

# НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР

---

УДК 621.762

**М.П. Савяк, М.Г. Андреева, В.Е. Мацера, Л.С. Проценко,  
В.М. Адеев, А.И. Быков, Л.А.Клочков, И.В.Уварова**

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины  
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина

## **МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО КАРБИДА $Cr_3C_2$**

---

**Ключевые слова:** механохимический синтез, карбид хрома, наноструктура

*Методом размола в планетарной мельнице хрома и углерода, вводимого в виде сажи, можно получить наноструктуру однофазного  $Cr_3C_2$  в течение 90 мин. Процессу образования карбида способствует диспергирование исходных компонентов до размера частиц около 60 нм. Измельчение до наноуровня в системе Cr–C приводит к аномальному взаимодействию между наночастицами углерода и хрома, что проявляется в определении 10 масс.% связанного углерода в измельченной в течение 30 мин смеси. Образовавшиеся прочные связи между хромом и углеродом в результате размола служат зародышами карбидной фазы на границе раздела фаз Cr–C, и увеличение времени размола до 90 мин или же низкотемпературный отжиг при 600 °C приводят к образованию  $Cr_3C_2$ . Твердость поликристалла карбида хрома, спеченного из нанодисперсного порошка, значительно превышает твердость поликристалла, полученного из карбида хрома с размером частиц около микрона.*

### **Введение**

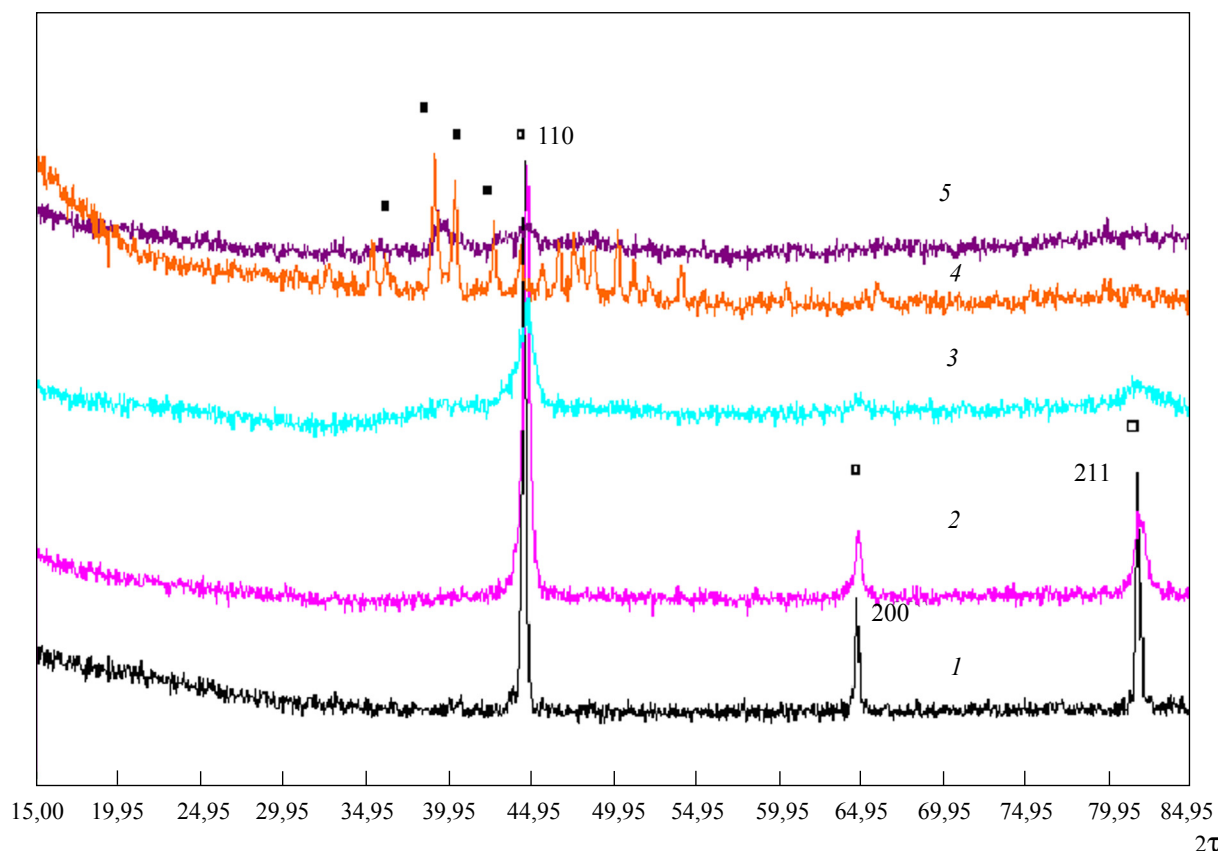
Достаточно высокие значения твердости и предела текучести, а также высокая коррозионная стойкость карбида хрома  $Cr_3C_2$  позволяют использовать его как износостойкую составляющую в покрытиях. Известно, что твердость и износостойкость покрытий с тугоплавкой составляющей увеличиваются при уменьшении зерна последней. Одним из способов получения наноразмерных карбидов является метод механосинтеза или механоактивации с последующим низкотемпературным синтезом. Процессам механосинтеза и механоактивации в системе Cr–C посвящены работы [1–4]. Однако ни в одной из этих работ в процессе размола в планетарной мельнице не получен карбид  $Cr_3C_2$ .

