

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**

Высокодисперсный порошок диборида хрома синтезирован карбидоборным методом в индукционной печи с использованием в качестве восстановителя нановолокнистого углерода. Характеристики порошков диборида хрома исследованы методами рентгенофазового анализа, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, сканирующей электронной микроскопии с применением локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, методом БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера), синхронного термического анализа. Полученный материал представлен преимущественно одной фазой — диборидом хрома и состоит из частиц размером от 2 до 5 мкм. Удельная поверхность синтезированного материала составляет 2,2 м²/г. Окисление диборида хрома начинается при 398 °С. Определены оптимальные параметры процесса синтеза: соотношение исходных реагентов Cr₂O₃:B₄C:C = 1:1:2, температура процесса — 1700 °С, время синтеза 20 минут, проведение процесса в инертной газовой среде.

Ключевые слова: высокодисперсный порошок, диборид хрома, нановолокнистый углерод, карбидоборное восстановление оксида.

Введение

Система хром-бор характеризуется большим количеством образующихся в ней фаз: Cr₂B, Cr₃B₃, CrB, Cr₃B₄, CrB₂, CrB₄ [1]. Из всех этих соединений наиболее изучен и чаще применяется диборид CrB₂. Благодаря тугоплавкости, химической инертности, а также высоким значениям твердости и теплопроводности его используют при изготовлении защитных износ- и жаростойких покрытий, композиционных материалов [2–6].

Диборид хрома получают несколькими способами, которые отличаются использованием разных исходных реагентов, аппаратного оформления, температурных интервалов и т.д.

В частности, получение диборида хрома возможно магниитермическим методом. В [7] он был получен восстановлением оксидов хрома и бора магнием, причем оксид бора требовался в полуторакратном избытке по сравнению со стехиометрическим. В [8] изучен процесс восстановления хлорида хрома и оксида бора. В продуктах реакции

наряду с диборидом содержится и моноборид CrB. Недостатком таких процессов является то, что в таких процессах необходима обязательная отмывка целевых продуктов реакции от соединений магния кислотами.

При электрохимическом синтезе из солевого расплава [9] порошкообразные продукты реакции представляют собой как индивидуальные фазы Cr₂B, CrB, CrB₄, так и их смеси.

Синтез порошкообразного диборида хрома боротермическим методом описан в [10]. Препаратором хрома служил раствор его ацетата Cr(CH₃COO)₃ 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 ч. Количество бора в исходной смеси брали в 4-х кратном избытке по сравнению со стехиометрическим, избыточный бор удалялся в виде парообразных низших оксидов BO, B₂O₂, BO₂.

Синтез диборида хрома карботермическим восстановлением описан в [11]. Исходными реаген-

тами служили оксид хрома, борная кислота и сажа. Смесь предварительно перемешивали в шаровой мельнице в течение 6 ч. Процесс синтеза проводили в среде водорода. Оптимальные параметры синтеза — температура 1700 °С, сравнительно длительное время (2,5 ч), а также 50 %-й избыток борной кислоты и 11 %-й избыток сажи в исходной шихте.

Методом осаждения из газовой фазы в потоке азотной плазмы синтезирован нанорошок диборида хрома со средним размером частиц 41 нм. Материал характеризуется значительным содержанием примесей (7 – 10 масс.%) и пониженной по сравнению с микронным порошком термоокислительной стабильностью [12].

Получение диборида хрома синтезом из элементов при механической активации шихты было описано в [13]. Механическую активацию шихты с мольным отношением Cr:B = 1:2 проводили в течение 10 – 30 ч в шаровой мельнице с последующим нагревом спрессованной в таблетки смеси в среде аргона при 900 °С в течение 2 ч.

При взаимодействии хлорида хрома CrCl₂ и диборида магния MgB₂ получена смесь моно- и диборида хрома [14]. Продукты реакции измельчали, отмывали от хлорида магния и непрореагировавшего хлорида хрома метанолом. Далее их обрабатывали водой и сушили.

В [15] изучен процесс получения диборида хрома карбидоборным методом. Для экспериментов применяли порошок карбида бора технической чистоты (ГОСТ 5744) и ламповую сажу с удельной поверхностью ~ 50 м²/г. Оптимальные параметры процесса — время 120 мин, температура — 1800 °С.

