

Исследование газонасыщенности, окисленности и термоокислительной устойчивости нанокарбонитрида хрома

Л. С. Ширяева, И. В. Ноздрин, Г. В. Галевский, В. В. Руднева

Исследованы газонасыщенность, окисленность и термоокислительная устойчивость нанокарбонитрида хрома состава $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$. Установлено, что при хранении на воздухе нанопорошок карбонитрида хрома адсорбирует кислород и влагу. Значительное повышение окисленности карбонитрида хрома происходит в первые 24 ч. По термоокислительной устойчивости на воздухе наноразмерный карбонитрид хрома близок к карбонитридам ванадия, титана и циркония того же размера. Температура начала его окисления зависит от размера частиц (менее 100 нм), рассчитанного по величине удельной поверхности.

Ключевые слова: газонасыщенность, нанокарбонитрид хрома, окисленность, термоокислительная устойчивость.

Введение

В современных условиях освоение нанотехнологий определяет уровень конкурентоспособности государств в мировом сообществе и степень обеспечения их национальной безопасности. Одним из важных направлений развития нанотехнологий является получение материалов на основе карбидов и карбонитридов переходных металлов. Такие материалы, как правило, тугоплавкие, износ- и коррозионностойкие имеют высокую твердость. Однако для эффективного применения карбидов и карбонитридов в наносостоянии в составе композиционных материалов необходимо исследование особенностей их физико-химических свойств.

Цель настоящей работы — исследование газонасыщенности, окисленности и термоокислительной устойчивости нанокарбонитрида хрома состава $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ с размерным диапазоном частиц 20–50 нм — перспективного материала для композиционных гальванических покрытий, модифицирования металлических сплавов и полимеров.

Методы исследования

Изучены газонасыщенность и окисленность нанокарбонитрида хрома при исследовании взаимо-

действия с атмосферными газами в зависимости от состава сорбированных на поверхности частиц газов, величины удельной поверхности, продолжительности контактирования с воздухом.

Исследование газонасыщенности нанокарбонитрида хрома в зависимости от состава сорбированных на поверхности частиц газов и продолжительности контактирования с воздухом проводили весовым методом на образцах двух типов:

— не контактировавших с воздухом;

— не контактировавших с воздухом и подвергнутых вакуумно-термической обработке при 973 К в течение 0,5 ч для удаления монооксида углерода [1]. Взвешивание образцов проводили через каждые 2 ч в течение первых суток и далее через 1 сутки. Содержание кислорода в карбонитриде определяли методом высокотемпературной экстракции. В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки, полученные плазменным синтезом из хрома (КНХ-1), оксида хрома Cr_2O_3 (КНХ-2) и трихлорида хрома CrCl_3 (КНХ-3) [2]. Образцы синтезированы с использованием очищенных от кислорода и паров воды технологических газов и характеризуются отсутствием на рентгенограммах хлоридсодержащих соединений. Образцы КНХ-3 предварительно отжигали в аргоне в течение 0,5 ч при температуре 473 ± 5 К для удаления хлористого

Основные характеристики образцов нанокарбонитрида хрома на различных стадиях исследования			
Характеристика	КНХ-1	КНХ-2	КНХ-3
Удельная поверхность, м ² /кг	32000	34000	31000
Общее содержание кислорода, масс. %	0,55*/4,11**	2,66/3,61	0,74/9,22
Молекулярные массы продуктов десорбции	2, 14, 15, 26 – 28*/2, 14, 16 – 18, 26 – 28**	2, 13 – 15, 26 – 28/2, 13 – 16, 18, 24 – 28	2, 13 – 15, 26 – 28, 36 – 38/2, 13 – 16, 18, 26 – 28, 36 – 38
Состав продуктов десорбции	H ₂ , N ₂ */H ₂ , N ₂ , O ₂ , H ₂ O**	H ₂ , N ₂ , CO/O ₂ , H ₂ O, CO, H ₂ , N ₂	H ₂ , N ₂ /H ₂ , N ₂ , O ₂ , H ₂ O
Количество адсорбированных газов, масс. %	1,61*/6,33**	1,92/1,16	2,01/9,13

*/** — характеристики порошков до и после контактирования с воздухом.