© М.П. САВЯК, М.Г. АНДРЕЕВА,  
В.Е. МАЦЕРА, Л.С. ПРОЦЕНКО,  
В.М. АДЕЕВ, А.И. БЫКОВ,  
Л.А. КЛОЧКОВ, И.В. УВАРОВА, 2009

Учитывая тот факт, что энтальпия образования карбидов хрома при 298 К имеет отрицательное значение [5], можно допустить, что процесс карбидообразования в системе Cr–C в условиях планетарного размола, когда поверхностная энергия размалываемой смеси значительно повышается за счет дисперсности частиц, наличия дефектов и фазовых превращений, возможен в области сравнительно низких температур.

Как известно, при твердофазном синтезе материалов химическое взаимодействие складывается по меньшей мере из двух фундаментальных процессов — собственно химической ре-

акции и переноса вещества к реакционной зоне. Поскольку последний процесс зависит от диффузии в твердом теле, подвижность составных частей определяется дефектностью структуры, которая, в свою очередь, является функцией дисперсности. В работе [6] связь концентрации вакансий с размером частиц описывается зависимостью:  $C_R = C_\infty \exp[(2\Delta/R)(\sigma V/kT)]$ , где  $C_R$  и  $C_\infty$  — соответственно средние концентрации вакансий в частице радиуса  $R$  и в массивном образце,  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $\Delta V$  — изменение объема при замене атома твердого вещества вакансией. Процессы диффузии в твердом теле связаны и с процессами деформи-



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы исходного хрома (1); продуктов, полученных после размола хрома с углеродом в среде аргона в течение 10 мин (2), 30 мин (3), 90 мин (5); Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, синтезированного при 1590 °С (4) (□ – Cr, ● – Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)

\* Высокотемпературный синтез в вакууме при T = 1590 °С проводила Кудь И.В.

Таблица 1. Удельная поверхность и количество углерода при размоле Cr и C в планетарной мельнице

Время размола, мин	S, м <sup>2</sup> /г	C <sub>общ</sub>	C <sub>связ</sub>
5	15	13,4	2,2
10	18	13,8	2,2
20	7	14,0	8,3
30	7	13,5	10,9
60	5	14,0	13,0
90	3	14,0	13,0

рования. Неоднородное поле напряжений, возникающее при размоле в планетарной мельнице, способно также ускорять перенос вещества. Разрушение плотных оксидных пленок (в данном случае оксида хрома) при интенсивном измельчении в инертной среде позволяет избежать диффузионного торможения за счет оксидных пленок. Таким образом, при размоле в планетарной мельнице за счет увеличения скорости переноса вещества к реакционной зоне можно значительно ускорить процессы твердофазного взаимодействия на границе раздела фаз Cr—C. Целью данной работы является исследование различных режимов размола в планетарной мельнице для определения возможности получения однофазного нанодисперсного карбида Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