Синтез диборида хрома карбидоборным процессом также описан в [16]. Для экспериментов применяли порошок карбида бора с содержанием примесей ~ 2 масс. % 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 смешивали, далее смесь прессовали в таблетки. Синтез проводили в индукционной печи в условиях глубокого вакуума (10⁻⁵ бар). Время выдержки во всех случаях составляло 2 ч, интервал температур — 1500 – 1800 °С. Продукт, содержащий только одну фазу (CrB₂), был получен при температуре 1700 °С при увеличении содержания карбида бора и снижении количество углерода в шихте (мольное отношение Cr₂O₃:B₄C:C = 1:1,2:1,31). Содержание примесей в нем составляло ~ 1,5 масс. %.

Считается, что карбидоборный метод наиболее перспективен для организации крупномасштабного производства боридов переходных металлов, в том числе и диборида хрома [1].

Однако следует отметить, что сведения о влиянии вида углеродного материала, а также чистоты и дисперсности карбида бора на параметры синтеза и, в особенности, на характеристики диборида хрома в литературе ограничены. В частности, полностью отсутствует информация об использовании в качестве реагентов нановолокнистого углерода (НВУ), полученного при каталитическом пиролизе метана [17] и высокодисперсного карбида бора с незначительным содержанием примесей [18]. В тоже время установлено, что НВУ является эффективным реагентом для синтеза, например, высокодисперсного порошка карбида титана [19, 20].

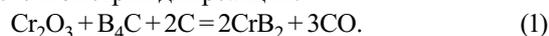
Цель данной работы — исследование процесса синтеза диборида хрома карбидоборным методом с использованием в качестве реагентов НВУ и высокодисперсного карбида бора с низким содержанием примесей и изучение характеристик продуктов реакции.

Материалы и методы исследования

В качестве восстановителя использовали гранулированный НВУ с размером гранул в диапазоне 4 – 8 мм. Гранулы НВУ образованы плотно переплетенными волокнами с диаметром 30 – 100 нм, которые сравнительно легко растираются в порошок. НВУ достаточно чист — примеси представляют собой остатки исходного катализатора (90 % Ni/10 % Al₂O₃), содержание которых не превышает 1 %. Удельная поверхность НВУ находится на уровне 140 м²/г, то есть существенно выше, чем у ламповой сажи [15, 17].

Для приготовления шихт использовали оксид хрома (ГОСТ 2912-79 сорт ОХП-1), НВУ (растертый в порошок и просеянный через сито — 100 мкм) и высокодисперсный карбид бора с размером частиц менее 1 мкм и содержанием примесей на уровне 1,5 масс. % [18].

Шихту для получения диборида хрома готовили по стехиометрии для реакции:



Исходные порошки перемешивали и совместно просеивали через сито 100 мкм.

Температура начала восстановления для этой реакции при давлении СО 0,1 МПа, рассчитанная с использованием данных по изобарно-изотермическим потенциалам, приведенным в [21, 22], составляет ~ 1200 К (930 °С). С учетом возможности протекания реакции через образование низшего оксида CrO и вероятных кинетических затруднений температура процесса была выбрана более высокой.

Эксперименты были проведены при температурах, °С: 1300 (обр. 1), 1500 (обр. 2), и 1700 (обр. 3) в

индукционной печи тигельного типа в среде аргона, что исключает возможность нежелательного азотирования карбида бора при высоких температурах.

Шихту массой 20 – 25 г засыпали в тигли из стеклоуглерода, помещаемые в кварцевый реактор. Через реактор, вставляемый в индуктор, продувался аргон. Время процесса во всех случаях составляло 20 минут.

Оценку степени прохождения реакции проводили путем взвешивания шихты и продуктов реакции и сопоставления экспериментальных данных с расчетными.

Продукты реакций исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения ($\lambda = 0,15406$ нм). Размер кристаллитов L (нм) в фазе диборида хрома определяли по формуле Шеррера с учетом инструментального уширения [23]:

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

где k — константа Шеррера, $k = 0,94$; λ — длина волны излучения, $\lambda = 0,15406$ нм; B — ширина пика на половине высоты, рад.; θ — угол Брегга, град.

