкина, К.Д. Дюкова // Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе: материалы 11 Всерос. науч.-практ. конф. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2013. – С. 281–284
166. Патент РФ № 2549440 Способ получения диборида хрома / Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Баннов А.Г., Курмашов П.Б., Соколов В.В., Пичугин А.Ю. – №2013156205/04. Заявлено 17.12.2013. Опубликовано 27.04.2015.

167. Крутский, Ю.Л. Синтез высокодисперсного порошка диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, К.Д. Дюкова, А.Г. Баннов, В.В. Соколов, А.Ю. Пичугин, Е.А. Максимовский, А.В. Ухина, Т.М. Крутская, М.В. Попов, О.В. Нецкина // Перспективные материалы. – 2015. – № 3. – С. 55-62
168. Крутский, Ю.Л. Современные тенденции в синтезе тугоплавких диборидов некоторых переходных металлов / Ю.Л. Крутский, К.Д. Дюкова, А.Г. Баннов, Е.В. Антонова // Metallurgia: технологии, инновации, качество (Metallurgia – 2015) : тр. 19 междунар. науч.-практ. конф. – Новокузнецк : Издат. центр СибГИУ, 2015. – Ч. 2. – С. 254-258
169. Крутский, Ю.Л. Исследование процесса синтеза диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, К.Д. Дюкова, А.Г. Баннов // Metallurgia: технологии, управление, инновации, качество : труды 17 Всерос. науч.-практ. конф. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2013. – С. 121-124
170. Дюкова, К.Д. Изучение влияния параметров механоактивации шихты и температуры карбидоборной реакции на получение порошка диборида хрома [Электронный ресурс] К.Д. Дюкова; науч. рук. Ю.Л. Крутский // Проспект Свободный-2015 : материалы науч. конф., посвящ. 70-летию Великой Победы. – Красноярск : СФУ, 2015. – С. 25-27
171. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х частях / А. Вест.– Ч.1: пер. с англ.– М: Мир, 1988.– 558 с
172. Blott, S.J. Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments / S.J. Blott, K. Pye // Earth Surface Processes and Landforms.–2001.–V.26.– P.1237-1248
173. Крутский, Ю.Л. Окисление ультрадисперсных порошков карбидов бора, ванадия и хрома / Ю.Л. Крутский, Г.В. Галевский, А.А. Корнилов // Порошковая металлургия.– 1983.– №2.–С. 47-50
174. Еремин, Е.Н. Основы химической кинетики /Е.Н. Еремин. – М.: Высш.шк.,1976. – 360 с

175. Назарчук, Т.Н. К вопросу об окисляемости карбида бора / Т.Н. Назарчук, Л.Н. Механошина // Порошковая металлургия.– 1964.– №2.– С. 46 – 50
176. Крутский, Ю.Л. О коррозионной стойкости высокодисперсных порошков карбидов некоторых переходных металлов / Ю.Л. Крутский, **К.Д. Дюкова**, Е.В. Антонова, А.Г. Баннов, В.В. Соколов, А.Ю. Пичугин, Е.А. Максимовский, А.В. Ухина, Т.В. Крутская, О.В. Нецкина, В.В. Кузнецова // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. - 2015. - № 1 (58). - С. 271-281
177. Кораблев, С.Ф. Химические и кинетические особенности окисления порошкообразного карбида хрома /С.Ф. Кораблев, А.В. Лысенко, С.И. Филипченко // Порошковая металлургия.– 1988.– № 7.– С. 88 – 92
178. Войтович, Р.Ф. Окисление тугоплавких соединений. III. Бориды металлов VI группы / Р.Ф. Войтович, Э.А. Пугач // Порошковая металлургия.– 1974.– № 3.– С. 87–92
179. Heydari, M.S., Baharvandi, H.R. Comparing the effects of different sintering methods for ceramics on the physical and mechanical properties of B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> nanocomposites / M.S. Heydari, H.R. Baharvandi //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.–2015.–V.51.–P. 224–232
180. Lee, H. Pressureless sintering of boron carbide / H. Lee, R.F. Speyer // Journal of the American Ceramic Society. – 2003. – V. 86. – No 6. – P. 1468-1473
181. Ткаченко, Ю.Г. Структура и некоторые свойства горячепрессованной керамики на основе карбида бора с добавкой силикокальция / Ю.Г. Ткаченко, В.Ф. Бритун, Д.З. Юрченко, Л.Ф. Очкас, Г.А. Бовкун // Порошковая металлургия. – 2004. - № 1. – С. 113-119
182. Hu, C.M. Pressureless sintering of boron carbide ceramics with Al-Si additives / C.M. Hu, H. Zeng, G.J. Zhang // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – V.41. – P. 2-6
183. Wei, R. The effects of rare-earth oxide additives on the densification of pressureless sintering B<sub>4</sub>C ceramics / R. Wei, Y. Zhang, H. Gong, Y. Jiang, Y. Zhang // Ceramics International. – 2013. – V.39. – P. 6449-6452

184. Li, X. Pressureless sintering of boron carbide with  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  as sintering additive / X. Li, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Zh. Chen, Zh. Huang // Journal of the European Ceramic Society.–2014.–V.34.– P. 1073–1081
185. Ширенбек, Х. Экономика предприятия / Х. Ширенбек.– Спб.: Питер, 2005.– 850 с.
186. Экономика предприятия / под ред. В.Я. Горфинкеля, В.А. Швандера.– М.: Юнити-Дана, 2007. – 742 с.
187. Прайс-лист компании ООО ИПК Юмэкс [Электронный ресурс].– режим доступа: <http://www.umeks.ru/production/product/1>. Дата обращения: 20.03.2015
188. Прайс-лист компании ОАО «Сибтехгаз» им. Кима Ф.И. [Электронный ресурс].– режим доступа: [http://www.sibtechgaz.ru/?item\\_id=506](http://www.sibtechgaz.ru/?item_id=506). Дата обращения: 20.05.2015
189. Информация о тарифах МУП г.Новосибирска Горводоканал [Электронный ресурс].– режим доступа: <http://www.gorvodokanal.com/tariffs/?item=18>. Дата обращения: 20.05.2015
190. Информация о тарифах ОАО «Новосибирскэнергосбыт» [Электронный ресурс].– режим доступа: <http://www.nskes.ru/index.php?link=81&id=5342&x=53&y=18>. Дата обращения: 20.05.2015
191. Сайт Lincoln Electric [Электронный ресурс].– режим доступа: <http://www.lincolnelectric.com> Дата обращения: 20.05.2015
192. Прайс-лист компании ООО НПФ «Нанопорошковые технологии» [Электронный ресурс].– режим доступа: <http://www.nanopowder-technology.com> Дата обращения: 26.05.2015
193. Прайс-лист компании-поставщика Goodfellow [Электронный ресурс].– режим доступа: [http://www.goodfellow.com/pdf/2915\\_1111010.pdf](http://www.goodfellow.com/pdf/2915_1111010.pdf). Дата обращения: 26.05.2015
194. Прайс-лист компании Alibaba [Электронный ресурс].– режим доступа: [www.alibaba.com](http://www.alibaba.com). Дата обращения: 26.05.2015

195. Прайс-лист компании «Sigma-Aldrich Corporation» [Электронный ресурс]. – режим доступа: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/378119?lang=en&region=RU>. Дата обращения: 26.05.2015
196. Прайс-лист компании Changsha Langfeng Metallic Material Co., Ltd. [Электронный ресурс]. – режим доступа: <http://langfeng.en.made-in-china.com/product/jSpQavGbgkWf/China-Chromium-Carbide-Cr3C2.html> Дата обращения: 26.05.2015