### Методика эксперимента

Измельчение смеси порошка хрома марки Х97,5 с удельной поверхностью 1,5 м<sup>2</sup>/г и сажи марки П705 с удельной поверхностью 23 м<sup>2</sup>/г проводили в планетарной мельнице АИР со скоростью вращения 1440 об./мин в среде аргона. Анализы связанного и общего углерода выполнены на анализаторе углерода АН-7529 методом сжигания пробы в потоке кислорода. Общий углерод определяли при температуре (1180±40) °С, свободный — при температуре (590±40) °С. Удельную поверхность порошков определяли методом тепловой десорбции азо-



Рис. 2. Развитие удельной поверхности и изменение концентрации связанного углерода в системе Cr—C при размоле в планетарной мельнице

та. Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН в медном излучении. Оже-спектры снимали на Оже-спектрометре “Jamp-10S” фирмы “Jeol” (Япония) при ускоряющем напряжении 10 кВ и величине тока пучка 10<sup>-8</sup>–10<sup>-7</sup> А.

### Результаты эксперимента

Величина удельной поверхности исходной смеси хрома и углерода равна 4,7 м<sup>2</sup>/г. В случае обработки хрома и сажи в планетарной мельнице в течение 10 мин удается получить измельченный продукт с удельной поверхностью 18 м<sup>2</sup>/г, тогда как при измельчении чистого хрома в течение 10 мин удельная поверхность достигает 1,5 м<sup>2</sup>/г при тех же условиях размалывания. Величине удельной поверхности 18 м<sup>2</sup>/г соответствует размер зерна 50 нм. Размер частиц рассчитывали исходя из формулы  $S = 6/d\rho$ , где  $d$  — диаметр частичек,  $\rho$  — плотность вещества. После 20 мин размола удельная поверхность размалываемой смеси падает и при 30 мин размола составляет 7 м<sup>2</sup>/г. Величина удельной поверхности и количество связанного углерода в смеси хрома и углерода после измельчения в планетарной мельнице представ-

Таблица 2. Зависимость твердости спеченного поликристалла  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  от способа получения и дисперсности порошка карбида хрома

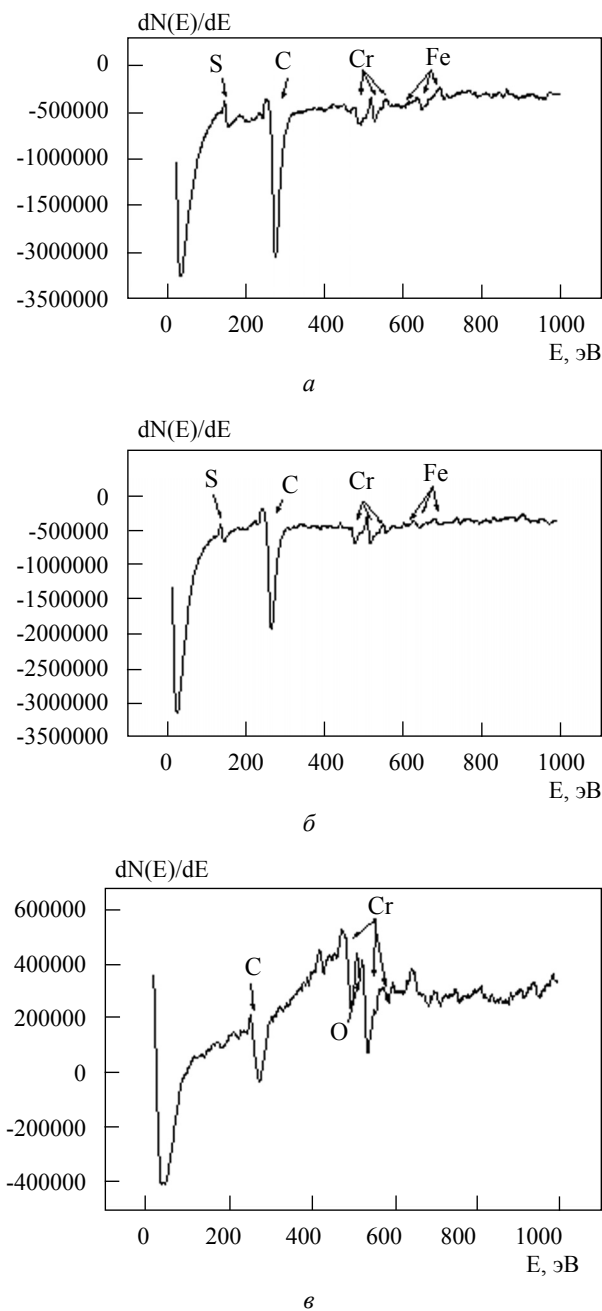
Способ получения $\text{Cr}_3\text{C}_2$	Высокотемпературный синтез в вакууме при 1590 °С	Механообработка	
		90 мин	60 мин
Удельная поверхность порошка, м <sup>2</sup> /г	1	3	5
Твердость спеченного поликристалла $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , ГПа	19	25	27