водорода до остаточного количества не более 0,1 масс. %, что позволило предотвратить разложение соединений при контакте с парами воды на воздухе. Для определения состава и оценки количества адсорбированных при синтезе и хранении газов образцы исследовали методами термодесорбционной масс-спектрометрии и термографии, а газообразные продукты десорбции — методом хроматографии [3, 4]. Сочетание этих методов анализа позволяет практически однозначно охарактеризовать состав продуктов термодесорбции и оценить их количество. Основные характеристики образцов приведены в табл. 1. Количество адсорбированных при синтезе газов колеблется в пределах 1,6 – 2,1 масс.%, а основными адсорбированными газами являются в зависимости от технологического варианта синтеза N₂, H₂, CO. Газообразные соединения со значениями масс 12 – 16, 26 – 27, 36 – 38 хроматографически не обнаруживаются, что свидетельствует об их нестабильности или содержании их в исследуемых образцах на уровне, не превышающем 0,2 масс. %.

Термоокислительную устойчивость синтезированных нанодисперсных порошков карбонитрида хрома КНХ-1 исследовали с помощью дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического анализов (ТГ) в интервале температур 298 – 1373 К (табл. 2). За температуру начала окисления принимали температуру, при которой масса образца изменялась на 1 %. Исследования проводили на дериватографе “Паулик – Паулик – Эрдей” с эталоном из оксида Al₂O₃ при скорости нагрева 5 °С/мин. Относительная ошибка измерений не превышала 3 %.

Исследуемые образцы подвергали рафинированию, обработке растворами гидроксида натрия и соляной кислоты [5], что позволило снизить в них содержание свободных углерода и хрома до 0,3 – 0,5 масс.%. Для предотвращения тления нанопорошков карбонитрида хрома толщина насыпного слоя при съемке дериватограмм не превышала 1 мм.

Результаты исследования

При хранении на воздухе порошки карбонитрида хрома активно адсорбируют кислород и влагу. Максимальный привес образцов наблюдается в течение первых 20 – 24 ч, после чего в течение 10 суток масса образцов остается практически неизменной (табл. 1, рис. 1). За это время в порошках значительно возрастает содержание кислорода. Однако и при таком достаточно высоком содержании кислорода его соединения с хромом на рентгенограммах не регистрируются. Из исследуемых образцов наименьшей сорбционной активностью отличается образец КНХ-2, адсорбирующий на стадии синтеза монооксид углерода, высокую пассивирующую способность которого достаточно давно используют в технологии наносистем [4]. Удаление СО с поверхности частиц КНХ-2 значительно повышает их сорбционную способность (рис. 1, кривая 2').

Исследование окисленности нанокарбонитрида хрома в зависимости от величины его удельной

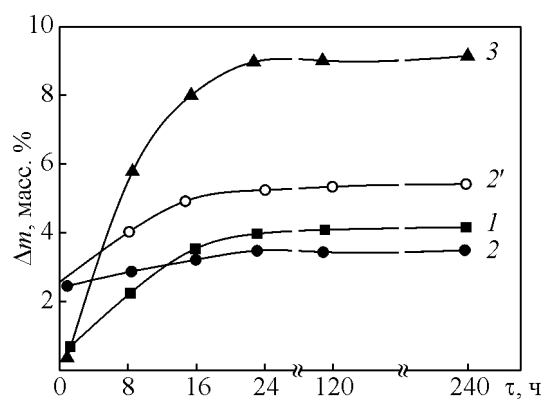


Рис. 1. Увеличение массы образцов при контакте их с воздухом: 1 – КНХ-1, 2 – КНХ-2, 3 – КНХ-3, 2' – КНХ-2, вакуумно-термически обработанный. 1 – $\Delta m = (2,66 \pm 3,61) \pm (0,05 \pm 0,08)$; 2 – $\Delta m = (2,66 \pm 5,52) \pm (0,05 \pm 0,11)$; 3 – $\Delta m = (0,55 \pm 4,11) \pm (0,01 \pm 0,08)$; 4 – $\Delta m = (0,74 \pm 9,22) \pm (0,02 \pm 0,18)$.

Таблица 2

Характеристики образцов карбонитрида хрома различной дисперсности

Характеристика	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Содержание Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ в карбонитриде, масс. %	90,02	90,63	91,01	91,85	93,10
Удельная поверхность, м ² /кг	51000	42000	35000	27000	21000
Размер частиц*, нм	22	28	32	41	53
Содержание кислорода после синтеза, масс. %	0,88	0,78	0,54	0,61	0,56
Окисленность карбонитрида после синтеза (кг кислорода·м ⁻²), ·10 ⁷	1,76	1,90	1,54	2,26	2,67
Содержание кислорода после контакта с воздухом в течение 24 ч, масс. %	7,42	5,22	4,11	2,82	1,81
Окисленность карбонитрида после контакта с воздухом в течение 24 ч (кг кислорода·м ⁻²), ·10 ⁷	14,55	12,43	11,74	10,44	8,62

* Рассчитывается по величине удельной поверхности.

