

Научная статья
УДК 661.8*062.1:669.267:661.665.2
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.011

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ХРОМА РЕАКЦИЕЙ ХРОМА С ГЕКСАНОМ

Валерий Николаевич Колосов¹, Марина Николаевна Мирошниченко²

^{1,2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹v.kolosov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4749-263X>

²m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

Аннотация

Исследован процесс получения порошка карбидов хрома при использовании в качестве прекурсора порошка хрома, а в качестве источника углерода — паров гексана. В температурном интервале 700–800 °С получены порошки трех стабильных карбидов хрома: Cr₃C₂, Cr₇C₃ и Cr₂₃C₆. Средние размеры кристаллитов карбидов хрома находятся в интервале 28–42 нм. Кривые адсорбции порошков полученных карбидов соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой.

Ключевые слова:

карбид, хром, гексан

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2025-0058.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0058.

Для цитирования:

Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н. Получение порошков карбидов хрома реакцией хрома с гексаном // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 66–71. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.011.

Original article

OBTAINING POWDERS OF CHROMIUM CARBIDES BY THE REACTION OF CHROMIUM WITH HEXANE

Valery N. Kolosov¹, Marina N. Miroshnichenko²

^{1,2}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹v.kolosov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4749-263X>

²m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

Abstract

The process of obtaining chromium carbide powder using chromium powder as a precursor and hexane vapor as a carbon source was studied. Powders of three stable chromium carbides were obtained in the temperature range of 700–800 °C: Cr₃C₂, Cr₇C₃ and Cr₂₃C₆. The average crystallite sizes of chromium carbides are in the range of 28–42 nm. The adsorption curves of the powders of the obtained carbides correspond to type IV according to IUPAC. They are distinguished by the presence of a hysteresis loop and are typical of materials with a mesoporous structure.

Keywords:

carbide, chromium, hexane

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2025-0058.

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2025-0058.

For citation:

Kolosov V. N., Miroshnichenko M. M. Obtaining powders of chromium carbides by the reaction of chromium with hexane // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 66–71. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.011.

Введение

Основными особенностями фазовой диаграммы системы хром — углерод являются поле жидкой фазы, которое простирается при 2 000 °С от 0 до ~44 ат. %, и наличие трех термодинамически стабильных фаз: Cr_3C_2 , Cr_{23}C_6 , и Cr_7C_3 [1]. Наиболее высокотемпературный карбид Cr_3C_2 имеет орторомбическую структуру (пр. гр. *Pmna*). Благодаря такой структуре он имеет высокую твердость, хорошую прочность и высокий модуль Юнга. Кроме того, карбид Cr_3C_2 обладает высокой коррозионной стойкостью, является химически стабильным и имеет наиболее высокую стойкость к окислению при высокой температуре среди карбидов тугоплавких металлов [2]. Карбид Cr_{23}C_6 имеет кубическую структуру (пр. гр. *Fm3m*), которую можно описать как NaCl-подобную упаковку хромовых кубов и кубооктаэдров [3]. Материалы с такой структурой проявляют хорошие магнитные свойства, и поэтому они являются перспективными для создания магнитных устройств. Карбид Cr_7C_3 является важным компонентом хромистых сталей, высоколегированных чугунов и других конструкционных материалов. Он имеет две модификации кристаллической структуры, зависящие от условий получения [4]. При низких температурах обычно формируется гексагональная структура (пр. гр. *P63mc*), а при высоких температурах образуется орторомбическая структура (пр. гр. *Pmna*).

Традиционным методом получения карбидов хрома является метод науглероживания оксида хрома твердым углеродом [5]. При этом обычно требуется температура 1 300–1 600 °С и длительное время науглероживания. Метод является энергоемким, а размеры частиц карбидов находятся на уровне десятков микрон. Для получения мелкодисперсных порошков карбидов хрома используют самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), механохимический синтез, температурно-программируемое восстановление (ТПВ) оксидов хрома смесями водорода и легких углеводородов, газо-восстановительную цементацию и др. Каждый из способов наряду с достоинствами имеет определенные недостатки с точки зрения технологичности, стоимости и качества конечного продукта. Недостатком механохимического синтеза является длительное потребление энергии. СВС предполагает быстрый процесс и основан на системах, способных реагировать экзотермически при воспламенении и поддерживать реакции, образуя волну горения. При получении карбида методом ТПВ необходимо контролировать много параметров процесса и использовать сжатые горючие и взрывоопасные газы. Ранее была показана возможность получения карбидов вольфрама, этанола, тантала и ниобия науглероживанием порошков соответствующих металлов продуктами пиролиза органических жидкостей (ОЖ): ацетона и толуола [6–8]. По сравнению с синтезом карбидов твердофазной реакцией с углеродом, при использовании в качестве источника углерода ОЖ температура процесса может быть значительно снижена. Способ является простым и безопасным.