лены в табл. 1. Максимальная величина поверхности при 10 мин размола свидетельствует о наибольшей степени измельчения, однако уширение рентгенографических рефлексов (рис. 1) максимально при 30 мин размола, когда удельная поверхность уменьшается. Такое уменьшение удельной поверхности коррелирует с увеличением концентрации связанного углерода и с уменьшением концентрации свободного углерода в размалываемой смеси (рис. 2).

На рис. 1 показано изменение рентгеновской дифрактограммы исходного хрома после размола его смеси с сажей в планетарной мельнице. Сравнивая рентгеновские дифрактограммы хрома, размолотого с углеродом в течение 10 и 30 мин, с дифрактограммой исходного хрома, можно заметить, что увеличение времени измельчения до 30 мин приводит к значительному уширению рентгеновских линий, что связано с образованием новых областей когерентного рассеивания. Одновременно наблюдается очень небольшое смещение рентгеновских линий в сторону больших углов. Если линии (110) отвечает угол  $2\theta = 44,6^\circ$ , то при размоле в течение 10 мин он составляет  $44,8^\circ$ . Дифракционный пик от плоскости (211) наблюдается при  $2\theta = 81,85^\circ$  для исходного порошка хрома, в то же время при размоле в течение 30 мин этот угол отвечает  $82^\circ$ . Период кристаллической решетки, рассчитанный для линии (211), изменяется от  $2,8839 \text{ \AA}$  для исходного порошка до  $2,8756 \text{ \AA}$  для порошка, размолотого в течение 30 мин. По данным химического анализа, при интенсивной механической обработке в планетарной мельнице уже после 10 мин размола количество связанного углерода достигает 2 масс.%, после 30 мин размола количество связанного углерода составля-

ет 10,9 масс.% (табл. 1), при этом карбидные фазы на рентгеновских дифрактограммах не регистрируются. Незначительное смещение рентгеновских линий в сторону больших углов не дает основания говорить о растворении углерода в хrome при размоле в планетарной мельнице. В работе [7] указывается на некоторое растворение углерода в хrome, а именно 0,3–0,4 масс.% при температуре 1500 °С. Как видно из табл. 1, содержание связанного углерода в хrome повышается с увеличением времени размола и достигает 10 масс.% для 30 мин размола. Увеличение концентрации связанного углерода при размоле хром-углеродной смеси в течение 10 и 30 мин, с одной стороны, может быть объяснено с образованием карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , который находится в аморфном состоянии, или же с образованием прочных поверхностных связей между наночастицами хрома и углерода. Для оценки химического состояния атомов углерода был применен метод Оже-спектроскопии. Съемку проводили как в отдельных точках, так и на участках диаметром 50 мкм. На рис. 3 представлены Оже-спектры для смеси хрома и углерода, размолотой в течение 30 и 90 мин. Как видно из этого рисунка, размол в течение 30 мин не приводит к образованию карбидных фаз. Карбид  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  появляется только после 90 мин размола наряду с наличием свободного углерода, при этом методом Оже-спектроскопии карбидная фаза не обнаруживается ни при съемке в отдельных точках, ни на участках диаметром 50 мкм.