ПРИЛОЖЕНИЕ А  
МАРКИРОВКА ОБРАЗЦОВ

Таблица А.1 – Маркировка образцов карбида бора и методика приготовления

Маркировка образца	Тип углеродного материала	Способ смещения шихты	Температура синтеза, °С	Продолжительность синтеза, мин	Время нагрева печи от 1000° до 1800°С, мин
11-1	НВУ-1	Перемешивание в шаровой мельнице	1800	15	15
11-2				40	15
12-1	НВУ-2	Перемешивание в шаровой мельнице	1800	15	10
12-2				30	30
12-3	НВУ-1			30	10
12-4				15	30
13-1	сажа	Перемешивание в шаровой мельнице	1800	15	15

Таблица А.2 – Маркировка образцов карбида хрома и методика приготовления образца

Маркировка образца	Тип углеродного материала	Способ смещения шихты	Температура синтеза, °С	Продолжительность синтеза, мин
21-1	НВУ-1	Перемешивание в шаровой мельнице	1300	30
21-2	НВУ-2	Перемешивание в шаровой мельнице	1300	30
21-3	сажа	Перемешивание в шаровой мельнице	1300	30
21-4	НВУ-2	ШПМ 15g, время 5 мин, отношение массы шихты к массе шаров 8:150	1300	30
22-1	НВУ-2	ШПМ 15g, время 2 мин,	1300	30
22-2		ШПМ 15g, время 5 мин,	1300	30
22-3		ШПМ 15g, время 10 мин,	1300	30
22-4		ШПМ 17,5g, время 2 мин,	1300	30
22-5		ШПМ 17,5g, время 5 мин,	1300	30
22-6	НВУ-2	ШПМ 17,5g, время 10 мин,	1300	30

## Продолжение таблицы А.2

Маркировка образца	Тип углеродного материала	Способ смещения шихты	Температура синтеза, °С	Продолжительность синтеза, мин
22-7	НВУ-2	ШПМ 20g, время 2 мин,	1300	30
22-8		ШПМ 20g, время 5 мин,	1300	30
22-9	НВУ-2	ШПМ 20g, время 10 мин,	1300	30
22-10	сажа	ШПМ 20g, время 10 мин,	1300	30
23-1	НВУ-2	ШПМ 20g, 5 мин, отношение массы загрузки к массе шаров 8:150	900	25
23-2			1100	25
23-3			1300	25
23-4			1500	25

Таблица А.3 – Маркировка образцов бориды хрома и методика приготовления

Маркировка образца	Тип углеродного материала	Способ смещения шихты	Температура синтеза, °С	Продолжительность синтеза, мин
31-1	НВУ-2	Перемешивание в шаровой мельнице	1300	30
31-2		Перемешивание в шаровой мельнице	1500	30
31-3		Перемешивание в шаровой мельнице	1700	30
31-4		Перемешивание в шаровой мельнице	1500	15
32-1		ШПМ 10 g, 5 мин, отношение массы шихты к массе шаров 8:150	1700	30
32-2		ШПМ 20g, 10 мин, отношение массы шихты к массе шаров 8:150	1700	30
32-3		ШПМ 20 g, 5 мин, отношение массы шихты к массе шаров 8:150	1500	30
32-4		ШПМ 10 g, 10 мин, отношение массы шихты к массе шаров 8:150	1500	30
33-1	сажа	Перемешивание в шаровой мельнице	1700	30

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ДАННЫЕ АНАЛИЗОВ ШИХТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА БОРА И  
ОБРАЗЦОВ КАРБИДА БОРА

Результаты анализа распределения элементов в шихте ты для получения карбида бора

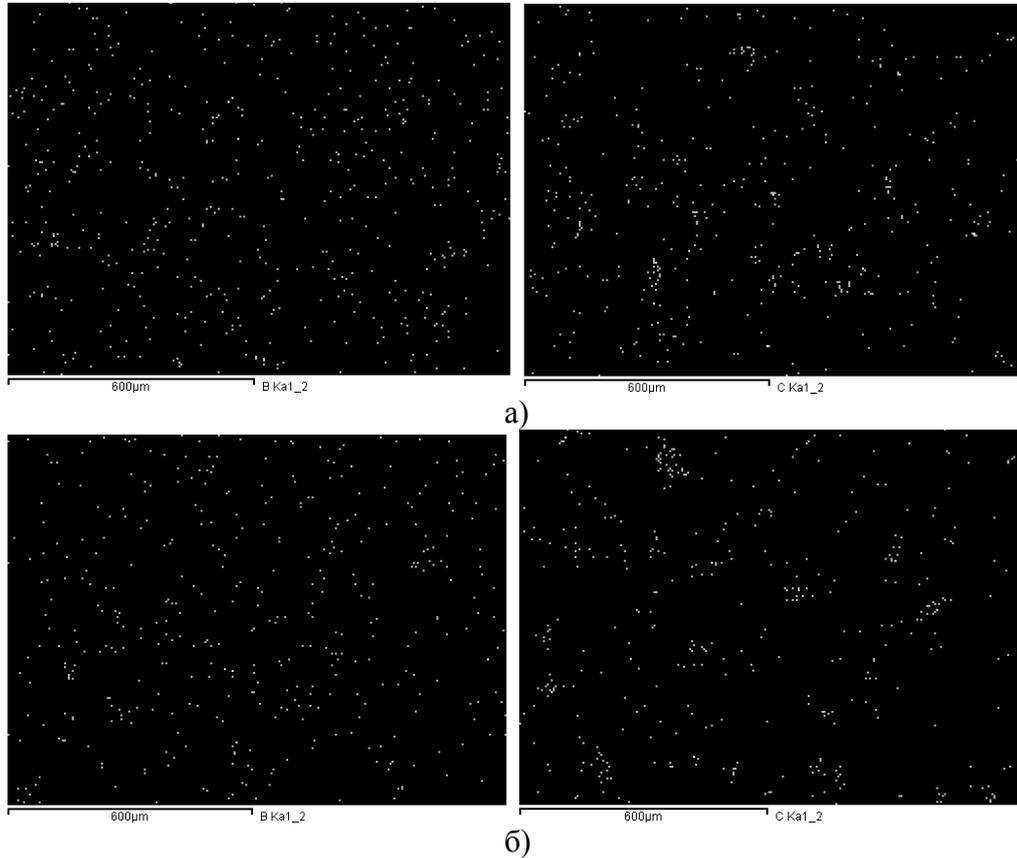


Рисунок Б.1 – Распределение элементов в шихте для синтеза  $B_4C$ : а) удельная поверхность НВУ  $140 \text{ м}^2/\text{г}$ ; б) удельная поверхность НВУ  $160 \text{ м}^2/\text{г}$

Результаты рентгеноспектрального флуоресцентного анализа карбида бора.

Таблица Б.1 – Данные рентгеноспектрального флуоресцентного анализа образцов карбида бора

Оценка содержания элементов, % мас	Обр. 11-1	Обр. 11-2
Cr	0,53	0,43
Ni	0,28	0,15
Fe	0,04	0,03
Ti	0,06	0,04
Al	0,04	0,02

## Продолжение таблицы Б.1

Оценка содержания элементов, % мас	Обр. 11-1	Обр. 11-2
Ca	0,06	0,03
Si	0,04	0,02
S	0,38	0,16
Mn	0,11	0,06
Cu	0,02	0,01
Элементы до F	98,44	99,06

## Результаты гранулометрического анализа образцов карбида бора

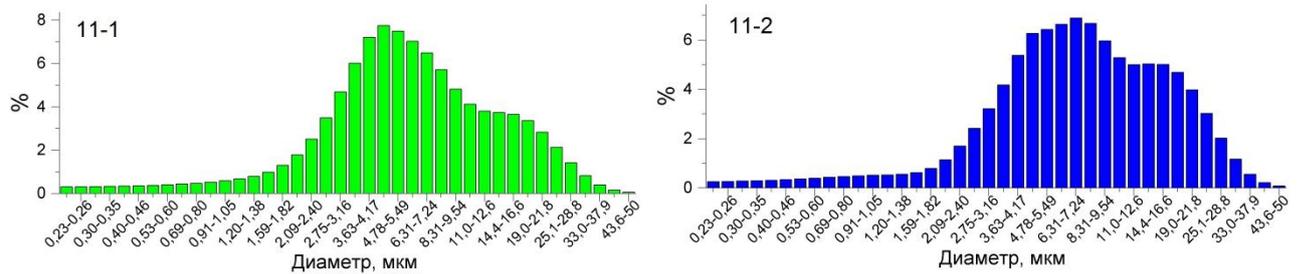


Рисунок Б.2 – Результаты гранулометрического анализа 11-1 и 11-2

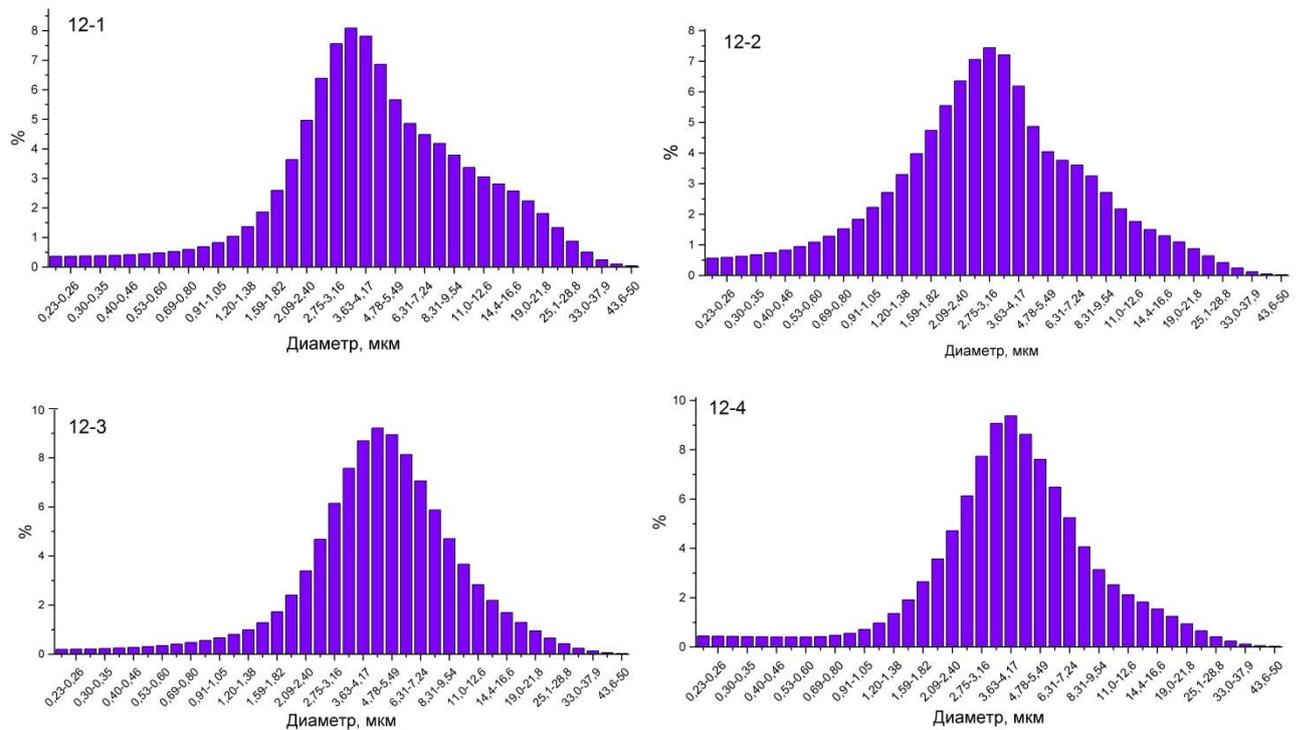


Рисунок Б.3 – Результаты гранулометрического анализа 12-1–12-4

## Результаты термического анализа образцов карбида бора.

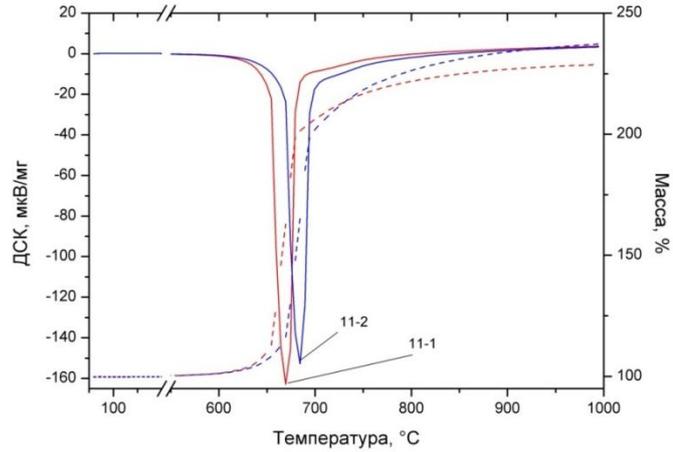


Рисунок Б.4 – Результаты термического анализа образцов карбида бора ТГ-ДСК кривые образцов 11-1 и 11-2

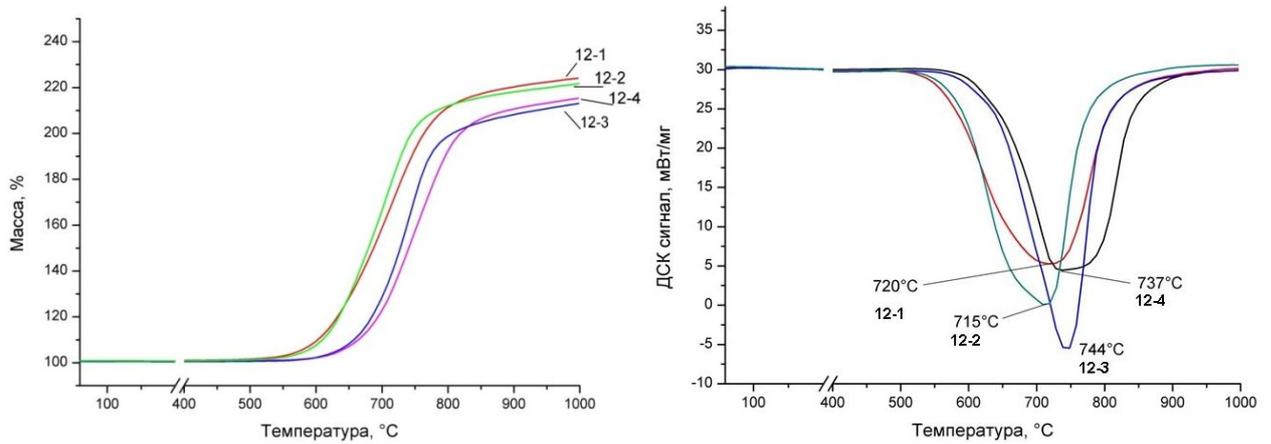


Рисунок Б.5 – Результаты термического анализа образцов карбида бора: а) ТГ-кривые образцов карбида бора 12-1–12-4, б) ДСК кривые образцов карбида бора 12-1–12-4

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

ДААННЫЕ АНАЛИЗОВ ШИХТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА ХРОМА И  
ОБРАЗЦОВ КАРБИДА ХРОМА

Результаты анализа распределения элементов в шихте для получения карбида  
хрома

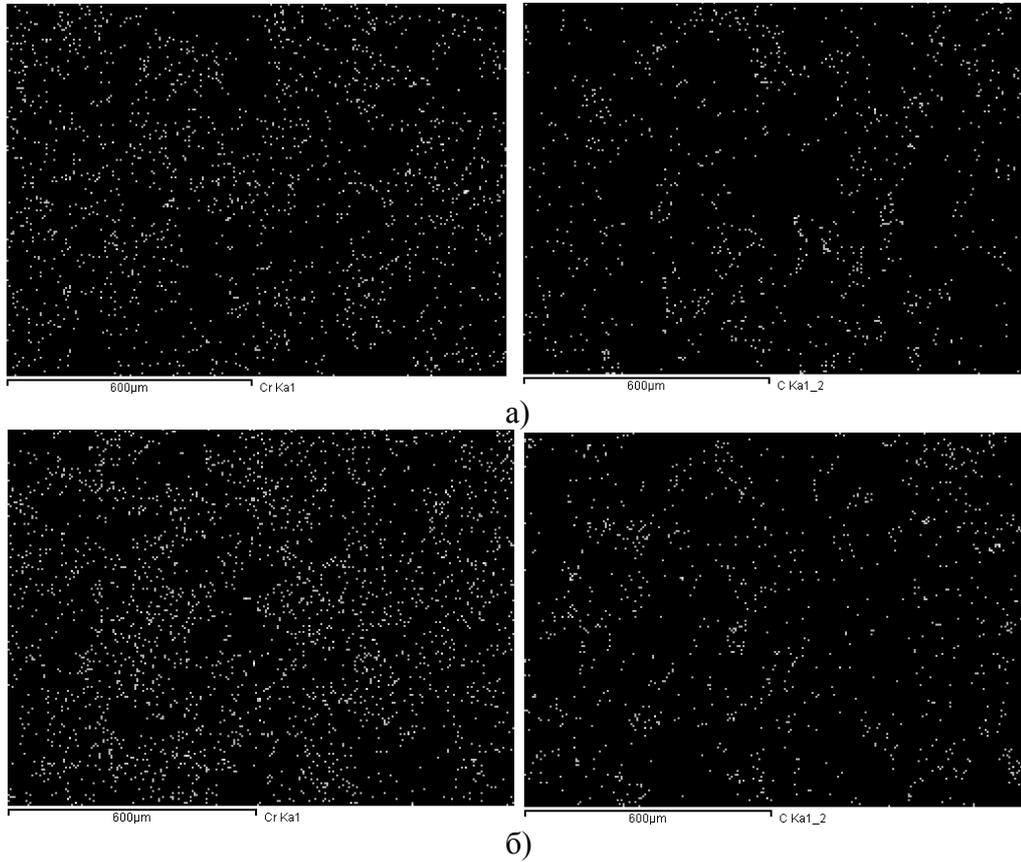
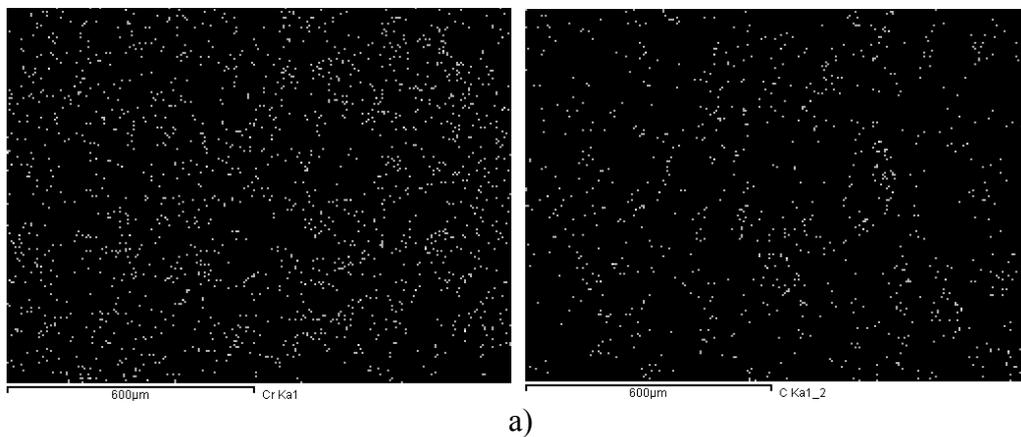


Рисунок В.1 – Распределение элементов в шихте для синтеза  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ : а) удельная поверхность НВУ  $140 \text{ м}^2/\text{г}$ , б) удельная поверхность НВУ  $160 \text{ м}^2/\text{г}$ . Смешивание совместным протиранием



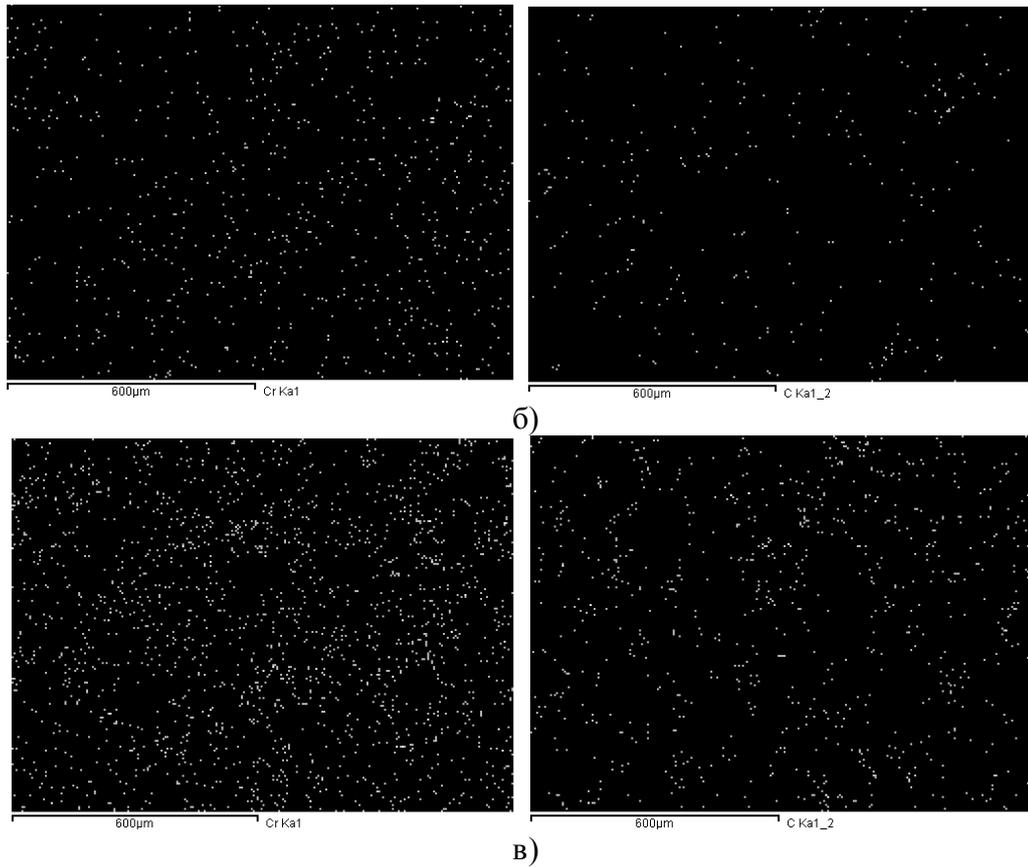


Рисунок В.2 – Распределение элементов в шихте для синтеза  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , перемешивание шихты в ШПМ: а) 15 г, 5 мин, б) 17,5 г, 5 мин, в) 20 г, 5 мин

### Результаты рентгенофазового анализа

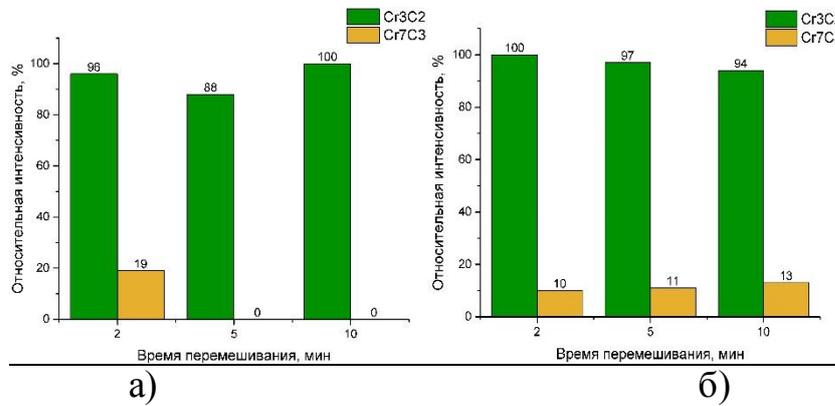


Рисунок В.3 – Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов образцов карбида хрома: а) 22-7, 22-8, 22-9; б) 22-4, 22-5, 22-6

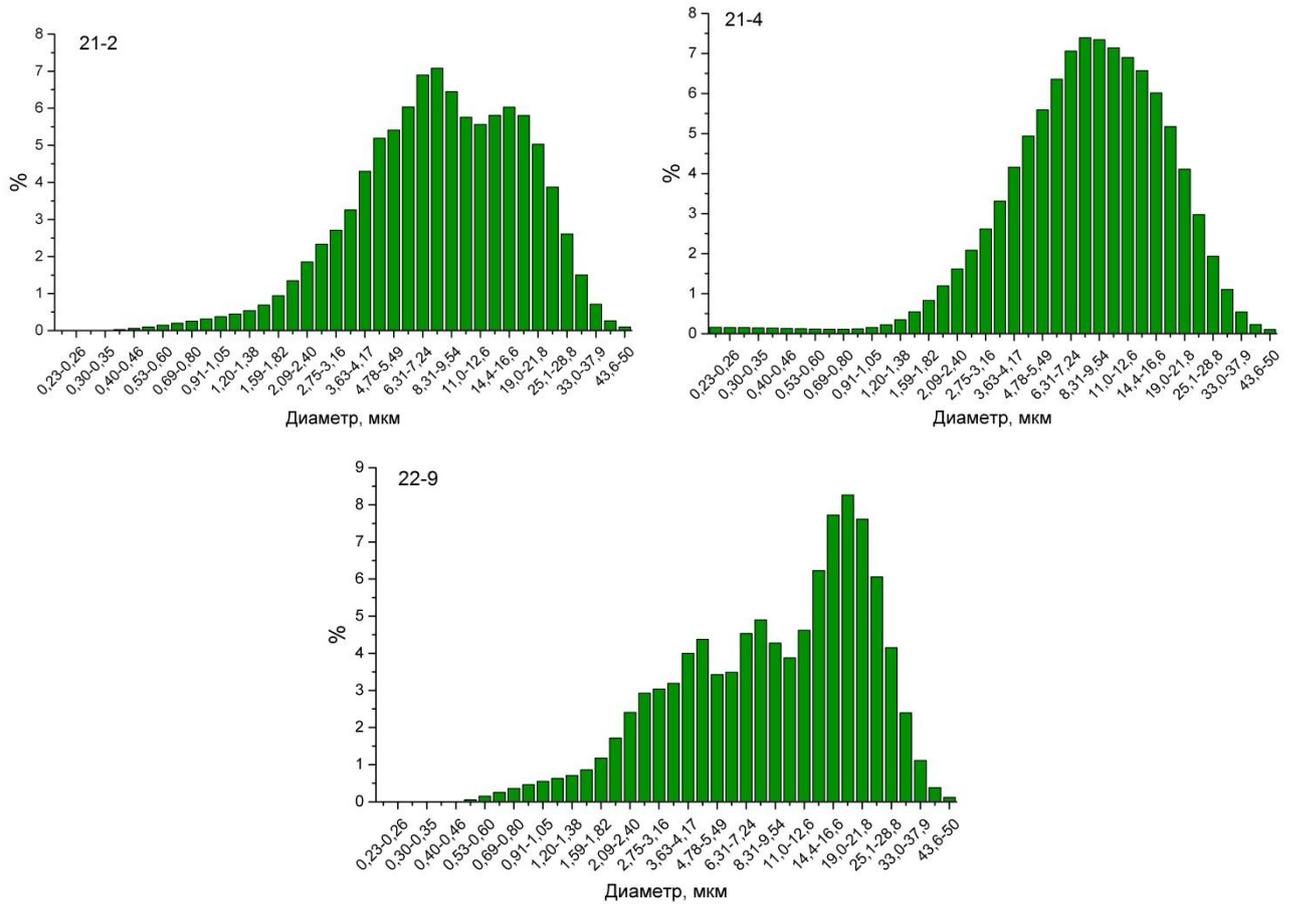


Рисунок В.4 – Результаты гранулометрического анализа образцов карбида хрома

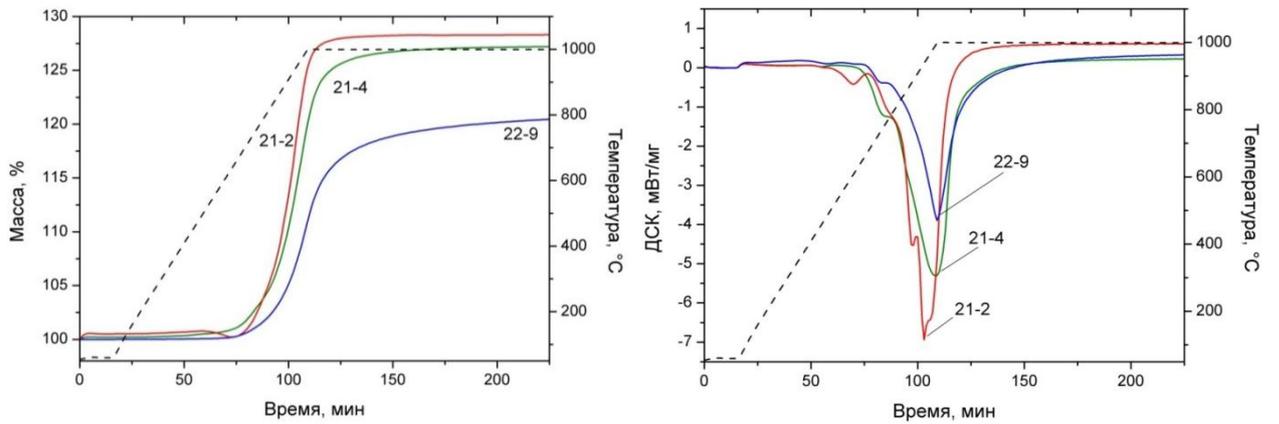


Рисунок В.5 – Результаты термического анализа образцов карбида хрома: а) ТГ-кривые, б) ДСК-кривые