Определение содержания общего бора, хрома и примесей других элементов выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре IRIS Advantage (Thermo Jarrel Ash corporation, USA).

Морфологию поверхности и элементный состав образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе S-3400N производства фирмы “Hitachi”, оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа производства фирмы “Oxford Instruments”. Микрофотографии поверхности образцов были получены в режиме низкого вакуума детектором обратно-рассеянных электронов.

Определение текстурных характеристик образцов проводили по изотермам низкотемпературной адсорбции и десорбции азота при 77 К, полученных на приборе Quantachrom NOVA 2200e в диапазоне относительных давлений от 0,005 до 0,995. Удельную поверхность рассчитывалась по многоточечному методу БЭТ.

Расчетные размеры частиц, нм, определяли по формуле:

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

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

Тугоплавкие соединения и изделия из них обычно эксплуатируют в экстремальных условиях, в том числе и в окислительных средах. Поэтому стойкость их к действию кислорода при повышенных температурах является важным свойством. Термоокислительную стабильность образца полученного диборида хрома определяли с использованием прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter. В ходе анализа проводили окисление образца в атмосфере кислорода при нагревании до температуры 1000 °С со скоростью 10 К/мин, и выдерживании при температуре 1000 °С в течение 2 ч для полноты протекания реакции окисления.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Расчетная убыль массы для реакции (1) составляет 36,21 масс. %. По результатам экспериментов для образцов №1 – 3 (в %) составляет: 24,41; 31, 12 и 36,08, соответственно. Таким образом, при температурах процесса ниже 1700 °С реакция не проходит до конца.

Результаты рентгенофазового анализа приведены на рис. 1.

На дифрактограммах образцов полученных при температурах 1300 и 1500 °С и времени выдержки 20 минут присутствуют фазы CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 . Поэтому предположительно процесс образования борида хрома проходит через постепенное превращение фаз $\text{Cr}_2\text{B} \rightarrow \text{Cr}_5\text{B}_3 \rightarrow \text{CrB} \rightarrow \text{Cr}_3\text{B}_4 \rightarrow \text{CrB}_2$. Практический чистый однофазный продукт был получен при температуре 1700 °С и времени выдержки 20 минут.

Так как в результате синтеза только один образец прореагировал полностью (образец 3), он был использован для дальнейших исследований.

По результатам атомно-эмиссионной спектроскопии установлено, что содержание хрома состав-

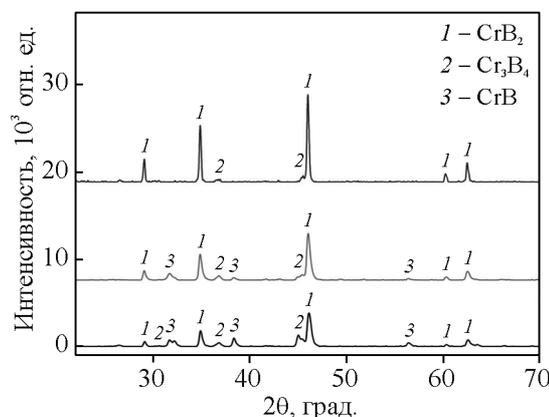


Рис. 1. Дифрактограммы образцов диборида хрома.

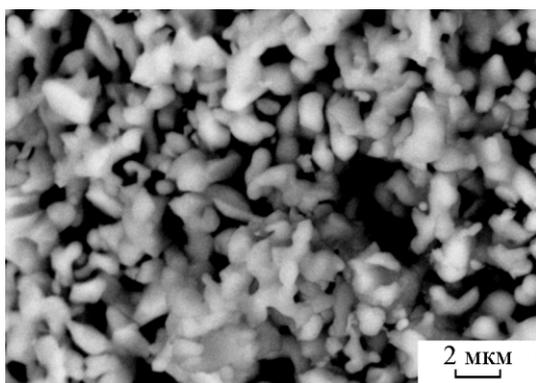


Рис. 2. СЭМ образца 3 диборида хрома.