На основании вышеизложенного можно утверждать, что при интенсивной механической обработке в течение 30 мин карбидообразование в системе Cr–C предшествует аномальное

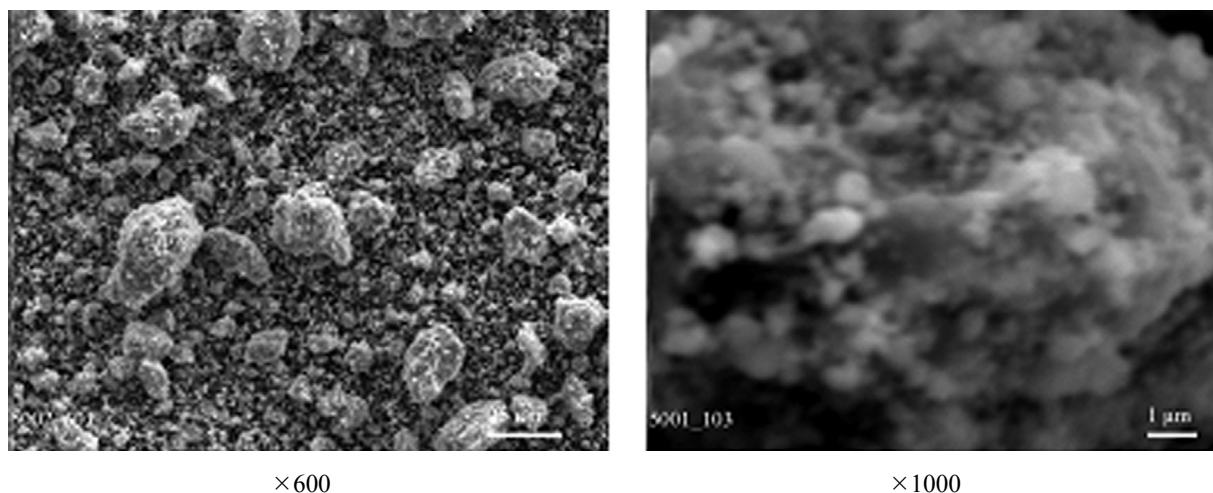


**Рис. 3.** Оже-спектры хрома и углерода, размолотых в планетарной мельнице в течение 30 мин (а, б) и 90 мин (в); сканирование в одной точке (а) и на площади диаметром 50 мкм (б) и (в)

расположение углерода в хrome, что связано, по всей видимости, с процессом образования прочных поверхностных связей между наночастицами углерода и хрома. Как видно из рис. 1 и 2, такой процесс сопровождается уменьшением удельной поверхности и уширением дифракционной линии (110).

Перестройка кубической решетки хрома в орторомбическую решетку карбида хрома при размоле в планетарной мельнице происходит после 60 мин размол. На рис. 1 (кривая 5) представлена рентгеновская дифрактограмма смеси хрома и углерода после размол в течение 90 мин, где четко наблюдаются рентгеновские пики, соответствующие карбиду хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Для сравнения приводится рентгенограмма карбида хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , полученного в высокотемпературном режиме синтеза при 1590 °C в течение 3 ч (кривая 4). Рентгенографические рефлексы на кривой 5 соответствуют линиям  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , а количество связанного углерода равно 13 масс.%, что соответствует формуле карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Как видно из рис. 1, линии полученного в процессе размол карбида хрома очень размыты и интенсивность их слабая. Это указывает на то, что кристаллическая решетка полученного карбида несовершенна и размеры частиц очень малы. Размер полученных частиц  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , подсчитанный по формуле Шеррера, равен 60 нм. Величина удельной поверхности составляет 3 м<sup>2</sup>/г. Оценивая размер частиц по формуле  $S = 6/d\rho$ , где  $d$  — диаметр частичек,  $\rho$  — плотность вещества,  $S$  — удельная поверхность, получаем размер частиц около 180 нм. На рис. 4 представлены микрофотографии частиц  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , полученные с помощью сканирующего микроскопа, которые свидетельствуют, что сформированные в процессе механосинтеза частицы  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  агломерируются.

