

На правах рукописи



Приписнов Олег Николаевич

**СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
КАРБИДОВ ХРОМА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ
МЕХАНОАКТИВАЦИИ**

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов» (НИТУ «МИСиС»).

Научный руководитель: **Медведев Александр Сергеевич**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Стрелецкий Андрей Николаевич доктор химических наук, Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, заведующий лабораторией кинетики механо-химических и свободно-радикальных процессов

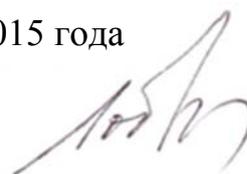
Малькова Марианна Юрьевна доктор технических наук, открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ», заведующая отделом металлургии и обогащения

Ведущая организация: Открытое акционерное общество «Композит»

Защита диссертации состоится «09» декабря 2015 года в 16-00 часов в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г.Москва, ул.Крымский вал, д.3

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ МИСиС и на сайте <http://www.misis.ru>.

Автореферат разослан « » октября 2015 года
Учёный секретарь диссертационного совета



Т.А.Лобова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Высший карбид хрома Cr_3C_2 обладает высокой температурой плавления, твёрдостью, сохраняющейся при высоких температурах, высокой химической стойкостью по отношению к различным химическим реагентам, стойкостью против окисления, и применяется для изготовления твёрдых сплавов и абразивностойких материалов.

Карбиды Cr_3C_2 и Cr_7C_3 применяются как катализаторы в процессах органического синтеза, используются для изготовления фильтров, деталей насосов, сопел для подачи агрессивных жидкостей и газов.

Имея металлический характер проводимости и малый температурный коэффициент электросопротивления, карбид хрома Cr_{23}C_6 применяется в качестве компонента постоянных низкоомных сопротивлений, работающих при температурах 300-400°C с максимальными значениями сопротивления 5-50 ом.

Наиболее распространённый и используемый в промышленности метод получения карбидов хрома – взаимодействие оксида с сажей, известный с 20-х годов 20 века.

Этот метод, а также получение карбидов хрома из элементов. требуют достижения высоких температур до 1400-1800°C и сложного аппаратного оформления. Получение карбидов хрома из элементов сопровождается продолжительной длительностью процесса (до 20-40 часов).

При таких методах, как правило, получается смесь нескольких карбидов хрома.

Недостатками известных методов получения являются: большой расход энергии, необходимость применения высоких температур, длительное время синтеза.

Актуальностью работы является разработка способа получения карбида хрома Cr_3C_2 с низким потреблением энергии и малым временем синтеза.

Методом, способствующим снижению температуры и наиболее полному взаимодействию при получении карбидов металлов VI группы, является предварительная механоактивация смеси металла и углерода. При этом можно получать карбиды стехиометрического состава для производства твёрдых сплавов и абразивностойких материалов и изделий.

Проблема получения карбида хрома Cr_3C_2 решается механохимической активацией смесей металлического хрома с углеродом и последующим нагревом в среде инертного газа.

Цели и задачи исследования. Получение высшего карбида хрома Cr_3C_2 стехиометрического состава, снижение температуры такого взаимодействия и его длительности. Другая цель – выяснение механизма карбидообразования (получения карбидов хрома) как в ходе, так и после механоактивации исходной смеси порошков углерода и хрома, при последующем высокотемпературном синтезе. Практическая задача – упрощение технологии производства карбида хрома Cr_3C_2 .

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

- исследовать влияние длительности механоактивации на процессы структуро- и фазообразования, на величину удельной поверхности и тепловыделение смеси Cr-C в процессе механосинтеза и последующего нагрева активированной смеси.

Научная новизна.

1. Предложен и подтверждён диффузионный механизм карбидообразования в системе хром-углерод как в процессе механосинтеза, так и при последующем быстром нагреве.

2. С помощью электронномикроскопических снимков обнаружена слоистая структура, образующаяся в процессе механоактивации шихты из порошков металлического хрома и сажи, состоящая из чередующихся слоёв частиц хрома, разнотипных его карбидов и прослоек остаточной сажи.

Толщины прослоек различных компонентов в слоистой структуре составляют 100-300 нм.

3. Карбидообразование начинается в ходе измельчения спустя 30 мин, когда происходит утонение некоторых частиц и слоёв Cr до 300 нм, что совпадает с диффузионным путём C в Cr, а спустя 33 мин в продуктах обнаруживаются карбиды $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 и Cr_3C_2 , с доминированием промежуточного карбида Cr_7C_3 . Последующая термообработка продукта измельчения при температурах до $1000^\circ C$ приводит к его гомогенизации с получением карбида хрома стехиометрического состава – Cr_3C_2 .

4. С увеличением длительности помола удельная поверхность растёт от ~ 1 до $10 \text{ м}^2/\text{г}$, предположительно, из-за решающего вклада сажи, которая периодически запечатывается в «капсулы» из металлического порошка и высвобождается из них в процессе измельчения и карбидообразования.

5. При помоле чистого хрома в планетарной центробежной мельнице максимальная запасаемая в дефектах решётки энергия составляет $\sim 0,02$ кДж/г или 1 кДж/моль, что характерно для металлов. В графите при удельной поверхности $500 \text{ м}^2/\text{г}$ запасается до 30 кДж/моль. При помоле смесей хрома и графита бóльшая энергия может выделяться лишь в процессе химического взаимодействия хрома с углеродом с образованием карбидов хрома, а не за счёт накопления дефектов решётки.

Практическая значимость.

Предложен способ получения высшего карбида хрома состава, близкого к стехиометрическому, при котором сокращается длительность синтеза, снижается температура начала карбидообразования, упрощается аппаратное оформление процесса.

На защиту выносятся:

- Результаты исследования влияния длительности механоактивации на процессы структуро- и фазообразования, на величину удельной поверхности и тепловыделение смеси Cr-C в процессе механосинтеза и последующего нагрева активированной смеси.

- Механизм карбидообразования и оптимальные технологические режимы получения карбида хрома с использованием механоактивации исходной смеси порошков металла и углерода.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы представлены в тезисах докладов на III и IV Международных конференциях «Фундаментальные основы механохимических технологий» (Новосибирск, 2009, 2013 гг.).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 7 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК, 2 тезисов в сборниках трудов конференций, получен патент Российской Федерации.