ляет 68,06 %, содержание бора — 31,07 %, что близко к расчётному для диборида хрома. Остальные элементы (Al, Mn, Zn, Fe, Co, Ni) находятся на уровне примесей.

На рис. 2 приведены данные СЭМ.

Частицы диборида хрома агрегированы, имеют удлиненную форму с округлыми краями. Диаметр частиц — 2 мкм, длина — 4 мкм.

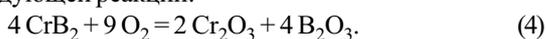
По результатам энергодисперсионной спектроскопии (EDAX), в образце присутствуют преимущественно хром, бор и в незначительных количествах кислород.

Расчетный размер кристаллитов образца диборида хрома вычисленный с использованием уравнения Шеррера (2) составил примерно 220 нм.

Результаты исследования текстурных характеристик образца диборида хрома показывают, что удельная поверхность достигает значения 2,2 м²/г, удельный объем пор — 4,3·10⁻³ см³/г, средний диаметр пор — 8,5 нм. Расчетный размер частиц вычисленный по уравнению (3) составил 517 нм.

Поскольку порошки тугоплавких соединений и диборида хрома в частности часто эксплуатируются в экстремальных условиях важно знать их устойчивость в агрессивных средах.

При нагреве диборида хрома в кислороде термодинамически наиболее вероятно протекание следующей реакции:



Расчетная прибыль массы при этом составляет 98,63 масс. %. Бориды переходных металлов (и диборид хрома в том числе) характеризуются повышенной стойкостью к окислению по сравнению с карбидами, что объясняется появлением на поверхности боридов защитной пленки из жидкого оксида бора, препятствующей окислению [1].

Проведен совмещенный термический анализ — термогравиметрический анализ (ТГА) и высокотем-

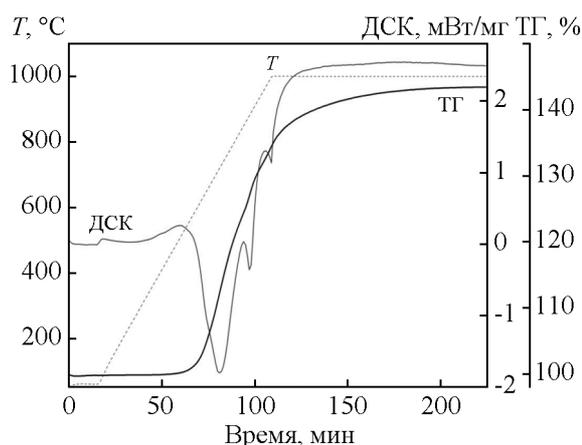


Рис. 3. ТГ-ДСК кривые образца диборида хрома.

пературная дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) образца диборида хрома, полученного карбидоборным методом (рис. 3). Образец начинает окисляться при температуре 398 °С и при выдержке при температуре 1000 °С в течение 2 ч окисляется на 44 %. По данным ДСК можно сделать вывод, что процесс окисления проходит последовательно в несколько стадий, о чем свидетельствуют экзотермические пики при температурах 719, 882 и 999 °С.

Выводы

Исследован процесс получения высокодисперсного порошка диборида хрома карбидоборным методом с использованием нановолокнистого углерода и высокодисперсного карбида бора. Синтез проводили в индукционной печи. Оптимальные параметры процесса: соотношение реагентов по стехиометрии на диборид хрома, время выдержки при температуре 1700 °С 20 минут, использование защитной газовой среды из аргона.

Полученный продукт однофазный, содержит только диборид хрома с незначительным содержанием примесей (на уровне 1,5 масс. %)

Частицы диборида хрома имеют продолговатую форму с длиной 2 – 4 мкм и диаметром до 2 мкм и агрегированы.

Удельная поверхность порошка составляет 2,2 м²/г, удельный объем пор — 4,3·10⁻³ см³/г и средний диаметр пор — 8,5 нм.

Начало окисления диборида хрома происходит при 398 °С, до 1000 °С он окисляется на 44 %.