Смесь хрома и углерода после размол в течение 10, 30 и 90 мин в планетарной мельнице подвергали низкотемпературному отжигу при 600 °C; рентгеновские дифрактограммы образцов представлены на рис. 5. Как видно из этого рисунка (кривая 1), отжиг смеси, размолотой в течение 10 мин, не приводит к существенному изменению фазового состава. Основные силь-



×600

×1000

Рис. 4. Микрофотографии карбида хрома, полученного размолом в течение 90 мин

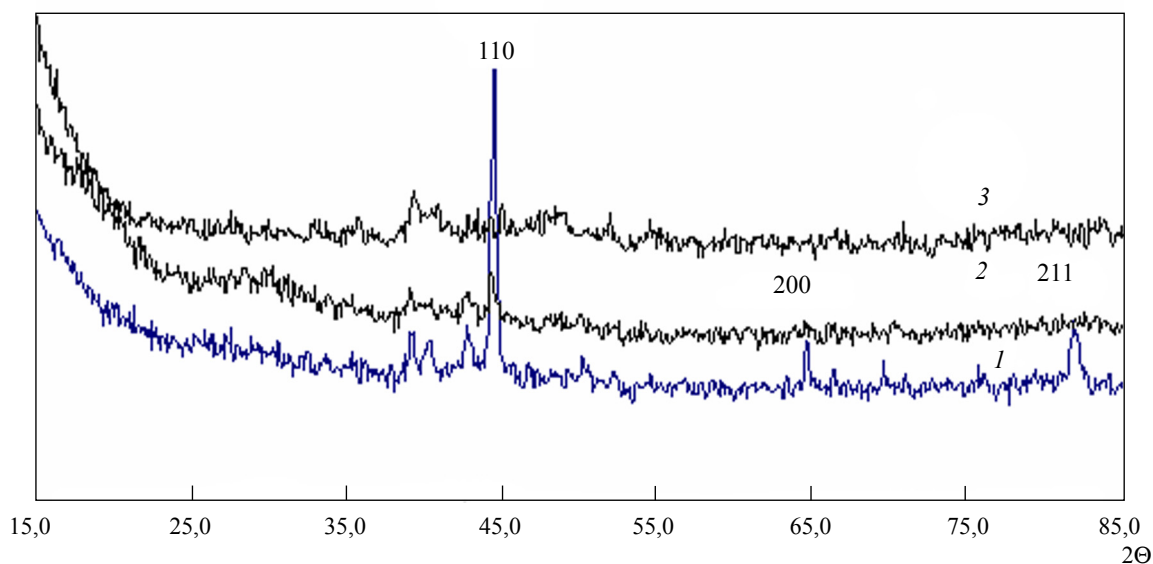


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы смеси порошков хрома и углерода, полученных размолом в течение 10 мин (1), 30 мин (2), 90 мин (3) и отожженных в вакууме при температуре 600 °С (• – Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)

ные линии соответствуют фазе хрома, хотя уже наблюдаются линии, соответствующие фазе Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Удельная поверхность отожженной смеси уменьшается и составляет 14 м<sup>2</sup>/г (происходит частичное спекание металлического хрома). Кривая 2 представляет дифрактограмму отожженных при 600 °С порошков хрома и сажи, предварительно размолотых в течение 30 мин.

Величина удельной поверхности такой смеси при отжиге увеличивается с 7 м<sup>2</sup>/г (неотожженный порошок) до 12 м<sup>2</sup>/г. Увеличение удельной поверхности при отжиге свидетельствует об образовании новой поверхности раздела между остатками хрома и вновь образовавшейся новой фазой карбида хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Скачкообразное превращение большей части хрома в кар-