Достоверность результатов. Достоверность результатов обеспечена использованием общепризнанных и широко используемых в мире методик и новейших приборов для физико-химического исследования.

Личный вклад автора. Автор непосредственно принимал участие во всех этапах выполнения работы, в обсуждении и подготовке к публикации её результатов.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из 3 глав, выводов и списка использованных источников. Диссертация объёмом 98 страниц, включает 31 таблицу, 10 рисунков, список использованных источников из 73 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе дан аналитический обзор литературы, в котором приведена диаграмма состояния хром-углерод, физические свойства карбидов хрома Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , рассмотрена термодинамика образования карбидов хрома, термохимические константы, описаны способы получения карбидов хрома, их применение, а также использование предварительной механоактивации для синтеза карбидов металлов.

Во второй главе описана методика экспериментов.

Для исследований использовали порошки хрома (марка ПХ-1) и углерода (ламповая сажа, марка П80ЧТ), аргон газообразный высокой чистоты ТУ 6-21-12-94. Механическое активирование исходной шихты в соотношении $\text{Cr}:\text{C}=6,52$ по массе (из расчёта образования Cr_3C_2) осуществляли в центробежной планетарной мельнице (ЦПМ) ЛАИР-0.015 при следующих условиях: рабочий объём барабана – 250 см^3 ; частота вращения водила – 548 мин^{-1} ; центростремительное ускорение по оси барабана – 25 g ; частота вращения барабана – 1370 мин^{-1} ; соотношение шаровая загрузка : шихта по массе в 200:10 (20:1), 200:5 (40:1). Длительность механоактивации набиралась дискретно: измельчение в течение 3 мин и охлаждение перед следующим измельчением.

Высокотемпературное взаимодействие не активированных и активированных компонентов шихты проводили на установке дифференциально-термического анализа (ДТА). Нагрев происходил в атмосфере аргона. Печь нагревали до температуры 900°C в верхнем положении, выше уровня образца и эталона, и затем опускали до уровня образца и эталона, что обеспечивало высокую скорость нагрева (\sim от 3,5 до $6^\circ\text{C}/\text{c}$).

Рентгеновский качественный и количественный фазовый анализы шихт после механоактивации и ДТА производили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4.0 с применением $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Измерение содержания кислорода и азота в шихте после механоактивации и ДТА выполняли на приборе фирмы «LECO» TC-136 (США) методом восстановительного плавления в индукционной печи при температуре до 3000°C в среде инертного газа-носителя гелия. Кислород измерялся инфракрасным детектированием, азот – по коэффициенту теплопроводности.

Содержание железа и других элементов в шихте после механоактивации определяли качественным спектральным анализом с использованием спектрографа с плоской дифракционной решёткой PGS-2 (фирмы Карл Цейс, Германия).

Общий и свободный углерод в шихте после механоактивации и ДТА анализировали методом пиролитического сожжения навески анализируемой шихты в токе кислорода.

Общий углерод определяли сожжением навески образца с окисью свинца в кварцевой лодочке при температуре 1100°C. Образующийся при этом диоксид углерода поглощали аскаритом, который затем взвешивали.

Свободный углерод определяли сожжением навески анализируемого продукта в токе кислорода в кварцевом стаканчике, заполненным дроблённым кварцем, при температуре 600°C. Образующийся диоксид углерода поглощали аскаритом и определяли гравиметрически.

Карбидный углерод вычисляли как разницу между общим и свободным углеродом.

Структуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO-EVO-40 при токе через образец $\sim 10^{-9}$ А и ускоряющем напряжении от 20 до 30 кВ.

Термодинамический анализ возможных взаимодействий в системе Cr-C осуществляли на ЭВМ с использованием программы ИВТАНТЕРМО.

Теоретический расчет равновесных составов фаз в системе Cr-C проводили на ЭВМ с использованием программы ThermoDyn 3,5.

Удельную поверхности образцов хром-углерод определяли методом БЭТ по адсорбции аргона при температуре жидкого азота.

В третьей главе представлены экспериментальные данные по фазовым превращениям при механоактивации и отжиге, особенности ДТА-анализа, структурные превращения при механоактивации, термодинамическая оценка возможных реакций, термодинамическая оценка равновесного состава фаз, механизм карбидообразования при механоактивации, изменение характеристик смеси при механоактивации и последующей высокоскоростной термообработке, поисковые эксперименты по СВС-компактированию.

Экспериментальные данные по фазовым превращениям при механоактивации и отжиге. Изучено влияние продолжительности механоактивации от 0 до 43 мин смеси Cr-C при соотношении Cr:C=6,52 по массе при соотношениях шары: материал (ш:м) 200:10 (20:1) и 200:5 (40:1), на удельную поверхность, энергию открытой поверхности, размер и структуру частиц. Определена температура начала взаимодействия Cr с C после механообработки и после механообработки и высокоскоростной термообработки до 1000°C. Оценена длина диффузионного пути углерода в хrome при механоактивации и высокоскоростной термообработке до 1000°C, а также тепловые эффекты экзотермических реакций.

При механоактивации смеси Cr-C, по данным РФА в ней после механоактивации в течение 30 мин присутствует в основном хром, и рентгеноаморфный углерод. При $\tau_a > 30$ мин происходит образование зародышевых структур, напоминающих структуры карбидов хрома Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₃C₂.

Получены данные РФА механически активированной шихты Cr-C (соотношение ш:м=20:1 и 40:1) и после высокоскоростной термообработки (ДТА). Показано, что в ходе механоактивации не весь углерод успевает прореагировать, часть его (от 6 до 9%) остаётся в свободном виде (табл. 1,2).