поверхности и продолжительности контактирования с воздухом проводили на 5 образцах, характеристики которых приведены в табл. 2. Можно констатировать значительное повышение окисленности карбонитрида в первые 24 ч для всех исследуемых образцов. При этом зависимость величины окисленности от размера частиц карбонитрида описывается уравнением вида

$$a = 90(d_{\text{ч}} - 3,3)^{-0,68} + 2,25 \quad (1)$$

(при значениях критерия Фишера

$$F/F_{0,95}(3,10) = 0,128/3,7),$$

где a — окисленность, кг кислорода·м⁻²; $d_{\text{ч}}$ — размер частиц карбонитрида хрома, нм.

При увеличении размера частиц от 22 до 53 нм величина окисленности изменяется от 14,55·10⁻⁷ до 8,62·10⁻⁷ кг кислорода·м⁻².

Все образцы синтезированы по варианту КНХ-1 — карбидизацией хрома метаном в плазменном потоке азота. Результаты исследований представлены в табл. 2 и на рис. 2.

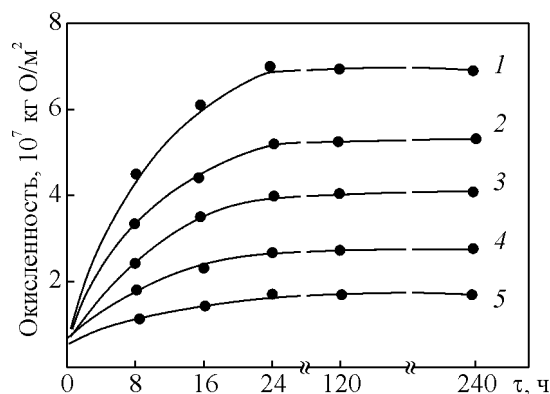


Рис. 2. Изменение окисленности образцов карбонитрида хрома при контакте их с воздухом: 1 — (0,88 ± 7,42) ± ± (0,01 ± 0,15); 2 — (0,78 ± 5,22) ± ± (0,01 ± 0,10); 3 — (0,54 ± 4,11) ± ± (0,01 ± 0,08); 4 — (0,61 ± 2,82) ± ± (0,01 ± 0,06); 5 — (0,56 ± 1,81) ± ± (0,01 ± 0,04).

Характеристики термоокислительной устойчивости нанокарбонитрида хрома приведены в табл. 3, а их дериватограммы — на рис. 3.

Таблица 3

Характеристики термоокислительной устойчивости нанокарбонитрида хрома

Размер частиц*, нм	Температура окисления, К	Состав продуктов окисления
22	(542 – 843) ± 10	Cr ₂ O ₃
28	(548 – 847) ± 10	Cr ₂ O ₃
32	(554 – 850) ± 10	Cr ₂ O ₃
41	(560 – 855) ± 10	Cr ₂ O ₃
53	(566 – 860) ± 10	Cr ₂ O ₃

* Рассчитан по величине удельной поверхности.

Для всех дериватограмм в интервале температур (542 ± 566) – (843 ± 860) К характерны значительные экзотермические эффекты окисления карбонитрида. При величине навески образцов 0,281 ÷ 0,323 г в области температур (780 ± 800) – (820 ± 840) К на дериватограммах появляется второй экзотермический эффект, обусловленный окислением свободного углерода. При уменьшении величины навески до 0,1 г оба эффекта могут быть разделены (рис. 3е), но при этом окисление свободного углерода происходит в более высокотемпературном интервале — 873 – 900 К. Зависимость температуры начала окисления $T_{\text{ок}}$ карбонитрида хрома на воздухе от размера частиц описывается уравнением вида

$$T_{\text{ок}} = 6,2(d_{\text{ч}} - 18)^{0,5} + 529,5 \quad (2)$$

$$(F/F_{0,95}(3,10) = 0,331/3,7).$$

Обсуждение результатов

При контакте с воздухом происходит интенсивная адсорбция нанокарбонитридом хрома атмосферных