Работа выполнена в рамках программы стратегического развития НГТУ на 2014 г. по направлению “Новые материалы и технологии в машино-

авиа- и приборостроении”, проект “Разработка методов синтеза высокодисперсных порошков тугоплавких карбидов и боридов с контролируемым размером частиц и регулируемой морфологией”.

Литература

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды, М.: Металлургия, Челябинское отделение, 1991, 368 с.
2. Горбунов А.Е., Брыксин-Лямин М.П. Тугоплавкие бориды как основные составляющие порошкообразных наплавочных смесей, Порошковая металлургия, 1971, № 4, с. 91 – 94.
3. Горшков В.Н., Кудрявцев Ю.П., Лоскутов В.С. Технологический процесс нанесения покрытий из некоторых боридов переходных металлов методом плазменного напыления. Порошковая металлургия, 1980, № 5, с. 73 – 76.
4. Radev D.D., Zakhariiev Z.T., Marinitch M.A. Corrosion resistance of $B_4C-Me_xB_y$ composite materials. Journal of Alloys and Compounds, 1993, v. 196, p. 93 – 96.
5. Yamada S., Hirao K., Yamaushi Y. et al. Mechanical and electrical properties of B_4C-CrB_2 ceramics fabricated by liquid phase sintering. Ceramics International, 2003, no. 29, p. 299 – 304.
6. Yamada S., Hirao K., Yamaushi Y. et al. B_4C-CrB_2 composites with improved mechanical properties. Journal of the European Ceramic Society, 2003, no. 23, p. 561 – 565.
7. Марковский Л.Я., Векшина Н.В., Безрук Е.Т. и др. Магнийтермический метод получения боридов металлов. Порошковая металлургия, 1969, № 5, с. 13 – 18.
8. Картвелишвили Ю.М., Мчедлишвили Д.И., Хочолава З.Д. К вопросу о получении боридов хрома. Высокотемпературные бориды и силициды, 1978, с. 36 – 39.
9. Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Шаповал В.И. и др. Электrolитические порошки силицидов и боридов хрома. Порошковая металлургия, 1994, № 1/2, с. 11 – 14.
10. Kumar M.V., Kumar S., Ganguli A.K. Surface decoration through electrostatic interaction leading to enhanced reactivity: Low temperature synthesis of nanostructured chromium borides (CrB and CrB_2). Journal of Solid State Chemistry, 2013, v. 200, p. 117 – 122.
11. Горбунов А.Е. Углетермический метод получения боридов хрома, молибдена и циркония. Порошковая металлургия, 1966, № 11, с. 52 – 56.
12. Жуков М.Ф., Неронов В.А., Лукашов В.П. и др. Новые материалы и технологии. Экстремальные технологические процессы. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1992, 183 с.
13. Iizumi K., Kudaka K., Maezawa D. et al. Mechanochemical synthesis of chromium borides. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1999, v. 107, no. 5, p. 491 – 493.
14. Rao L., Gillan E.G., Caner R.B. Rapid synthesis of transition-metal borides by solid-state metathesis. Journal of Materials Research, 1995, v. 10, no. 2, p. 353 – 361.

15. Карасев А.И. Получение порошков технических боридов титана, циркония, хрома и вольфрама борокарбидным методом. Порошковая металлургия, 1973, № 10, с. 1 – 5.
16. Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Subramanian C. et al. Investigation on synthesis, pressureless sintering and hot pressing of chromium diboride. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2009, v. 27, p. 912 – 918.
17. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G. et al. Mechanism of Porous Filamentous Carbon Granule Formation on Catalytic Hydrocarbon Decomposition. Carbon, 1999, v. 37, p. 1239 – 1246.
18. Krutskii Y.L., Bannov A.G., Sokolov V.V. et al. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon. Nanotechnologies in Russia, 2013, V.8, iss. 3 – 4, p. 191 – 198.
19. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Антонова Е.В. и др. Синтез высокодисперсного порошка карбида титана с использованием нановолокнистого углерода. Перспективные материалы, 2014, № 2, с. 21 – 27.
20. Krutskii Y.L., Bannov A.G., Antonova E.V., Dyukova K.D. et al. Synthesis of titanium and chromium carbides fine powders using carbon nanofibers. The 8 international forum on strategic technologies (IFOST 2013) Mongolia, Ulaanbaatar, 28 June – 1 July 2013, Ulaanbaatar, 2013, v. 1, p. 212 – 217.
21. Косолапова Т.Я., Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1986, 928 с.
22. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия, 1978, 472 с.
23. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. М.: Мир, 1988, 558 с.