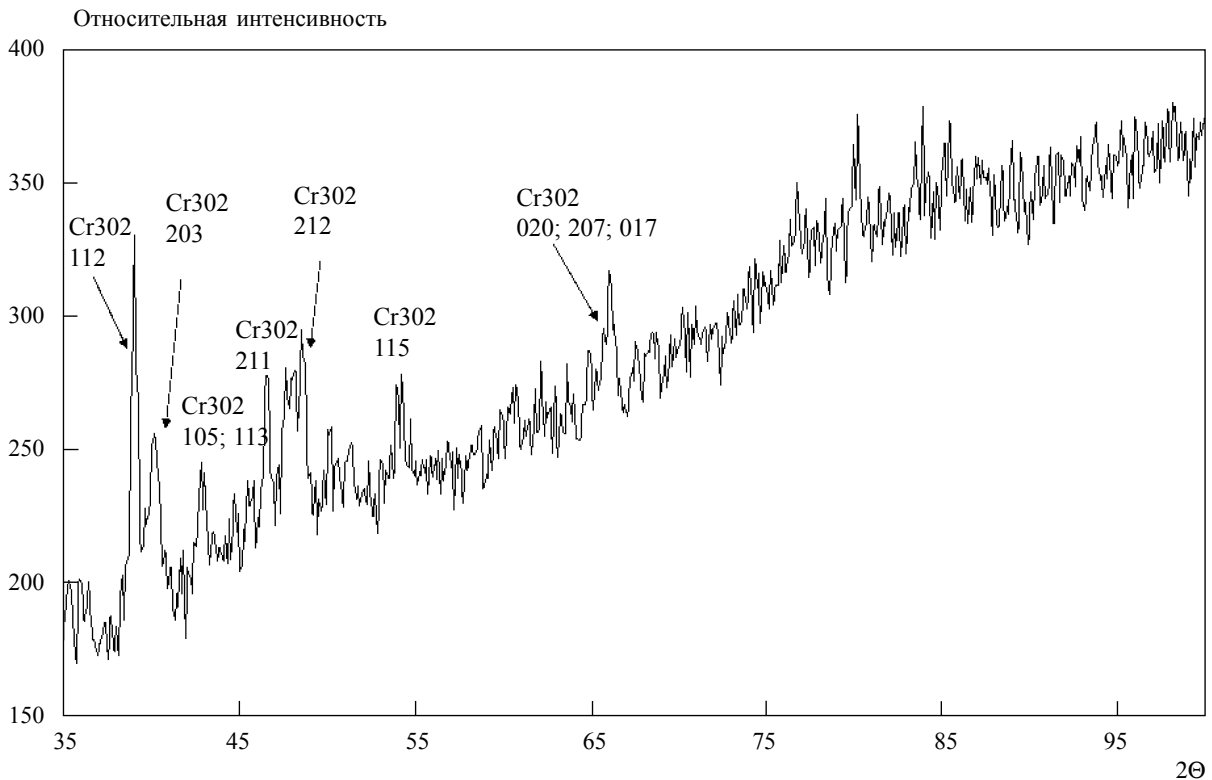


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма спеченного поликристалла  $\text{Cr}_3\text{C}_2$

бид при отжиге и тот факт, что при размоле в течение 30 мин обнаружено 10 масс.% связанного углерода, указывают на то, что практически весь углерод находится на границе раздела фаз. Это может быть связано с пленочным расположением углерода на поверхности наночастиц хрома. Образовавшиеся в результате размола прочные связи между хромом и углеродом служат зародышами карбидной фазы на границе раздела фаз  $\text{Cr-C}$ , и низкотемпературный отжиг при  $600^\circ\text{C}$  достаточен для завершения фазового превращения и появления  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

### Спекание и микротвердость карбида хрома

Спекание полученных порошков проводилось в установке высокого давления при температуре  $1500^\circ\text{C}$  и давлении 3 ГПа с применением графитового нагревателя в графитовых пресс-формах. В результате получен поликристалл

высокой плотности, рентгеновская дифрактограмма которого представлена на рис. 6. Микротвердость такого материала определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 2 Н. Для сравнения проводилось спекание карбида хрома с удельной поверхностью  $1\text{ м}^2/\text{г}$  (размер частиц 1–5 мкм), полученного высокотемпературным синтезом при  $1590^\circ\text{C}$ . Зависимость твердости спеченного поликристалла  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  от удельной поверхности исходного порошка представлена в табл. 2.