Таблица 1. Содержание хрома (% об.) и карбидов хрома (% вес.) в шихте после механоактивации (соотношение ш:м = 20:1) в зависимости от продолжительности активации по данным РФА с учётом свободного углерода

Продолжительность активации, мин.	Содержание хрома, % об.*	PHAN % (% масс.)				
		Cr	Cr ₃ C ₂	Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆	C
21	100,0					
30	92,6					
33	64,3	49,2	6,5	32,2	2,8	9,3
43	37,6	33,9	15,8	34,7	8,0	7,6

*- данные по отношению интенсивности линии (002) α -Cr к интенсивности линии (111) Ni-эталона

Таблица 2. Фазовый состав механически активированной шихты Cr-C после высокоскоростной термообработки до 1000°С с учётом свободного углерода (соотношение ш:м = 20 : 1)

Продолжительность активации, мин.	Содержание фаз, %					
	Cr ₃ C ₂	Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆	Cr ₂ O ₃	Cr	C
0	8,0	13,6	6,8	0	61,0	10,6
9	12,2	17,7	13,1	2,3	45,5	9,2
12	12,1	46,5	8,1	4,6	21,8	6,9
15	23,3	47,1	8,4	4,5	11,5	5,2
18	19,0	51,0	5,7	6,9	11,8	5,6
21	51,6	30,0	3,0	6,9	5,3	3,2
24	47,9	32,5	4,4	5,4	6,2	3,6
27	78,7	14,1	0	5,9	0	1,3
30	77,0	14,7	0	6,9	0	1,4
33	71,4	21,2	0	5,7	0	1,7
36	73,4	20,1	0	5,0	0	1,5
40	79,7	15,4	0	3,8	0	1,1
43	78,3	17,4	0	3,2	0	1,1

Аналогичные результаты получены при другом соотношении ш:м.

Присутствие оксида хрома Cr₂O₃ (табл. 2) можно объяснить адсорбцией кислорода из воздушной среды на поверхности порошка хрома во время механоактивации и наличием адсорбированного кислорода на поверхности сажи. Адсорбированный кислород реагирует с хромом с

образованием Cr_2O_3 в процессе высокоскоростной термообработки, что подтверждается данными анализа на кислород исходного порошка хрома, шихты до и после механоактивации (табл. 3) и данными ДТА (табл. 4) при продолжительности помола 33 мин.

Таблица 3. Содержание кислорода в исходных порошках хрома и углерода (сажи) до механоактивации, в смеси Cr-C шихте после 33 мин механоактивации, и в смеси Cr-C после 33 мин механообработки и высокоскоростной термообработки до 1000°C

Объект исследования	Содержание кислорода, %
Хром исходный (до механоактивации)	0,20
Углерод (сажа) исходная (до механоактивации)	0,53
Смесь Cr-C после 33 мин механообработки	2,80
Смесь Cr-C после 33 мин механообработки и высокоскоростной термообработки до 1000°C	2,58

На рис. 1 приведена зависимость температуры начала превращения t_i от продолжительности активации. При соотношении ш:м=20:1 с ростом времени помола $\tau_{ма}$ от 12 мин до 30 мин t_i падает с 630°C до 300°C . После 30 мин помола, как видно из табл. 1, карбиды начинают образовываться уже в барабане мельницы. Эти карбиды, как продукты реакции, пассивируют поверхность раздела исходных реагентов – Cr и C, так как углерод вынужден диффундировать к хрому через толщу этих карбидов.

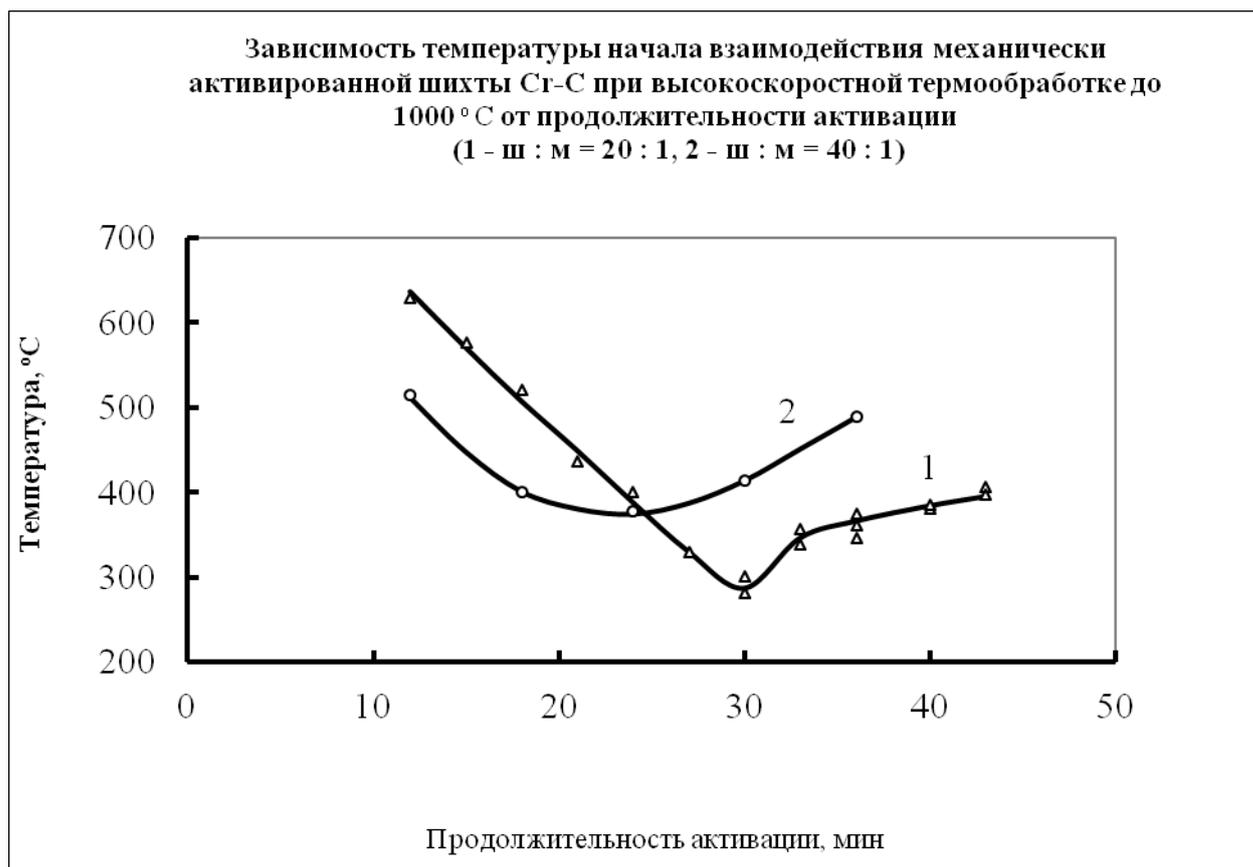


Рис. 1

Площадь чистой межфазной поверхности Cr/C из-за карбидов также сокращается. В результате, как это видно из рис. 1, при $\tau_{ma} > 30$ минут t_i начинает расти. При ш:м=40:1, среднестатистическая частица порошка претерпевает вдвое больше пластических деформаций при ударах шаров по сравнению с загрузкой ш:м=20:1. При этом для достижения той же самой t_i требуется меньшее время помола. Однако, локальный разогрев контактных зон в случае ш:м=40:1 сильнее, так как энергия удара шаров достаётся меньшему количеству порошка. В результате, карбидообразование в барабане усиливается и t_i удастся снизить лишь до $\sim 370^\circ\text{C}$, а не до 300°C как раньше, причем минимуму t_i отвечают ~ 24 мин помола, а не 30.