References

1. Serebryakova T.I., Neronov V.A., Peshev P.D. *Vysokotemperaturnye boridy* [High temperature borides]. Moscow, Metallurgiya Publ., Chelyabinsk Branch, 1991, 386 p.
2. Gorbunov A.Ye., Bryksin-Lyamin M.P. Tugoplavkie boridy kak osnovnye sostavlyayushchiye poroshkoobraznykh naplavochnykh smeseii [Refractory borides as a main part of powdered surfacing material]. *Poroshkovaya metallurgiya — Powder metallurgy*, 1971, no. 4, pp. 91 – 94.
3. Gorshkov V.N., Kudryavtzev Yu.P., Loskutov V.S. Tekhnologicheskii protsess naneseniya pokrytii iz nekotorykh boridov perekhodnykh metallov metodom plasmennogo napyleniya [Technical process of plasma deposition of certain transition metal borides]. *Poroshkovaya metallurgiya — Powder metallurgy*, 1980, no. 5, pp. 73 – 76.
4. Radev D.D., Zakhariiev Z.T., Marinitch M.A. Corrosion resistance of $B_4C-Me_xB_y$ composite materials. Journal of alloys and compounds, 1993, vol. 196, pp. 93 – 96.
5. Yamada S. Hirao K., Yamaushi Y. et al. Mechanical and electrical properties of B_4C-CrB_2 ceramics fabricated by

- liquid phase sintering. *Ceramics International*, 2003, no. 29, pp. 299 – 304.
6. Yamada S., Hirao K., Yamaushi Y. et al. B_4C - CrB_2 composites with improved mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, no. 23, pp. 561 – 565.
 7. Markovskii L.Ya., Vekshina N.V., Bezruk E.T. et al. Magnitotermicheskiy metod polucheniya boridov metallov [Magnesiothermic technic of metal borides synthesis]. *Poroshkovaya metallurgiya — Powder metallurgy*, 1969, no. 5, pp. 13 – 18.
 8. Kartvelishvili Yu.M., Mchedlishvili D.I., Kxocholava Z.D. K voprosu o poluchenii boridov khroma [Some views about chromium boride obtaining]. *Vysokotemperaturnye boridy i silitsidy — High temperature borides and silicides*, 1978, no. 2, pp. 36 – 39.
 9. Malyshev V.V., kushkhov Kh.B., Shapoval V.I. et al. Elektroliticheskie poroshki silitsidov i boridov khroma [Electrolytic powders of chromium silicides and borides]. *Poroshkovaya metallurgiya — Powder metallurgy*, 1994, no. 1/2, pp. 11 – 14.
 10. Kumar M.B., Kumar S., Ganguli A.K. Surface decoration through electrostatic interaction leading to enhanced reactivity: Low temperature synthesis of nanostructured chromium borides (CrB and CrB_2). *Journal of solid state chemistry*, 2013, vol. 200, pp. 117 – 122.
 11. Gorbunov A.E. Ugletermicheskiy metod polucheniya boridov khroma, molibdena i tsirkoniya [Carbothermal method of chromium, molybdenum and zirconium borides synthesis]. *Poroshkovaya metallurgiya — Powder metallurgy*, 1966, no. 11, pp. 52 – 56.
 12. Zhukov M.F., Neronov V.A., Lukashov V.P. et al. *Novye materialy i tekhnologii. Ekstremal'nye tekhnologicheskie protsessy* [New materials and technologies. Extremal technological processes]. Nauka Publ., 1992, 183 p.
 13. Iizumi K., Kudaka K., Maezawa D. et al. Mechanochemical synthesis of chromium borides. *Journal of the ceramic society of Japan*, 1999, vol. 107, no. 5, pp. 491 – 493.
 14. Rao L., Gillan E.G., Caner R.B. Rapid synthesis of transition-metal borides by solid-state metathesis. *Journal of materials research*, 1995, vol. 10, no. 2, pp. 353 – 361.
 15. Karasev A.I. Pluchenie poroshkov tekhnicheskikh boridov titana, tsirkoniya, khroma i volframa borokarbidnym metodom [Production of titanium, zirconium, chromium and tungsten borides by reduction at presence of boron carbide]. *Poroshkovaya metallurgiya — Powder metallurgy*, 1973, no. 10, pp. 1 – 5.
 16. Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Subramanian C. et al. Investigation on synthesis, pressureless sintering and hot pressing of chromium diboride. *International Journal of refractory metals & hard materials*, 2009, vol. 27, pp. 912 – 918.
 17. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G. et al. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition. *Carbon*, 1999, vol. 37, pp. 1239 – 1246.
 18. Krutskii Y.L., Bannov A.G., Sokolov V.V. et al. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon. *Nanotechnologies in Russia*, 2013, vol. 8, no. 3 – 4, pp. 191 – 198.
 19. Krutskii Y.L., Bannov A.G., Antonova E.V. et al. Sintez vysokodispersnogo poroshka karbida titana s ispol'zovaniem nanovoloknistogo ugleroda [Synthesis of highly dispersed powder of titanium carbide with using nanofibrous carbon]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials (in Rus)*, 2014, no. 2, pp. 21 – 27.
 20. Krutskii Y.L., Bannov A.G., Antonova E.V., Dyukova K.D. et al. Synthesis of titanium and chromium carbides fine powders using carbon nanofibers. The 8 international forum on strategic technologies (IFOST 2013) Mongolia, Ulaanbaatar, 28 June – 1 July 2013, Ulaanbaatar, 2013, vol. 1, pp. 212 – 217.
 21. Kosolapova T.Ya. *Svoistva, poluchenie i primeneniye tugoplavkikh soedinenii* [Properties, synthesis and application of refractory materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 928 p.
 22. Samsonov G.V. *Fiziko-khimicheskie svoistva oksidov* [Physicochemical properties of oxides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 472 p.
 23. Vest A. *Khimiya tvyordogo tela* [Solid-state chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1988, 558 p.

Статья поступила в редакцию 20.08.2014 г.

Крутский Юрий Леонидович — Новосибирский государственный технический университет (630073, Новосибирск, пр. К. Маркса, д. 20), кандидат технических наук, доцент, специалист в области синтеза тугоплавких соединений, E-mail: j_krutskii@rambler.ru.

Дюкова Ксения Дмитриевна — Новосибирский государственный технический университет (630073, Новосибирск, пр. К. Маркса, д. 20), аспирант, специализируется в области термического анализа, E-mail: dyukova_kx701@mail.ru.

Баннов Александр Георгиевич — Новосибирский государственный технический университет (630073, Новосибирск, пр. К. Маркса, д. 20), кандидат технических наук, доцент, специалист в области синтеза и материаловедения углеродных материалов, E-mail: bannov_a@mail.ru.

Соколов Владимир Васильевич — Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) (630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3), кандидат химических наук, заместитель заведующего лабораторией, специалист в области синтеза тугоплавких соединений.

Пичугин Андрей Юрьевич — Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) (630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3), ведущий инженер-технолог, специалист в области синтеза тугоплавких соединений, E-mail: piapnur@yandex.ru.

Максимовский Евгений Анатольевич — Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) (г. Новосибирск), Новосибирский государственный университет (630090, Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист по растровой микроскопии, E-mail: eugene@niic.nsc.ru.

Ухина Арина Викторовна — Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН) (630092, Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18), инженер, специалист в области рентгенофазового анализа E-mail: a.uhina@ngs.ru.

Крутская Татьяна Михайловна — Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (СибСТРИН) (630008, Новосибирск, ул. Ленинградская, д. 113), кандидат химических наук, доцент, специалист в области изучения тугоплавких материалов.

Попов Максим Викторович — Новосибирский государственный технический университет (630073, Новосибирск, пр. К. Маркса, д. 20), ассистент, специалист в области измерений текстурных характеристик и в области катализа, E-mail: popovtaxvik@gmail.com.

Нецкина Ольга Владимировна — Институт катализа им. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН) (630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5), кандидат химических наук, научный сотрудник, специалист в области элементного анализа.

Synthesis of fine-dispersed powder of chromium diboride with using of carbon nanofibrous

Yu. L. Krutsky, K. D. Dyukova, A. G. Bannov, V. V. Sokolov, A. Yu. Pichugin, E. A. Maximovskii, A. V. Ukhina, T. M. Krutskaya, M. V. Popov, O. V. Netskina

In this study the results of investigation of chromium diboride fine dispersed powder synthesis was presented. The powder was obtained by reduction of chromium oxide with carbon nanofibrous in boron carbide presence in induction furnace. The properties and characteristics of the powder obtained were studied by X-ray diffraction, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, scanning electron microscopy, BET analysis, and simultaneous thermal analysis. The sample obtained is represented by chromium diboride phase only and consists of particles with primary sizes of 2 – 5 μm . The specific surface value of sample obtained is 2.2 m^2/g . Oxidation of the chromium diboride sample starts at the temperature of 398 $^\circ\text{C}$. The optimal process conditions are: $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{B}_4\text{C}:\text{C}$ ratio according to stoichiometry, temperature about 1700 $^\circ\text{C}$, process duration 20 minutes, inert atmosphere.

Key words: fine dispersed powder, chromium diboride, carbon nanofibrous, reduction of oxide at presence of boron carbide.

Krutskii Yurii — Novosibirsk State Technical University (20, Prospekt K. Marksa, Novosibirsk, Russia, 630073), PhD (Eng), associate professor of Chemistry and chemical technology department, specialist synthesis and investigation of refractory materials, E-mail: j_krutskii@rambler.ru.

Dyukova Kseniya — Novosibirsk State Technical University (20, Prospekt K. Marksa, Novosibirsk, Russia, 630073), post graduate student, engineer of the Chemistry and Chemical Technology Department, specialist in field of thermal analysis, e-mail: dyukova_kx701@mail.ru.

Bannov Alexandr — Novosibirsk State Technical University (20, Prospekt K. Marksa, Novosibirsk, Russia, 630073), PhD in Engineering, associate professor of the Chemistry and Chemical Technology Department, specialist in field of synthesis and investigation of carbon-base materials, e-mail: bannov_a@mail.ru.

Sokolov Vladimir — Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (3, Prospekt Akademika Lavrent'eva, Novosibirsk, Russia, 630090), PhD (Chem), deputy of laboratory chef of Synthesis and growth of rare earth elements, specialist in field of synthesis and investigation of refractory materials.

Pichugin Andrei — Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (3, Prospekt Akademika Lavrent'eva, Novosibirsk, Russia, 630090), senior engineer of Synthesis and growth of rare earth elements laboratory, specialist in field of synthesis and investigation of refractory materials, E-mail: pianur@yandex.ru.

Maximovskii Eugenii — Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (3, Prospekt Akademika Lavrent'eva, Novosibirsk, Russia, 630090), Novosibirsk State University (2, Pirogova street, Novosibirsk, Russia, 630090), PhD (Chem), senior research associate of epitaxial layers, specialist in field of scanning electron microscopy, e-mail: eugene@niic.nsc.ru.

Ukhina Arina — Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (18, Kutateladze street, Novosibirsk, Russia, 630092), engineer of Laboratory of Non-Equilibrium Solid-Phase Systems, specialist in field of X-ray phase analysis, e-mail: a.uhina@ngs.ru.

Krutskaya Tatiana — The Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (113, Leningradskaia street, Novosibirsk, Russia, 630008), PhD in Chemistry, associate professor of the Chemistry Department, specialist in field of investigation of refractory materials.

Popov Maxim — Novosibirsk State Technical University (20, Prospekt K. Marksa, Novosibirsk, Russia, 630073), assistant of the Chemistry and Chemical Technology Department, specialist in field of measurement of textural characteristics, e-mail: popovmaxvik@gmail.com.

Netskina Olga — Boreskov Institute of Catalyst Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (5, Prospekt Akademika Lavrent'eva, Novosibirsk, Russia, 630090), PhD in Chemistry, junior research associate of hydride research laboratory, specialist in field of elemental analysis.