Цель настоящей работы — исследование возможности получения карбидов хрома науглероживанием порошка хрома с использованием в качестве ОЖ гексана (C_6H_{14}), который является доступным реагентом и легко транспортируется.

Материалы и методы

В качестве прекурсора использовали мезопористые порошки хрома, полученные магниетермическим восстановлением хроматов [9]. Удельная поверхность прекурсоров составляла 10–30 м²·г⁻¹. Источник углерода — C_6H_{14} «ч.». Принципиальная схема установки показана на рис. 1. Она представляет собой кварцевую трубку-реактор 4, в которую помещают кварцевую лодочку с порошком хрома 6. Аргон («в/ч»), несущий пары гексана в зону реакции, подается из баллона через трубопровод 2. Процесс науглероживания металлов вели при температуре (*T*) 700–800 °С в течение времени (*t*) 1–4 ч. Масса прекурсора составляла 0,5 г. Порошок науглероживаемого металла нагревали в проточной атмосфере аргона (40 см³·мин⁻¹) до температуры науглероживания, а затем поток аргона направляли в колбу с жидким гексаном. Скорость потока аргона в процессе науглероживания составляла 60 см³ мин⁻¹. Температуру гексана поддерживали на уровне 10–12 °С. При этом парциальное давление его пара составляло 10,3–11,4 кПа. Непосредственными источниками углерода были легкие углеводородные газы: метан (CH_4), этан (C_2H_6) и этилен (C_2H_4), которые являются основными продуктами разложения гексана при температурах науглероживания [10].

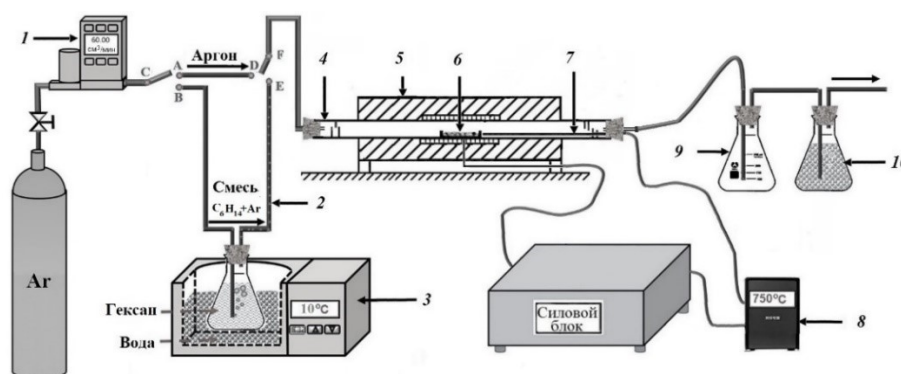


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

- 1 — ротаметр; 2 — трубопровод гексана; 3 — термостат для гексана;
4 — трубка-реактор; 5 — трубчатая печь; 6 — кварцевый тигель; 7 — термопара;
8 — термодат; 9 — буферная емкость; 10 — водяной затвор

Фазовый состав продуктов реакции определяли на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Идентификацию фаз осуществляли по базе дифрактометрических данных PDF-4 ICPDS-ICCD 2022. Удельную поверхность порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ, параметры пористости — методом ВЈН на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Размер кристаллитов порошков определяли рентгеновским методом по формуле Шерера.

Результаты

При использовании в качестве источника углерода гексана происходило полное превращение металла в карбиды. В зависимости от условий процесса были получены все три термодинамически стабильные карбидные фазы хрома (рис. 2). Однако в качестве однофазного продукта формируется только карбид состава Cr_3C_2 (см. рис. 2, дифрактограмма 3).

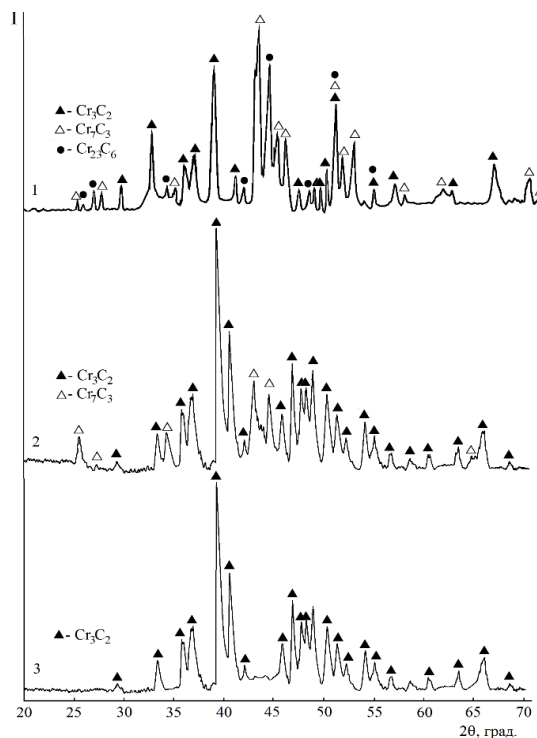


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов реакций, после науглероживания порошка хрома.
Температура, °C: 1 — 700; 2 — 750; 3 — 800; $t = 4$ ч

Исследовано влияние температуры науглероживания на размер кристаллитов d , полученных карбидов (табл. 1–3).