При механосинтезе, ситуация, когда один из компонентов преимущественно налипает на шары и стенки барабана, встречается весьма часто. Поэтому для получения молотого порошка требуемого химического состава приходится закладывать в барабан искаженный состав шихты, –

одни компоненты брать в избытке, другие в недостатке. Компоненты различаются по адгезионным свойствам, что и приводит к преимущественному налипанию.

Образованию высшего карбида хрома (Cr_3C_2) стехиометрического состава препятствуют превышение частицами Cr или прослойками Cr длины диффузионного пути углерода в хrome при механосинтезе и отжиге. С увеличением длительности помола от 0 до 30 мин, доля исходного реагента (Cr), успевающего при последующем быстром отжиге вступить в реакцию с углеродом (или кислородом) увеличивается с 30 до 100%. В соответствии с этим, растет представленный на рис. 2 тепловой эффект реакции при отжиге (кривая 1, ш:м = 20:1).

Заметим, что, несмотря на малую массовую долю оксида Cr_2O_3 , не превышающую 7 %, вклад его в тепловыделение весьма значителен, так как энтальпия образования грамм-атома оксида Cr_2O_3 превосходит таковую для карбидов Cr_3C_2 и Cr_7C_3 (табл. 4).



Рис. 2

Таблица 4. Расчётные и фактические тепловые эффекты экзотермических реакций в системе Cr-C при T= 1300K, ш:м =20:1

Продолжительность активации	Расчётное тепловыделение при образования карбидов и оксида хрома					Фактическое Тепловыделение	ΔQ
	Cr ₂₃ C ₆	Cr ₇ C ₃	Cr ₃ C ₂	Cr ₂ O ₃	Сумма Σ	Экспериментальные данные	$Q_{\text{факт}} - Q_{\text{теор}}$
мин	кДж / г шихты						
0	0,014	0,045	0,032	0,000	0,091	0,299	0,208
9	0,028	0,059	0,049	0,170	0,306	0,355	0,049
12	0,017	0,155	0,048	0,341	0,561	0,406	-0,155
15	0,018	0,157	0,093	0,334	0,602	1,037	0,435
18	0,012	0,170	0,076	0,511	0,769	0,777	0,008
21	0,006	0,100	0,205	0,511	0,822	1,080	0,258
24	0,009	0,108	0,191	0,400	0,708	1,237	0,529
27	0,000	0,047	0,313	0,437	0,797	1,495	0,698
30	0,000	0,049	0,306	0,511	0,866	1,813	0,947
33	0,000	0,072	0,149	0,430	0,651	1,443	0,792
43	0,000	0,059	0,120	0,237	0,416	0,970	0,554

Теплоты образования при 25°C для карбидов Cr₃C₂, Cr₇C₃ и оксида Cr₂O₃ составляют, соответственно, 89,9; 177,9 и 1130,4 кДж/г-м, где г-м – грамм-молекула. В пересчёте на 1 г хрома они равны 0,58; 0,49; и 10,87 кДж/г, соответственно. Таким образом, окисление 1г хрома даёт приблизительно в 20 раз больший энергетический эффект, чем карбидообразование, однако, совместный тепловой эффект реакций карбидообразования и окисления не может превышать 0,95 кДж/г (нормировка на грамм шихты Cr –C).

Запасаемая в дефектах кристаллической структуры энергия может составлять лишь несколько сотых кДж/г и не обеспечит разницу эксперимента и расчёта.

Структурные превращения при механоактивации. При продолжительности механоактивации свыше 30 мин происходят структурные изменения хрома. На первую, самую сильную линию (110) α -Cr накладывались линии от зарождающихся карбидов хрома (Cr₂₃C₆, Cr₇C₃,

Cr_3C_2). Для анализа тонкой кристаллической структуры хрома выбрана относительно чистая пара линий (002) (рис. 5б) и (103) с углами дифракции 2θ на CuK_α -излучении, равными соответственно 64,6 и 115,3°.

Профили линий аппроксимировались псевдофойггианами, т.е. линейными комбинациями функций Коши и Гаусса с одинаковой шириной на половину высоты.

Результаты расчёта приведены в табл. 5.

Таблица 5. Параметры тонкой кристаллической структуры α -Cr в зависимости от продолжительности механоактивации

Продолжительность активации, мин	$\langle D \rangle_{vol}, \text{Å}$	$\varepsilon, \%$	$\langle D \rangle_{area}, \text{Å}$	$\varepsilon_l, \%$
21	1043	0,021	537	1,580
30	574	0,048	215	1,783
33	242	0,102	91	2,136
43	158	0,141	66	2,406

Видно, что обе деформации ε и ε_l растут с увеличением продолжительности активации, тогда как средний размер области когерентного рассеяния падает, свидетельствуя о нарастающем разупорядочении структуры α -Cr.

Поскольку, растворимость углерода в хrome мала даже при механической обработке их смеси, карбидообразование может происходить только на границе раздела фаз Cr-C вероятно, за счёт диффузии более подвижных атомов углерода сначала непосредственно в хром, а затем в хром, через слой образовавшегося карбида.

Как хорошо известно, при механоактивации образуется дисперсный «рулет» из чередующихся слоёв компонентов смеси. При этом имеется предел механического измельчения, т.е. утонения слоя «рулета». Обычно, предельная толщина слоя составляет 100-1000Å. Оценка длины диффузионного пути углерода может быть проведена по формуле

$$x = \sqrt{2Dt},$$

где $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ – коэффициент диффузии, t – время механического воздействия (когда происходит значительный разогрев, ускоряющий диффузию), Q – энергия активации диффузии, R – универсальная газовая постоянная, D_0 – предэкспоненциальный фактор.