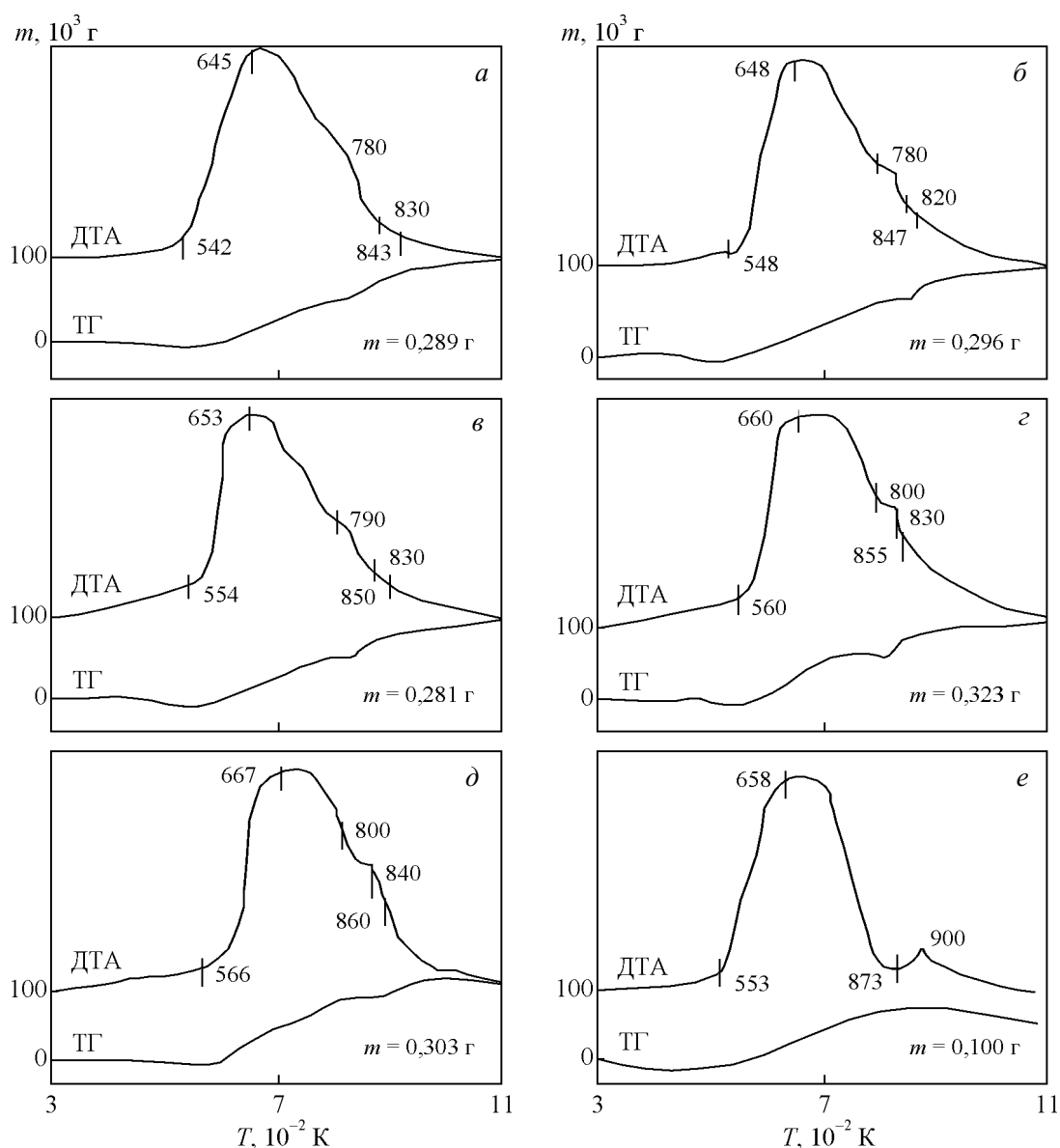


Рис. 3. Дериватограммы нанопорошков карбонитрида хрома с размером частиц, нм: а – 22, б – 28, в – 32, г – 41, д – 53, е – 30.

газов, в первую очередь паров воды и кислорода, обуславливающая возможность поверхностного окисления частиц при повышении температуры.