Таблица 1

Расчетные значения размера кристаллитов трехфазного продукта реакции
(температура науглероживания 700 °С)

Cr ₂₃ C ₆				Cr ₇ C ₃				Cr ₃ C ₂			
hkl	I/I_0	β , град	d , нм	hkl	I/I_0	β , град	d , нм	hkl	I/I_0	β , град	d , нм
222	12	29,0	19,0	150	33	0,3134	28,1	111	53	0,2647	32,9
333	29	45,2	18,6	112	46	0,3311	26,9	112	54	0,2805	31,7
440	44	48,6	18,2	151	76	0,3187	28,1	023	100	0,2767	32,3
442	12	51,0	17,8	222	24	0,3354	27,3	131	51	0,2715	33,1
622	20	56,2	20,5	260	16	0,3462	26,8	113	29	0,2810	32,8

Таблица 2

Расчетные значения размера кристаллитов двухфазного продукта реакции
(температура науглероживания 750 °С)

Cr ₇ C ₃					Cr ₃ C ₂				
hkl	2θ , град	I/I_0	β , град	d , нм	hkl	2θ , град	I/I_0	β , град	d , нм
150	39,2	33	0,2743	32,1	111	35,4	52	0,2426	35,9
112	42,6	46	0,2757	32,3	112	42,1	54	0,2456	36,2
151	44,2	100	0,2626	34,1	023	43,6	100	0,2351	38,0
222	50,2	24	0,2760	33,2	131	45,2	51	0,2469	36,4
260	52,1	16	0,2741	33,7	113	51,7	29	0,2457	37,5

Таблица 3

Расчетные значения размера кристаллитов однофазного продукта реакции Cr₃C₂
(температура науглероживания 800 °С)

hkl	2θ , град	I/I_0	β , град	d , нм
111	35,4	53	0,2088	41,7
112	42,1	56	0,2106	42,2
023	43,6	100	0,2031	44,0
131	45,2	51	0,2150	41,8
113	51,7	29	0,2129	43,3

Из данных, приведенных в таблицах, видно, что наблюдается хорошая сходимость величин d для отражений с кристаллографическими индексами, интенсивность I/I_0 которых превышает 15. При наличии в образце нескольких карбидных фаз наименьший размер кристаллитов имеет карбид Cr₂₃C₆, содержащий наименьшее количество углерода, а наибольший размер кристаллитов — Cr₃C₂. При повышении температуры науглероживания происходит увеличение значений d . Для температур науглероживания 700, 750 и 800 °С усредненные по различным индексам hkl размеры кристаллитов карбида Cr₃C₂ составили соответственно 32 ± 1 , 37 ± 1 и 42 ± 2 нм.

Кривые адсорбции порошков карбидов, полученных с использованием гексана, соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой. Удельная поверхность порошков карбидов составила $12\text{--}20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Средние размеры кристаллитов карбидов хрома находятся в интервале 28–42 нм.

Значения параметров кристаллической решетки для полученных карбидов хрома не зависят от температуры науглероживания. В пределах ошибок измерений они близки к табличным значениям (табл. 4).

Таблица 4

Параметры кристаллических решеток карбидов хрома

Идентификация карбида в базе PDF-4 ICPDS-ICCD	Химическая формула	Параметры кристаллической решетки					
		a, Å		b, Å		c, Å	
		таблич.	экспер.	таблич.	экспер.	таблич.	экспер.
01-036-1482	Cr ₃ C ₂	2,855	2,851 ± 0,005	9,252	9,265 ± 0,005	6,961	6,966 ± 0,005
01-072-6214	Cr ₇ C ₃	7,015	7,022 ± 0,005	12,153	12,159 ± 0,005	4,532	4,528 ± 0,005
01-079-5582	Cr ₂₃ C ₆	10,655	10,657 ± 0,003	—	—	—	—

Выводы

1. При температуре 700–800 °С с использованием в качестве источника углерода газов, образующихся при пиролизе гексана, показана возможность получения порошков трех термодинамически стабильных карбидных фаз хрома: Cr₃C₂, Cr₂₃C₆, и Cr₇C₃. Удельная поверхность порошков карбидов составляет 12–20 м²·г⁻¹. Средние размеры кристаллитов, определенные рентгеновским методом, находятся на уровне 10–16 нм.