Для времени обработки 2000 с длина диффузионного пути x в зависимости от температуры представлена в табл. 6.

Таблица 6. Длина диффузионного пути углерода в хrome

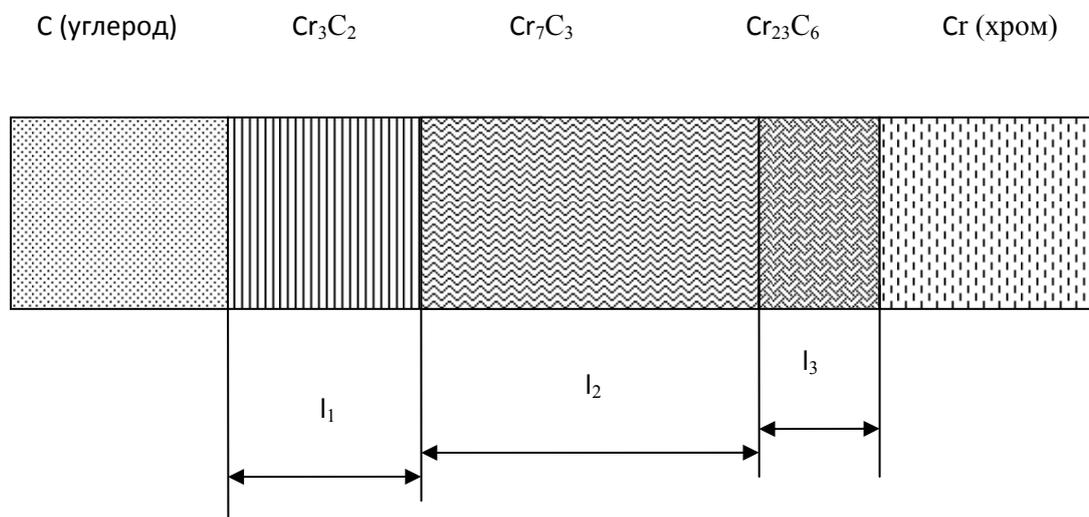
Температура, К	300	350	400	450	500	550
Длина диффузионного пути, Å	0*	0	39	243	1059	3525

* Нули проставлены в тех случаях, когда длина диффузионного пути меньше межзатомного расстояния.

Как видно из табл. 6, при толщине слоев «рулета» ≈ 1000 Å, разогрев смеси Cr-C до 200-250°C достаточен для завершения диффузионного превращения. Диффузия в условиях механической обработки может быть значительно ускорена, поскольку в результате пластической деформации образуется развитая система дислокационных трубок и границ зерен.

Суммарный диффузионный путь (помол + ДТА) $L = \sqrt{L_1^2 + L_2^2}$, где L_1 – путь при помолe, L_2 – путь при ДТА.

Схематично процесс карбидообразования можно изобразить как слоистую структуру



На границе раздела фаз C/Cr происходит диффузия углерода в хром. При этом, как показано на схеме, между Cr и C образуются прослойки карбидов $Cr_{1-x}C_x$, с толщинами l_i и уменьшающимся по мере движения от C к Cr содержанием (атомной доли) x углерода в карбиде. При диффузии в равновесных условиях, в процессе будут участвовать все карбиды хрома, представленные на равновесной диаграмме состояния Cr–C.

Толщины прослоек карбидов в сэндвиче растут со временем t по диффузионному закону

$$l_i(t) = \sqrt{2 A_i \cdot t},$$

где $A_i \approx D_i \cdot \Delta x_i$, D_i – коэффициент диффузии C в i -ом карбиде, Δx_i – ширина концентрационной области существования i -ого карбида.

Наиболее толстыми оказываются прослойки тех карбидов, которые сильнее всего могут отклоняться от стехиометрии, и в которых углерод наиболее подвижен. Соответственно, объёмная доля таких карбидов будет максимальна. С исчерпанием исходных реагентов (Cr и C), этот механизм роста нарушится и начнётся перераспределение углерода между карбидами. В конечном счёте, образуется один карбид, отвечающий составу шихты. В барабане при помоле продолжительностью до 43 мин реализуется этот случай. При реакционной диффузии в условиях мельницы быстрее всего растёт прослойка карбида Cr_7C_3 , хотя шихта отвечает составу Cr_3C_2 .

В реальных условиях помола слои Cr и C в пластинчатом рулете имеют различную толщину, так что и исчерпание таких слоёв, то есть поглощение их напозлающими с двух сторон карбидами происходит не одномоментно. Поэтому картина доминирования одного из карбидов на этой стадии роста, например Cr_7C_3 , несколько смазывается.

Инкубационный период карбидообразования в барабане мельницы составляет около 30 мин. Возможно, этот период обусловлен развитием не

только межфазной, но и межзёрненной поверхности в хроме, которая возникает при измельчении зерна. Развитая сетка границ зёрен в Cr является результатом ускоренной диффузии углерода при низких температурах. Однако, карбидообразование, изученное в настоящей работе как непосредственно во время помола, так и при последующем быстром отжиге, удовлетворительно описывается и обычной внутризёрненной диффузией углерода в хроме. Из-за отсутствия данных по диффузии С в карбидах Cr, вместо эффективного коэффициента диффузии углерода в сэндвиче из карбидов использовался коэффициент диффузии С в α -Cr.

В табл. 7 приведены расчётные значения путей диффузии С в Cr за время быстрого отжига в установке ДТА, то есть при равномерном нагреве от комнатной температуры T_{room} до температуры начала экзотермического превращения карбидообразования T_{onset} , в предположении радиационного теплообмена.

Таблица 7. Оценка длины диффузионного пути углерода в хроме при механоактивации и высокоскоростной термообработке системы Cr-C

продолжительность активации	Длина диффузионного пути С в Cr при механоактивации, $T \sim 523\text{K}$	Время нагрева до начала взаимодействия компонентов шихты Cr-C при ДТА, t_{onset}	Температура начала взаимодействия компонентов шихты Cr-C при ДТА T_{onset}		Длина диффузионного пути С в Cr при ДТА до начала взаимодействия	Суммарная длина диффузионного пути С в Cr при механоактивации и ДТА
			$^{\circ}\text{C}$	К		
мин.	нм	с	$^{\circ}\text{C}$	К	нм	нм
9	99	112	693	966	5210	5210
12	114	90	629	902	2710	2710
15	128	75	488	762	581	585
18	140	75	521	795	849	860
21	151	63	437	710	279	317
24	161	64	438	711	285	327
27	171	50	330	603	47	177
30	181	40	301	574	24	183

Диффузионный путь за время отжига равен:

$$L_{\text{ДТА}} = \sqrt{2 \int_0^{t_{\text{onset}}} D(t') \cdot dt'}$$

где $D(t) = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT(t)}}$, $D_0 = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, $Q = 110 \text{ кДж/моль}$.