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

ДАННЫЕ АНАЛИЗОВ ШИХТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИБОРИДА ХРОМА  
И ОБРАЗЦОВ ДИБОРИДА ХРОМА

Результаты анализа распределения элементов в шихте для получения диборида хрома

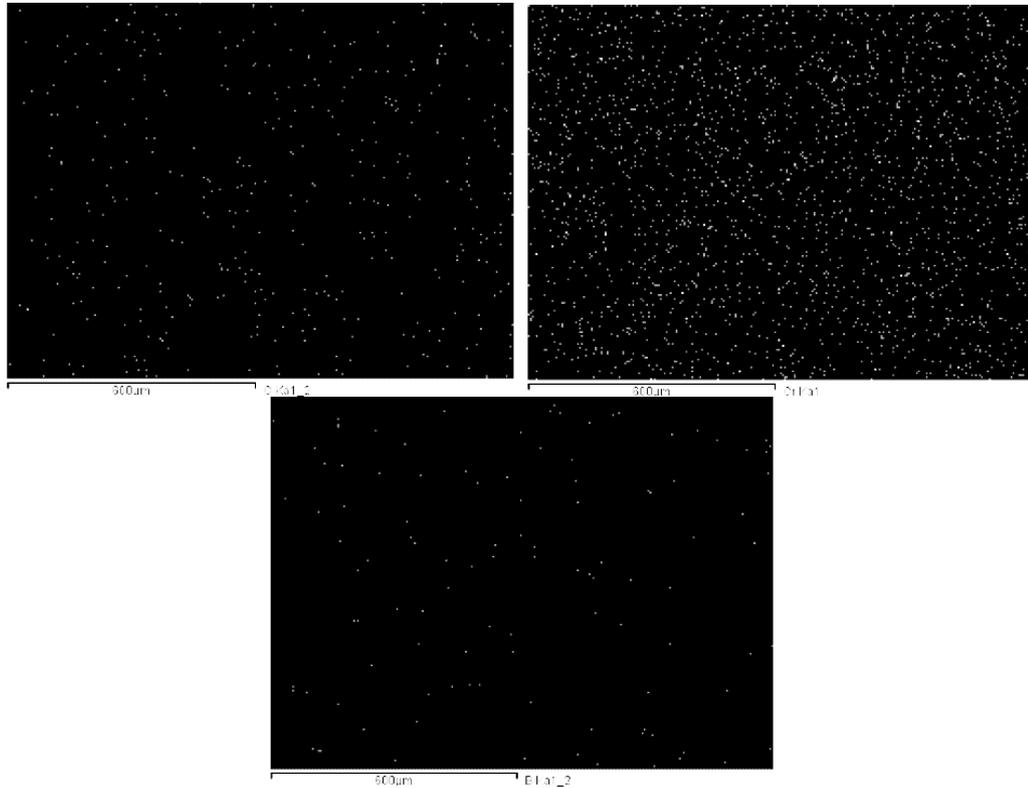


Рисунок Г.1 – Распределение элементов в шихте для синтеза  $\text{CrB}_2$  (шихту перемешивали в шаровой мельнице)

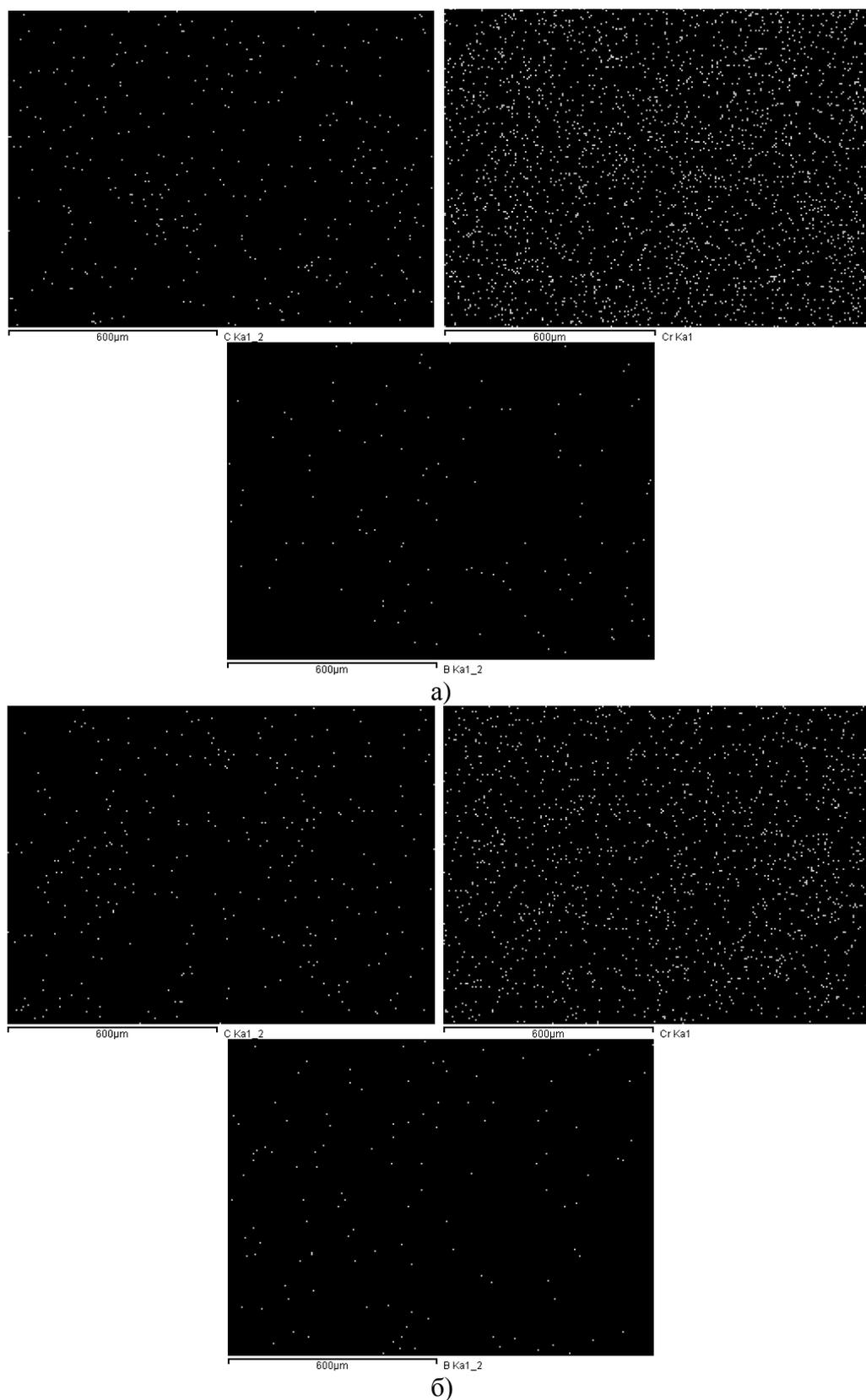


Рисунок Г.2 – Распределение элементов в шихте для синтеза  $\text{CrB}_2$ , смешивание в ШПМ: а) 10 g, 5 мин, б) 20 g, 5 мин

### Результаты исследований образцов диборида хрома

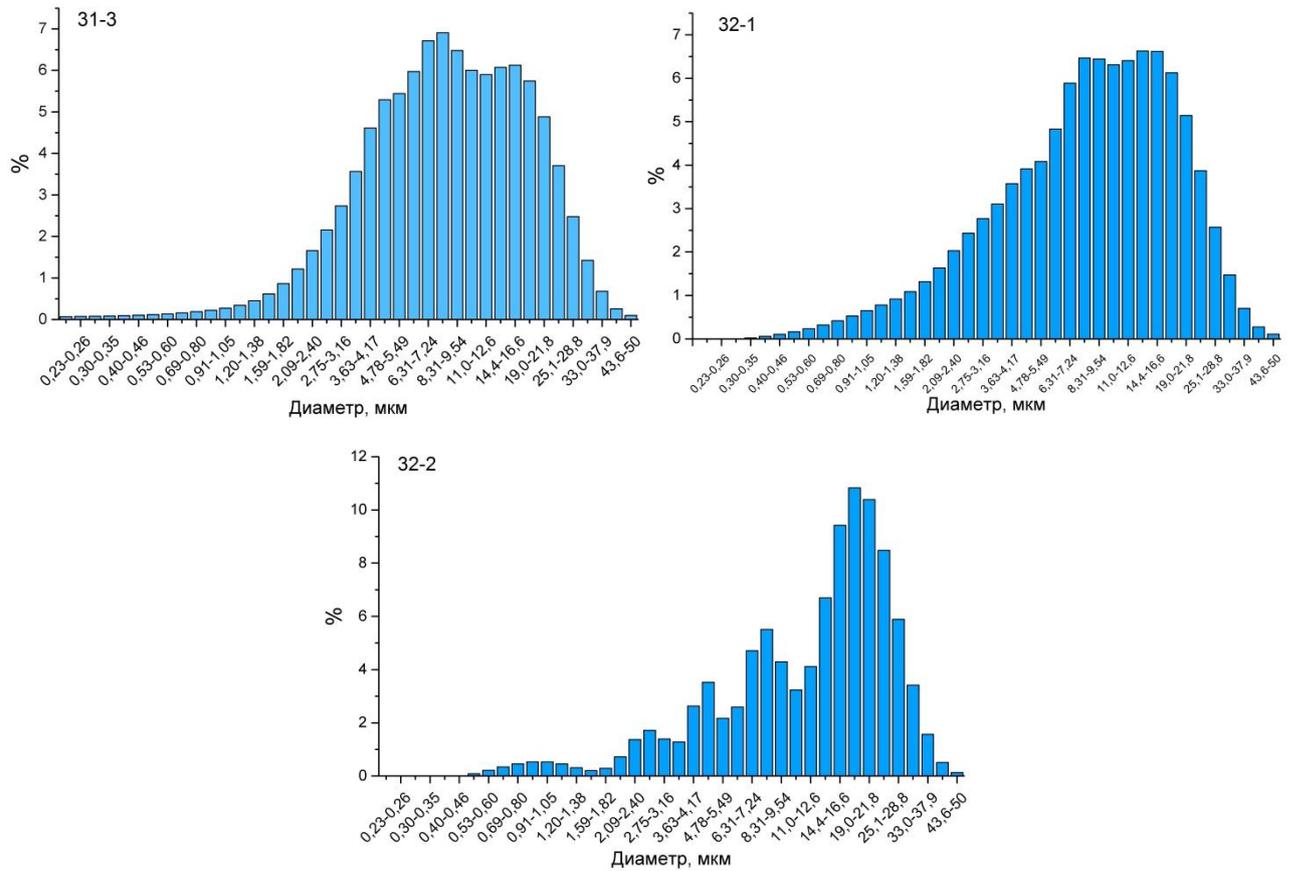


Рисунок Г.3 – Результаты гранулометрического анализа образцов диборида хрома

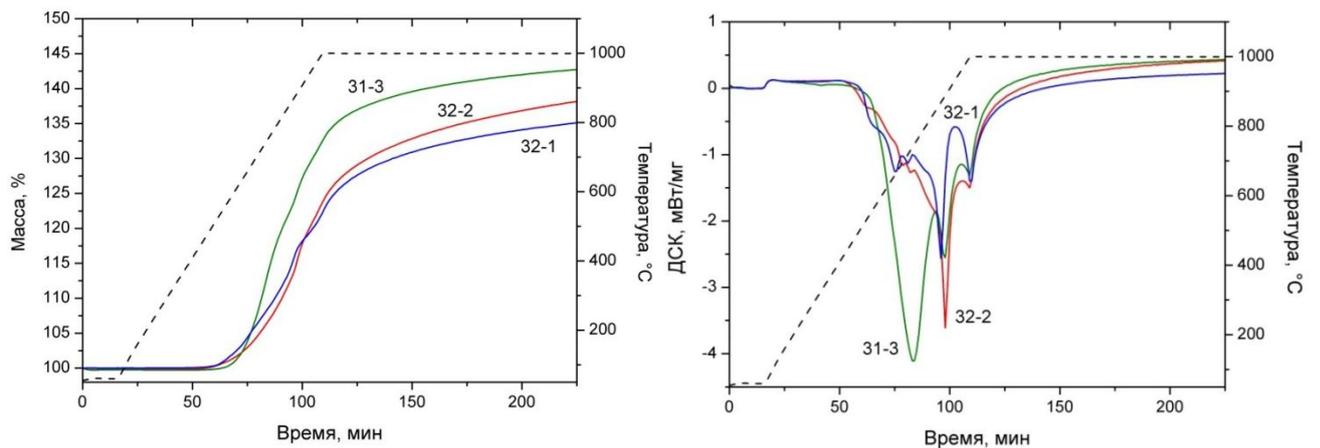


Рисунок Г.4 – Результаты термического анализа образцов диборида хрома: а) ТГ-кривые, б) ДСК-кривые

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

### ОСНОВЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С МИКРОРАЗМЕРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

#### *Токсичность*

Изучение производственных условий показали, что наибольшее загрязнение воздуха рабочей зоны при производстве тугоплавких соединений (в частности хрома) приходится на операцию загрузки и выгрузки шихты из размольного оборудования (стадия подготовки шихты). Также высокой уровень запыленности воздуха был определён на стадии просева продукта и его упаковки.

Порошки тугоплавких соединений вызывают дистрофические изменения в печени. Это в свою очередь негативно влияет на производство белков сыворотки крови и способствует повышению уровня заболеваемости среди рабочих.

Аморфный бор обладает резко выраженными гидрофильными свойствами, быстро окисляется на воздухе. Обладает повышенной активностью при действии на живые организмы. Вызывает развитие пневмокониотического процесса и катарального бронхита. Установлено, что бор и его соединения обладают умеренной токсичностью (по сравнению с оксидом бора). Рекомендуемое значение ПДК 5-7 мг/м<sup>3</sup>.