2. По сравнению с традиционным методом синтеза карбидов путем твердофазных реакций с углеродом температура процесса снижена на 800–900 °С. По отношению к методам получения карбидов тантала и ниобия с использованием сжатых горючих газов способ является более простым и безопасным.

Список источников

1. Venkatraman M., Neumann J. P. The C-Cr (carbon-chromium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1990. Vol. 11. P. 152–159.
2. Zhao Z., Zheng H., Wang Y., Mao S., Niu J., Chen Y., Shang M. Synthesis of chromium carbide (Cr₃C₂) nanoparticles by the carbonization of the precursor // *Int. J. Refract Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 614–617.
3. Bowman A. L., Arnold G. P., Storms E. K., Nereson N. G. The crystal structure of Cr₂₃C₆ // *Acta Crystallogr.* 1972. Vol. B28. P. 3102–3103.
4. Rouault M. A., Herpin M. P., Fruchart M. R. Crystallographic study of carbides Cr₇C₃ and Mn₇C₃ // *Ann. Chim. Paris* 1970. Vol. 5. P. 461–470.
5. Tulhoff H. Carbides. Metal like carbides of industrial importance. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, 2000.
6. Miroshnichenko M. N., Kolosov V. N. Production of tungsten carbide powder by the reaction of tungsten with ethanol // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 1942. P. 012009.
7. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N. On the synthesis of tantalum-carbide powder by the reaction of tantalum with toluene // *Nanobiotechnology Reports*. 2022. Vol. 17. P. 507–513.
8. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N. On the fabrication of niobium-carbide powders by the reaction of niobium with acetone // *Nanobiotechnology Reports*. 2023. Vol. 18. P. S48–S54.
9. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Orlov V. M. Magnesiothermic preparation of chromium powders // *Inorganic materials*. 2021. Vol. 57. P. 130–135.
10. Singla G., Singh K., Pandey O. P. Synthesis of carbon coated tungsten carbide nano powder using hexane as carbon source and its structural, thermal and electrocatalytic properties // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2015. Vol. 40. P. 5628–5637.

References

1. Venkatraman M., Neumann J. P. The C-Cr (carbon-chromium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1990, vol. 11, pp. 152–159.
2. Zhao Z., Zheng H., Wang Y., Mao S., Niu J., Chen Y., Shang M. Synthesis of chromium carbide (Cr₃C₂) nanoparticles by the carbonization of the precursor. *Int. J. Refract Met. Hard Mater.*, 2011, vol. 29, pp. 614–617.
3. Bowman A. L., Arnold G. P., Storms E. K., Nereson N. G. The crystal structure of Cr₂₃C₆. *Acta Crystallogr.*, 1972, vol. B28, pp. 3102–3103.
4. Rouault M. A., Herpin M. P., Fruchart M. R. Crystallographic study of carbides Cr₇C₃ and Mn₇C₃. *Ann. Chim. Paris*, 1970. vol. 5, pp. 461–470.
5. Tulhoff H. *Carbides. Metal like carbides of industrial importance*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2000.

6. Miroshnichenko M. N., Kolosov V. N. Production of tungsten carbide powder by the reaction of tungsten with ethanol. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, Vol. 1942, p. 012009.
7. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N. On the synthesis of tantalum-carbide powder by the reaction of tantalum with toluene. *Nanobiotechnology Reports*, 2022, vol. 17, pp. 507–513.
8. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N. On the fabrication of niobium-carbide powders by the reaction of niobium with acetone. *Nanobiotechnology Reports*, 2023, vol. 18, pp. S48–S54.
9. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Orlov V. M. Magnesiothermic preparation of chromium powders. *Inorganic materials*, 2021, vol. 57, pp. 130–135.
10. Singla G., Singh K., Pandey O. P. Synthesis of carbon coated tungsten carbide nano powder using hexane as carbon source and its structural, thermal and electrocatalytic properties. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2015, vol. 40, pp. 5628–5637.

Информация об авторах

В. Н. Колосов — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

М. Н. Мирошнichenko — кандидат технических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

V. N. Kolosov — DSc (Engineering), Principal Researcher;

M. N. Miroshnichenko — PhD (Engineering), Researcher.

Статья поступила в редакцию 21.05.2025; одобрена после рецензирования 11.06.2025; принята к публикации 25.06.2025.
The article was submitted 21.05.2025; approved after reviewing 11.06.2025; accepted for publication 25.06.2025.