Суммарный диффузионный путь:

$$L = \sqrt{L_{\text{МС}}^2 + L_{\text{ДТА}}^2}$$

где – диффузионный путь при механосинтезе продолжительностью, протекающем при температуре $\sim 250^\circ\text{C}$.

Установлению равновесия препятствует кинетический фактор – превышение частицами Cr или прослойками Cr в рулете длины диффузионного пути углерода в хrome при механосинтезе и отжиге. С увеличением времени активации от 9 до 30 мин, рулет все более истончается и доля исходного реагента – Cr, успевающего при последующем быстром отжиге вступить в реакцию с углеродом (или кислородом) увеличивается с 30 до 100%.

Термодинамическая оценка возможных реакций.

Термодинамические расчёты возможных реакций в системе Cr-C и реакций образования карбидов хрома – Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 при взаимодействии оксида хрома Cr_2O_3 с углеродом в интервале температур 300-1300К выполнены с использованием программы ИВТАНТЕРМО.

Термодинамическая оценка равновесного состава фаз.

Теоретический расчёт равновесных составов фаз в системе Cr-C-N-O в интервале температур 300–900К выполнен с использованием программы ThermoDyn 3.5. Показано наличие на всём исследуемом интервале температур (300–900К) наличие двух соединений хрома – карбида Cr_3C_2 (97,7%) и оксида Cr_2O_3 (2,12%) , а также свободного углерода C (0,18%). Это не противоречит экспериментальным данным, приведённым в табл. 2.

С использованием программы ThermoDyn 3.5 произведёны теоретические расчёты равновесного состава фаз в системе Cr – C – O – Ar с учётом возможной адсорбции разного количества кислорода от 0,1 до 0,5 г из воздушной среды барабана–активатора на поверхности порошков хрома и углерода при механообработке. Расчёты проводили в интервале температур 300–1300К, соответствующем условиям высокоскоростной термообработки.

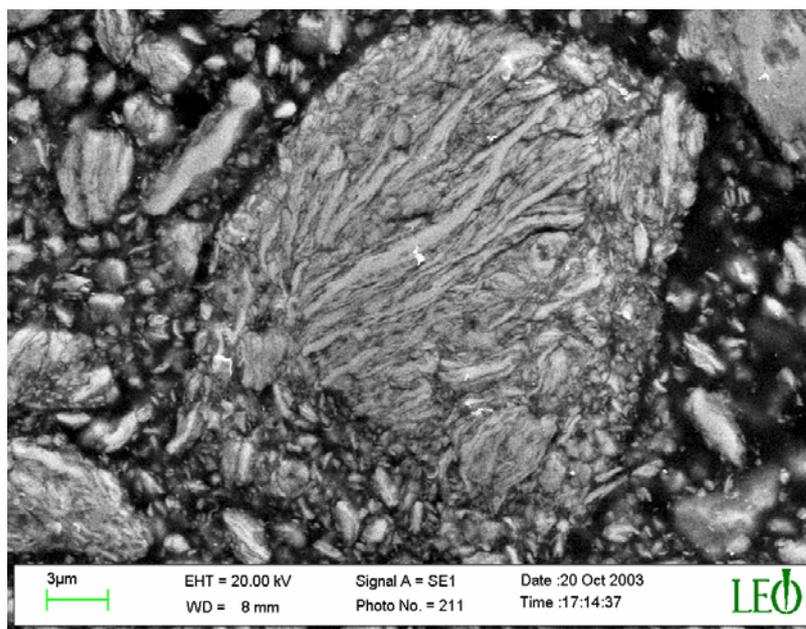
Расчёты показали, что при нагреве смеси Cr–C–O до $t \leq 1000^\circ\text{C}$ должно иметь место равновесие трёх фаз – соединений высшего карбида хрома – Cr_3C_2 , среднего карбида хрома – Cr_7C_3 , оксида хрома – Cr_2O_3 и свободного углерода в различных соотношениях (% по массе) в зависимости от исходного содержания кислорода в смеси. Соотношения Cr_3C_2 : Cr_7C_3 должны быть равны 83,85:16,15; 68,5:31,5; 52,91:47,09; 37,08:62,92; 21,01:78,99 при содержании адсорбированного кислорода на частицах хрома и углерода 0,1; 0,2; 0,3, 0,4 и 0,5 г, соответственно.

Содержание карбидов хрома (Cr_3C_2 и Cr_7C_3) в смеси Cr-C после 33 мин механообработки и высокоскоростной термообработки до 1000°C равно 71,4 и 21,2%, соответственно, что сопоставимо с рассчитанными содержаниями по программе ThermoDyn 3.5. (83,85 и 16,15%).

Механизм карбидообразования при механоактивации. Если частица хрома с первоначальным размером 7 мкм утоняется до пластины «рулета» в 200 нм, то путь диффузии углерода в хром сокращается и возрастает поверхность контакта хрома с углеродом.

На рис. 3 приведён один из электронномикроскопических снимков частицы смеси хром-углерод, образующейся в процессе механоактивации и имеющей форму «рулета» с перемежающимися слоями компонентов смеси.

Рис. 3. Электронномикроскопический снимок смеси Cr-C после механоактивации 27 мин



Изменение характеристик смеси при механоактивации и последующей высокоскоростной термообработке. Результаты влияния продолжительности механоактивации смеси Cr-C (Cr:C= 86,7:13,3) от 0 до 43 мин на удельную поверхность, диаметр частиц и энергию открытой поверхности смеси после механообработки представлены в табл. 8.

Таблица 8. Характеристики исходных порошков сажи и хрома и шихты Cr-C после механоактивации и высокоскоростной термообработки при 1000°C

Исследуемый образец	$S_{уд}, м^2/г$	Диаметр частиц $D, \text{Å}$	Энергия открытой поверхности $U, \text{кДж/моль}$
Хром исходный	0,14	59600	0,017
Сажа исходная	8,40	3150	0,32
Исходная смесь Cr-C	1,25	8000	0,12
Механообработка 9 мин.	4,05	2470	0,40
Механообработка 21 мин.	10,30	970	1,02
Механообработка 27 мин.	4,30	2330	0,43

Механообработка 30 мин.	6,10	1640	0,61
Механообработка 30 мин. и ДТА	2,80	3570	0,28
Механообработка 33 мин.	1,57	6370	0,16
Механообработка 36 мин.	10,20	980	1,01
Механообработка 43 мин.	3,70	2700	0,37

Скачки удельной поверхности смеси Cr-C после механоактивации могут быть связаны с периодическим разрушением частиц-рулетов и высвобождением запечатанной в них сажи.

Сравнительный анализ данных РФА и тепловыделений шихт Cr-C после механоактивации и высокоскоростной термообработки в интервале времен помола 30-43 мин. с теми же шихтами, хранившимися в течение 18 месяцев (табл. 9), показал, что запасенная энергия и характеристики активированной шихты почти полностью сохраняются в течение длительного периода времени. На поверхности механообработанной шихты Cr-C в процессе хранения в течение 18 месяцев образуется оксид хрома Cr₂O₃ (до 2,5% от массы шихты), что, вероятно, связано с недостаточно герметичными условиями хранения.

Таблица 9. Фазовый состав и тепловыделение механически активированной и отожжённой шихты Cr-C (исходной и после 18 месяцев хранения)
(соотношение ш:м = 200:10)

Продолжительность активации, мин.	Содержание фаз, %						Тепловыделение при ДТА, кДж/г шихты		% потери тепла при ДТА
	Cr ₃ C ₂		Cr ₇ C ₃		Cr ₂ O ₃		Исходная шихта	после 18 месяцев	
	Исходная шихта	После 18 месяцев	Исходная шихта	После 18 месяцев	Исходная шихта	После 18 месяцев			Исходная шихта
30	78,1	76,4	14,9	14,1	7,0	9,5	1,81	1,76	2,8
36	74,5	74,4	20,4	19,7	5,1	5,9	1,30	1,25	3,8
40	80,6	*	15,6	*	3,8	*	1,24	1,21	2,4
43	79,2	77,3	17,6	18,5	3,2	4,2	0,97	0,94	3,1

*-РФА шихты Cr-C после ДТА не проводился.

Количество карбида хрома Cr_3C_2 в системе Cr-C после механоактивации и нагрева до 1000°C в зависимости от продолжительности активации, начиная с длительности помола 27-30 мин, достигает $\sim 80\%$. Это связано с натиранием железа от мелющих тел и стенок барабана после начала образования твёрдых карбидов. При этом, по данным рентгенофлюоресцентного химического анализа, намолот железа происходит лавинообразно при ~ 30 мин помола, достигая атомной пропорции $\text{Fe}:\text{Cr} \approx 1:10$, которая с дальнейшим увеличением времени помола подрастает слабо. Вероятно, это происходит из-за образования защитного карбидосодержащего покрытия на шарах и стенках барабана. Такое количество железа перекрывает уход $5-7\%$ хрома в оксид хрома Cr_2O_3 . В результате, состав шихты отклоняется от исходного Me_3C_2 , где $\text{Me}=(\text{Cr},\text{Fe})$, в сторону $\text{Me}_{3+x}\text{C}_2$, так что наряду с карбидом Me_3C_2 присутствует до 20% Me_7C_3 , или $\text{Me}_{4,67}\text{C}_2$, откуда $x \approx 0,33$.

Практический результат работы состоит в том, что существенно сокращается длительность синтеза высшего карбида хрома, снижается температура начала карбидообразования, упрощается аппаратное оформление процесса, а получаемый карбид, близкий к стехиометрическому составу.

Для исключения натирания железа из-за износа шаров и футеровки и загрязнения карбида хрома карбидами железа (Fe_3C_2 и Fe_7C_3) необходимо и шары и футеровку изготавливать из хрома, а для исключения загрязнения конечного продукта кислородом измельчение исходной смеси проводить в среде аргона. Это обеспечит получение высшего карбида хрома стехиометрического состава при точной дозировке компонентов исходной смеси.

Получен акт испытаний по нанесению высшего карбида хрома Cr_3C_2 электроискровым методом, с применением предварительной механоактивации смеси порошков хрома с углеродом и последующей высокотемпературной обработкой, на внутреннюю поверхность трубы

сливного устройства ковша для разлива агрессивного расплава с температурой 1650°C с целью повышения срока службы поверхностного слоя трубы.

Срок службы трубы с нанесённым на внутреннюю поверхность покрытием карбида хрома Cr₃C₂ стехиометрического состава увеличен на ~30%.

ВЫВОДЫ

1. Выяснен механизм карбидообразования в системе хром-углерод как в процессе механоактивации, так и после предварительной механоактивации, при последующем высокотемпературном синтезе.
2. Методами рентгеновской диффрактометрии и сканирующей электронной микроскопии и измерением удельной поверхности порошков методом БЭТ изучены продукты механохимической обработки в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице смесей порошков углерода и хрома при различной длительности и массовом соотношении смеси и мелющих тел. С увеличением длительности помола удельная поверхность растёт от ~1 до 10 м²/г, предположительно, из-за решающего вклада сажи, которая периодически запечатывается в «капсулы» из металлического порошка и высвобождается из них в процессе измельчения и карбидообразования.
3. С помощью растровых микрофотографий поперечных срезов (шлифов) порошка вплоть до 30 мин. помола обнаружены удлинённые частицы хрома в окружении сажи. Образование ламинарной структуры, или «рулета», не происходит из-за большой разницы в твёрдости исходных компонентов. Частицы хрома измельчались с увеличением длительности помола, так как не при всех соударениях шаров сажа выступала в роли амортизатора.
4. Карбидообразование начинается спустя 30 мин после начала измельчения при соотношении шары – материал (исходная смесь углерода и

хрома) 20:1 по массе, а спустя 33 мин в продуктах обнаруживаются карбиды Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и Cr_3C_2 , с доминированием промежуточного карбида Cr_7C_3 . Инкубационный период превращения в 30 мин. и наличие всех диаграммных карбидов хорошо укладываются в рамки модели образования карбидов по механизму реакционной диффузии, когда более подвижный углерод диффундирует в хром через многослойный (в данном случае 3-х слойный) сандвич из различных карбидов, с постепенно увеличивающимся содержанием Cr, причём, толщина всех прослоек сандвича растёт со временем. После 30 мин. помола происходит утонение некоторых частиц Cr до 300нм, что совпадает с диффузионным путём C в Cr.

5. При длительности измельчения больше 33 мин. (после реагирования углерода с хромом на ~40%) с помощью микрофотографий обнаружена структура «рулетов», состоящих из чередующихся слоёв белых частиц хрома и более серых (в зависимости от содержания в них углерода) разнотипных карбидов вплоть до чёрных прослоек остаточной сажи. Толщины прослоек различных компонентов в «рулете» составляет 100-300нм.

6. Максимальное тепловыделение, связанное с карбидообразованием при высокоскоростном (~ 200 К/мин) нагреве до 1000°C зафиксировано после 30мин помола, когда достигалось наибольшее измельчение и перемешивание исходных компонентов смеси (максимальная межфазная поверхность и утонение слоёв). Смеси с меньшей длительностью помола (τ) не успевали при быстром нагреве прореагировать до конца из-за больших путей диффузии. При $\tau \geq 30$ мин начинался процесс карбидообразования.

7. Показано, что при помолу чистого хрома максимальная запасаемая в дефектах решётки энергия составляет ~0,02 кДж/г или 1 кДж/моль, что характерно для металлов. В графите при удельной поверхности $500 \text{ м}^2/\text{г}$ запасается до 30 кДж/моль. При помолу смесей хрома и графита большая энергия может выделяться лишь в процессе химического взаимодействия

хрома с углеродом с образованием карбидов хрома, а не за счёт накопления дефектов решётки.

8. Для исключения натирания железа из-за износа шаров и футеровки и загрязнения карбида хрома карбидами железа (Fe_3C_2 и Fe_7C_3) необходимо и шары и футеровку изготавливать из хрома, а для исключения загрязнения конечного продукта кислородом измельчение исходной смеси проводить в среде аргона. Это обеспечит получение высшего карбида хрома стехиометрического состава.

9. Для СВС – самораспространяющегося высокотемпературного синтеза более всего подходят смеси с развитой межфазной поверхностью и тонкими прослойками реагентов (сокращёнными путями диффузии), но находящиеся лишь на грани карбидообразования, то есть с неизрасходованным зарядом тепла экзотермических реакций.

10. Практический результат работы состоит в том, что существенно сокращается длительность синтеза высшего карбида хрома, снижается температура начала карбидообразования, упрощается аппаратное оформление процесса, а получаемый карбид, близкий к стехиометрическому составу, обеспечивает лучшие свойства твёрдых сплавов на его основе, в частности – повышение прочности, абразивной и коррозионной стойкости.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ПРЕДСТАВЛЕНЫ В
ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Е.В.Шелехов, О.Н.Приписнов, С.И.Рупасов. Анализ тонкой кристаллической структуры α -Cr при механической активации смеси хром-углерод. // Известия ВУЗов, Цветная металлургия, 2001, №1, с.29-33.
2. E.V.Shelekhov O.N.Pripisnov, S.I. Rupasov. Analysis of the fine α -Cr crystal structure after mechanical activation of a chromium-carbon mixture. // Russian

Journal of Non-ferrous Metals (Izvestiya VUZ. Tsvetnaya Metallurgiya), 2001, v.42, No.1, p.29-35.

3. Е.В.Шелехов, О.Н.Приписнов, С.И.Рупасов. Диффузия и фазообразование в механоактивированных системах Cr-C, Cr-Si, Cr-B. // Известия ВУЗов, Цветная металлургия, 2001, №6, с.66-71.

4. E.V.Shelekhov, O.N.Pripisnov, S.I.Rupasov. Diffusion and phase formation in mechanically activated Cr-C, Cr-Si and Cr-B systems.// Russian Journal of Non-Ferrous Metals (Izvestiya VUZ. Tsvetnaya Metallurgiya), 2001, v.42, No.12, p.34-40.

5. Pripisnov O.N., Shelekhov Y.V., Rupasov S.I. Behaviour of Cr-C mixture on ball milling and subsequent rapid heat treatment // Book of Abstracts of the 3rd Int. Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies” (FBMT-2009), Novosibirsk, May 27-30, 2009.- P.116.

6. Pripisnov O.N., Shelekhov Y.V., Rupasov S.I. The features of mechanical activation in Cr-C mixture // Book of Abstracts of the 4th Int. Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies” (FBMT-2013), Novosibirsk, June 25 - 28, 2013.- P.240.

7. О.Н.Приписнов, Е.В.Шелехов, С.И.Рупасов, А.С.Медведев. Фазовые превращения в смеси Cr-C при механоактивации и отжиге. // Проблемы черной металлургии и материаловедения, 2014, №2, с.63-66.

8. О.Н.Приписнов, Е.В.Шелехов, С.И.Рупасов, А.С.Медведев. СВС-компактирование механоактивированной смеси Cr-Ti-C. // Технология металлов, 2014, №7, с.46-48.

9. О.Н. Приписнов, Е.В.Шелехов, С.И.Рупасов, А.С. Медведев. Термический анализ механоактивированной смеси Cr-C. // Материаловедение, 2014, №8, с.30-34.

10. О.Н.Приписнов, Е.В.Шелехов, С.И.Рупасов, А.С.Медведев. Определение удельной поверхности смеси Cr-C при механоактивации и последующем нагреве до 1000 °С. // Материаловедение, 2014, №9, с.20-23.

11. О.Н.Приписнов, Е.В.Шелехов, С.И.Рупасов, А.С.Медведев. Механизм фазообразования и особенности механохимического синтеза карбидов хрома. // Известия ВУЗов, Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2014, №3, с.8-15.

12. Приписнов О.Н., Рупасов С.И., Шелехов Е.В., Медведев А. С. Способ получения карбида хрома Cr_3C_2 . // Патент РФ № 2558601, заявл. 17.03.2014, опубл. 10.08.2015, Бюл.№22 - 5с.