Анализ дериватограмм и термохимические расчеты показывают, что температура начала окисления карбонитрида хрома зависит от размера частиц и при изменении от 22 до 53 нм возрастает от 542 до 566 К. Взаимодействие нанопорошков карбонитрида хрома с кислородом воздуха протекает в два этапа: окисление карбонитрида в интервале температур (542 ÷ 566) – (843 ÷ 860) К с образованием оксида и одновременным выделением свободного углерода и сгорание его в интервале температур (780 ÷ 800) –

(820 ÷ 840) К. Следовательно, карбонитрид хрома по термоокислительной устойчивости близок к карбонитридам ванадия (температура начала окисления 553 ± 8 К для частиц размером 45 нм), титана (548 ± 8 К для 48 нм), циркония (560 ± 8 К для 49 нм) [6].

Анализ уравнения (2) показывает, что термоокислительная устойчивость нанопорошков карбонитрида изменяется значительно медленнее, чем характеристики их дисперсности. По-видимому, данное свойство карбонитрида хрома определяется факторами, более сложным образом связанными с размером частиц. Таким фактором может быть энергия возбуждения поверхностных атомов, опре-

деляемая степень искажения кристаллических решеток при переходе на наноуровень.

Выводы

Проведено исследование окисленности и термоокислительной устойчивости нанокарбонитрида хрома.

Установлено, что при хранении на воздухе нанокарбонитрид хрома адсорбирует кислород и влагу. Значительное повышение окисленности карбонитрида хрома происходит в первые 24 ч. При этом зависимость величин окисленности a от размера карбонитридных частиц $d_{\text{ч}}$ описывается уравнением вида $a = 90(d_{\text{ч}} - 3,3)^{-0,68} + 2,25$.

При увеличении размера частиц от 22 до 53 нм величина окисленности изменяется от $14,55 \cdot 10^{-7}$ до $8,62 \cdot 10^{-7}$ кг кислорода м^{-2} . Наименьшую сорбционную активность имеет карбонитрид, адсорбирующий на стадии синтеза монооксид углерода.

Определено, что по термоокислительной устойчивости на воздухе наноразмерный карбонитрид хрома близок к карбонитридам ванадия, титана и циркония подобного размера. Температура начала его окисления зависит от размера частиц и описывается уравнением вида $T_{\text{ок}} = 6,2(d_{\text{ч}} - 18)^{0,5} + 529,5$.

Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 11.1531/2014/К.

Литература

1. Руднева В.В. Исследование сорбционной активности ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений в воздушной среде. Изв. Вузов. Черная металлургия, 2006, № 5, с. 16 – 19.
2. Ноздрин И.В., Ширяева Л.С., Руднева В.В. Плазменный синтез и физико-химическая аттестация нанокарбонитрида хрома. Изв. Вузов. Черная металлургия, 2012, № 12, с. 3 – 8.
3. Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В. Исследование изменения химического состава боридов хрома при рафинировании, хранении и нагревании на воздухе. Изв. Вузов. Черная металлургия, 2013, № 10, с. 3 – 10.
4. Руднева В.В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния: монография. В 3 т. Дополнительный том. Плазменный синтез и компактирование нанокарбида кремния. М.: Флинта:Наука, 2011, 241 с.

5. Ноздрин И.В., Ширяева Л.С., Руднева В.В. Плазменно-металлургические технологии боридов и карбидов хрома. В 2-х частях. Ч. 1. Плазменный синтез карбида хрома. Новокузнецк: Изд-во центр СибГИУ, 2013, 301 с.
6. Руднева В.В., Галевский Г.В. Термоокислительная устойчивость нанопорошков тугоплавких карбидов и боридов. Изв. Вузов. Черная металлургия, 2007, № 4, с. 20 – 24.