### Выводы

Таким образом, показано, что методом размола в планетарной мельнице смеси хрома и углерода, вводимого в виде сажи, можно получить в течение 90 мин наночастицы однофазного  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Процессу образования карбида способствует диспергирование исходных компонентов до размера частиц около 60 нм. Измельчение до наноуровня

в системі Cr–C приводить до аномального взаємодію між наночастинами вуглецю та хрому, що проявляється в визначенні 10 мас. % зв'язаного вуглецю в подрібненій в течение 30 хв суміші. Утворення прочних зв'язків між хромом та вуглецем в результаті розмелу слугують зародками карбідної фази на межі розділу фаз Cr–C, і збільшення часу розмелу до 90 хв або ж низькотемпературний отжиг при 600 °C приводять до утворення однофазного карбиду Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

Твердість полікристала карбиду хрому, спеченого з нанодисперсного порошку, значно перевищує твердість полікристала, отриманого з карбиду хрому з розміром частинок близько мікрона.

Методом розмелу в планетарному млині хрому й вуглецю, введеного у вигляді сажі, можна одержати протягом 90 хв наноструктуру однофазного Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Процес утворення карбиду сприяє диспергуванню вихідних компонентів до розміру частинок близько 60 нм. Подрібнення до нанорівня в системі Cr–C призводить до аномальної взаємодії між наночастинами вуглецю та хрому, про що свідчить виявлення 10 мас. % зв'язаного вуглецю в подрібненій упродовж 30 хв суміші. Міцні зв'язки, що утворилися між хромом і вуглецем у результаті розмелу, слугують зародками карбідної фази на межі розділу фаз Cr–C, і збільшення часу розмелу до 90 хв або ж низькотемпературний відпал при 600 °C призводять до утворення однофазного карбиду Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

Твердість полікристала карбиду хрому, спеченого з нанодисперсного порошку, значно перевищує твердість полікристала, отриманого з карбиду хрому з розміром частинок близько мікрона.

**Ключові слова:** механохімічний синтез, карбід хрому, наноструктура

Nanostructure of single-phased Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> was obtained using dispersion of the metal-metalloid system Cr–C in a planetary ball mill for 90 min. Dispersion of chromium's and carbon to the particle size 60 nm promotes formation of chromium carbide. The chemical analysis revealed that under intense mechanical milling a planetary mill, the content of bound carbon reached 10 mass% as early as upon 30 min milling. The XRD patterns and Auger spectra did not detect the presence of the carbide phase upon milling for 30 min. Strong bonds formed between chromium and carbon due to milling serve as nuclei in the Cr–C interface. An increase the millings time to 90 min or annealing at 600 °C promote formation of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. The hardness of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> polycrystals sintered from nanostructured powder considerably exceeds the hardness of the Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> polycrystals obtained from micron-sized powder.

**Key words:** mechanochemical synthesis, chromium carbide, nanostructures

1. *Ivanov E., Golubkova G.* Mechanical alloying of Cr–C mixtures and low temperature synthesis of chromium carbides // *J. of Alloys and Compounds.* — 1992. — **190.** — P. 25–26.
2. *Huang H., McCormick P.G.* // *J. Alloys and Compounds.* — 1997. — **256.** — P. 258–262.
3. *Mechanosynthesis of Nanophase materials / Matteazzi P., Basset D., Miani F., Le Caer G.* // *Nanostructured Materials.* — 1993. — **2,** № 3. — P. 217–229.
4. *Шелехов Е.В., Притиснов О.Н., Рупасов С.И.* Диффузия и фазообразование в механоактивированных системах Cr–C, Cr–Si, Cr–B // *Известия вузов. Цветная металлургия.* — 2001. — № 6. — С. 66–71.
5. *Kleykamp H.* Thermodynamic studies on chromium carbides by the electromotive force (emf) method // *J. of Alloys and Compounds.* — 2001. — **321.** — P. 138–145.
6. *О роли размерных факторов в сдвиге химического равновесия / Лидоренко Н.С., Чижик С.П., Гладких Н.П. и др.* // *Доклады АН СССР.* — 1981. — **257,** № 5. — С. 1114–1116.
7. *Косолапова Т.Я.* Карбиды. — М.: Металлургия, 1968. — С. 299.