Карбид бора – вызывает заболевания легких. Действие карбида бора на легочную ткань сравнимо с действием аморфного бора. Соединение относится к IV классу опасности. Значение ПДК 6 мг/м<sup>3</sup> (по ГОСТ 12.1.005).

Оксид хрома вызывает нарушение обменных процессов в организме. При этом влияние оксида на живой организм более выражено, чем влияние соответствующего карбида. Ухудшает резистивность организма. Относится к III классу опасности. Вызывает аллергические реакции. ПДК 1 мг/м<sup>3</sup>.

Борид и карбид хрома вызывают незначительное снижение содержания гемоглобина, умеренную пролиферацию лимфо-гистиоцитарных элементов в легочной ткани, явления бронхита и перибронхита. Пыль карбида и бориды хрома оказывает значительное воздействие на белковый обмен и иммунологическую

активность организма (опыты на лабораторных крысах). Карбид и борид хрома проявляют более выраженное общетоксическое и специфическое влияние, чем металлический хром и менее выраженное, чем окись хрома [Мамырбаев, А.А. Токсикология хрома и его соединений: Монография / А.А. Мамырбаев. – Актобе: 2012. – 284 с]. Установлено, что при длительной работе пыль карбида хрома приводит к снижению обоняния. ПДК для карбида хрома  $4 \text{ мг/м}^3$ .

Борид хрома обладает фиброгенным действием, вызывает дистрофические изменения в печени и почках и миокарде. Значение ПДК  $1 \text{ мг/м}^3$ .

Сажа относится к веществам III класса опасности. Значение ПДК  $4 \text{ мг/м}^3$  (по ГОСТ 12.1.005).

Сведения о токсичности НВУ отсутствуют, следовательно, при работе с ним нужно принимать повышенные меры предосторожности. Поскольку НВУ является углеродным материалом при работе с ним можно руководствоваться мерами предосторожности при работе с сажей или графитом (IV класс опасности, ПДК –  $10 \text{ мг/м}^3$ ) по ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ.

## 10. ТРЕБОВАНИЯ К ПРИМЕНЕНИЮ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ

### 10.1. Применение средств защиты должно обеспечивать:

10.1.1. Удаление из рабочей зоны или снижение концентрации опасных и вредных веществ до установленных санитарными нормами безопасных величин;

10.1.2. Защиту работников от действия опасных и вредных производственных факторов, сопутствующих условиям работ по складированию материалов.

10.4. Средства индивидуальной защиты следует применять в тех случаях, когда безопасность работ не может быть обеспечена другими средствами и они носят вспомогательный характер и не должны подменять технические мероприятия по обеспечению нормальных условий труда.

10.5. При выборе средств защиты необходимо учитывать конкретные условия, вид и длительность воздействия опасных и вредных производственных факторов.

10.6. Обеспечение работников специальной одеждой, специальной обувью и другими средствами индивидуальной защиты должно производиться не ниже норм, предусмотренных действующими Типовыми отраслевыми нормами бесплатной выдачи специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты, утвержденными постановлениями Минтруда России, при этом кладовщики, подсобные рабочие, постоянно работающие.

10.11. Пылезащитная одежда после работы должна очищаться от пыли в помещении обеспыливания спецодежды пылесосом, а при отсутствии такого помещения - на открытом воздухе пылесосом или вручную.».

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор НГТУ  
д.т.н., профессор

 \_\_\_\_\_ Г.И. Расторгуев  
 «20» \_\_\_\_\_ 2015 г.


## АКТ

о внедрении в учебный процесс результатов диссертационной работы Дюковой К.Д. «Разработка технологии получения микроразмерных порошков карбида бора, карбида хрома и диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода»

В процессе подготовки диссертационной работы Дюковой Ксенией Дмитриевной выполнен комплекс теоретических и экспериментальных исследований по синтезу микроразмерных порошков карбида бора, карбида хрома и диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода. Результаты исследований опубликованы в четырех отечественных журналах, рекомендованных ВАК. Получено три патента на изобретения.

Настоящий акт подтверждает, что результаты диссертационной работы Дюковой К.Д. используются в учебном процессе при преподавании дисциплины «Химико-технологические процессы и аппараты смежных отраслей» (в лекциях и на практических занятиях) при подготовке студентов механико-технологического факультета НГТУ, обучающихся на кафедре Химии и химической технологии по направлению 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Декан механико-технологического факультета

к.т.н., доцент


 \_\_\_\_\_

В.В. Янпольский

## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе

А.Г. Вострецов

« 2015 г.



АКТ

о перспективах использования для создания функциональных материалов карбидов бора и хрома, полученных с применением нановолокнистого углерода аспиранткой К.Д. Дюковой (научный руководитель: к.т.н., доцент кафедры ХХТ Ю.Л. Крутский)

Карбиды бора и хрома, полученные с использованием нановолокнистого углерода (НВУ), характеризуются значительной величиной удельной поверхности ( $4,2-5,4 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $1,0-1,3 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно), высокой дисперсностью ( $0,1-0,5 \text{ мкм}$  и  $3-5 \text{ мкм}$  соответственно) и незначительным содержанием примесей ( $1,5-2 \%$ ).

Такие материалы могут найти применение в качестве упрочняющих добавок для получения высокопрочных тугоплавких матриц. Кроме того, микрочастицы этих карбидов могут спекаться при менее высоких температурах, что позволяет получать плотную керамику при пониженных параметрах процесса.

Полученные результаты по исследованию процессов синтеза высокодисперсных порошков карбидов бора и хрома и изучению их характеристик и свойств послужили основанием для включения в работы по проекту «Разработка методов темплатного синтеза функциональных наноматериалов с контролируемой микроструктурой».

С содержанием акта ознакомлен

Руководитель проекта,

зав. кафедрой ХХТ, профессор

/Н.Ф. Уваров/

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИХТТМ СО РАН  
академик РАН

Н.З.Ляхов

2016 г.

## АКТ

### О результатах испытаний микроразмерных порошков карбидов бора и хрома

Порошки карбидов бора и хрома, изготовленные на кафедре Химии и химической технологии НТГУ в рамках выполнения диссертационной работы Дюковой Ксении Дмитриевны «Разработка технологии получения микроразмерных порошков карбида бора, карбида хрома и диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода» были использованы для получения образцов керамики на автоматизированной установке для горячего прессования конструкции Института автоматизации и электротехники СО РАН (ИАиЭ СО РАН).

Полученные образцы керамики испытали для определения показателей относительной плотности и микротвердости. По результатам испытаний образец керамики из карбида бора показал относительную плотность 95%, микротвердость  $41 \pm 3,2$  ГПа; образец керамики из карбида бора с добавлением 6% масс. карбида хрома показал относительную плотность 96%, микротвердость  $46 \pm 2,8$  ГПа. Значения показателей микротвердости соответствуют величинам, характерным для керамики с высокой плотностью.

Использование микроразмерных полидисперсных порошков карбидов бора и хрома, синтезированных с применением нановолокнистого углерода, позволяет получать плотную керамику с высокими значениями микротвердости.

Акт составлен на основании протокола № 2 от 09.09.2016 г.

Заведующий лабораторией неравновесных  
твердофазных систем ИХТТМ СО РАН, д.х.н.

/Н.Ф. Уваров/