References

1. Rudneva V.V. Issledovaniye sorbtionnoy aktivnosti ultradispersnykh poroshkov tugoplavkikh soyedineniy v vozdushnoy srede [Study of sorption activity of refractory compounds ultrafine powders in atmosphere]. *Izv. Vuzov. Chyornaya metallurgiya — Proceedings of Higher Education. Ferrous metals*, 2006, no. 5, pp. 16 – 19.
2. Nozdryn I.V., Shiryayeva L.S., Rudneva V.V. Plazmennyy sintez i fiziko-khimicheskaya attestatsiya nanokarbonitrida khroma [Plasma synthesis and physico-chemical certification of chromium nano-carbonitrid]. *Izv. Vuzov. Chyornaya metallurgiya — Proceedings of Higher Education. Ferrous metals*, 2012, no. 12, pp. 3 – 8.
3. Nozdryn I.V., Galevsky G.V., Rudneva V.V. Issledovaniye izmeneniya khimicheskogo sostava borida khroma pri rafinirovaniy, khraneni i nagevani na vozdukhe [Study of chromium boride chemical composition changes under refining, storage and heating on air]. *Izv. Vuzov. Chyornaya metallurgiya — Proceedings of Higher Education. Ferrous metals*, 2013, no. 10, pp. 3 – 10.
4. Rudneva V.V. Nanomaterialy i nanotekhnologii v proizvodstve karbida kremniya. Plazmennyy sintez i kompaktirovaniye nanokarbida kremniya. Plazmennyy sintez i kompaktirovaniye nanokarbida kremniya [Nanomaterials and nanotechnology in silicon carbide production. Plasma synthesis and compacting of silicon nanocarbide]. Moscow, Flinta-Nauka Publ., 2011, in 3 vol., 241 p.
5. Nozdryn I.V., Shiryayeva L.S. *Plazmometallurgicheskiye tekhnologii v proizvodstve boridov i karbidov khroma. Plazmennyy sintez karbida khroma* [Plasma-metallurgical processes under chromoum borides and carbides production. Plasma synthesis of chromium carbides]. Novokuznetsk, Russia, SibSIU, in 2 vol., vol. 1, 2013, 301 p.
6. Rudneva V.V., Galevsky G.V. Termookislitel'naya ustoychivost nanoporoshkov tugoplavkikh karbidov i boridov [Thermal – oxidation stability of refractory carbides and borides nanopowders]. *Izv. Vuzov. Chyornaya metallurgiya — Proceedings of Higher Education. Ferrous metals*, 2007, no. 4, pp. 20 – 24.

Статья поступила в редакцию 19.02.2014 г.

Ширяева Людмила Сергеевна — ФГБОУ ВПО “Сибирский государственный индустриальный университет”, Институт металлургии и материаловедения (г. Новокузнецк), кандидат технических наук, старший преподаватель, специалист в области плазменной металлургии и технологии поверхности. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru.

Ноздрин Игорь Викторович — ФГБОУ ВПО “Сибирский государственный индустриальный университет”, Институт металлургии и материаловедения (г. Новокузнецк), кандидат технических наук, доцент, специалист в области плазменной металлургии и технологии поверхности. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru.

Галевский Геннадий Владиславович — ФГБОУ ВПО “Сибирский государственный индустриальный университет”, Институт металлургии и материаловедения (г. Новокузнецк), доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области металлургии цветных металлов и электротермии неорганических материалов. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru.

Руднева Виктория Владимировна — ФГБОУ ВПО “Сибирский государственный индустриальный университет”, Институт металлургии и материаловедения (г. Новокузнецк), кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии, доктор технических наук, профессор, специалист в области металлургии цветных металлов и электротермии неорганических материалов. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru.

Investigation of gas saturation, oxidation and oxidative stability of chromium nanocarbonitride

L. S. Shiryayeva, I. V. Nozdrin, G. V. Galevsky, V. V. Rudneva

Gas saturation, oxidation and thermal oxidative stability of $\text{Cr}_3(\text{C}_{0.8}\text{N}_{0.2})_2$ chromium nanocarbonitride were studied. It is found that chromium carbonitride nanopowders adsorb oxygen and moisture after storing in air. Significant oxidation increase of chromium carbonitride occurs in the first 24 hours. Thermal oxidative stability of nanosized chromium carbonitride in air is close to stability of carbonitrides of chromium, vanadium, titanium and zirconium with same size. Temperature of oxidation beginning depends on nanoscale with particles size less than 100 nm.

Keywords: gas saturation, chromium nanocarbonitride, oxidation, thermal oxidative stability.

Shiryayeva Ludmila — Siberian State Industrial University, Institute of metallurgy and materials science, department of non-ferrous metallurgy and chemical engineering, candidate of technical sciences, senior lecturer. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru.

Nozdrin Igor — Siberian State Industrial University, Institute of metallurgy and materials science, department of non-ferrous metallurgy and chemical engineering, candidate of technical sciences, associate professor, an expert in the field of plasma surface metallurgy technology. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru.

Galevskiy Gennady — Siberian State Industrial University, Institute of metallurgy and materials science, department of non-ferrous metallurgy and chemical engineering, doctor of technical sciences, professor, director of Institute of metallurgy and materials science. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru.

Rudneva Victoria — Siberian State Industrial University, Institute of metallurgy and materials science, department of non-ferrous metallurgy and chemical engineering, doctor of technical sciences, professor. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru.