

Використання продукту утилізації автомобільних шин для синтезу карбіду хрому

М. О. Пінчук, М. П. Гадзира

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: pinchukipm14@gmail.com

Досліджено взаємодію оксиду хрому з вуглецем, отриманого після утилізації автомобільних шин, фазовий склад та морфологію одержаного порошкового продукту. Встановлено, що збільшення температури синтезу несуттєво впливає на формування карбіду хрому. Показано, що найменший середній розмір синтезованих частинок карбіду хрому складає 0,66 мкм.

Ключові слова: синтез, карбід та оксид хрому, вуглець, утилізація шин, індукційна піч.

Вступ

З розвитком нових форм вуглецю стає актуальним дослідження їх впливу на особливості синтезу карбідів. Оксид хрому з різними формами вуглецю за однакових умов синтезу утворює карбіди з різними структурними модифікаціями [1]. Карбід хрому існує у вигляді трьох структурних модифікацій: Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 та Cr_3C_2 , методи та умови синтезу яких широко висвітлені в науковій літературі [2—4]. Карбід хрому використовують як матеріал для виготовлення спеціальних інструментів з високою хімічною стійкістю в зносостійких покриттях в процесі інтенсивного абразивного зносу, в тому числі і за підвищених температур (до 800 °С). Завдяки високій стійкості до різних хімічних реагентів і стійкості до окиснення карбід хрому застосовують для виготовлення фільтрів, деталей насосів, сопел для подачі агресивних рідин і газів [5].

На теперішній час актуальною є проблема з подальшого використання вторинної сировини. Метою даної роботи є вивчення особливостей синтезу карбіду хрому з вуглецем, отриманим після утилізації автомобільних шин.

Методика експерименту

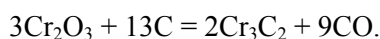
Як вихідні компоненти вибрано порошок оксиду хрому (ГОСТ 2912-79) та вуглець, отриманий після утилізації автомобільних шин. Формування порошкових сумішей в системі $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—C}$ проводили в двовалковому млині типу рольганг у фарфоровому барабані з використанням твердосплавних кульок (WC—Co). Оксид хрому з вуглецем змішували протягом 4 год. З суміші порошоків отримували агломерати (котуни розміром 10—15 мм), де зв'язуючим слугував карбоксиметилцелюлозний клей для подальшої термічної обробки. Термічну обробку сформованих котунів здійснювали у двох режимах: I — в сушильній шафі за 300 °С, 4 год; II — в індукційній печі в інтервалі температур 1300—1500 °С в середовищі аргону, 3 год.

Отриманий порошковий продукт гомогенізували в планетарному млині в установці Санд.

Рентгенографічні дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-УМ1 ($\text{CuK}\alpha$ -монохроматичне випромінювання). Мікроструктуру синтезованих порошкових продуктів вивчали за допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ) Superprobe-733.

Обговорення отриманих результатів

Проведено синтез карбіду хрому з оксиду хрому та графіту марки ГК-1 з масовим співвідношенням компонентів 2,9 : 1 згідно з хімічною реакцією



Повна карбідизація відбувається за температури 1400 °С. Як видно на рентгенограмі, продукт містить одну фазу, яка ідентифікована як Cr_3C_2 (рис. 1).

Продукт утилізації автомобільних шин як заміник вуглецевого компонента для синтезу карбіду хрому використовували з тим же самим масовим співвідношенням оксиду хрому до продукту утилізації (2.9 : 1). Взаємодію компонентів порошкової суміші здійснювали за температур 1300, 1400 та 1500 °С. Однак, як слідує з табл. 1, термічна обробка порошкової суміші Cr_2O_3 —С призводить до формування двофазного складу, який слабко залежить від температури. Вже за 1300 °С утворюється фаза карбіду хрому Cr_7C_3 , яка має в своєму складі залишковий оксид хрому. Зі збільшенням температури синтезу до 1500 °С доля залишкового оксиду хрому майже не змінюється, що може свідчити про завершеність процесу карбідоутворення. Наявність залишкового оксиду хрому можна пояснити великою газонасиченістю вуглецевого продукту, що був отриманий в процесі утилізації автомобільних шин. Нагрівання такого вуглецевого матеріалу в середовищі аргону призводить до його часткового згоряння, що є недоліком в реакції відновлення та карбідизації хрому.

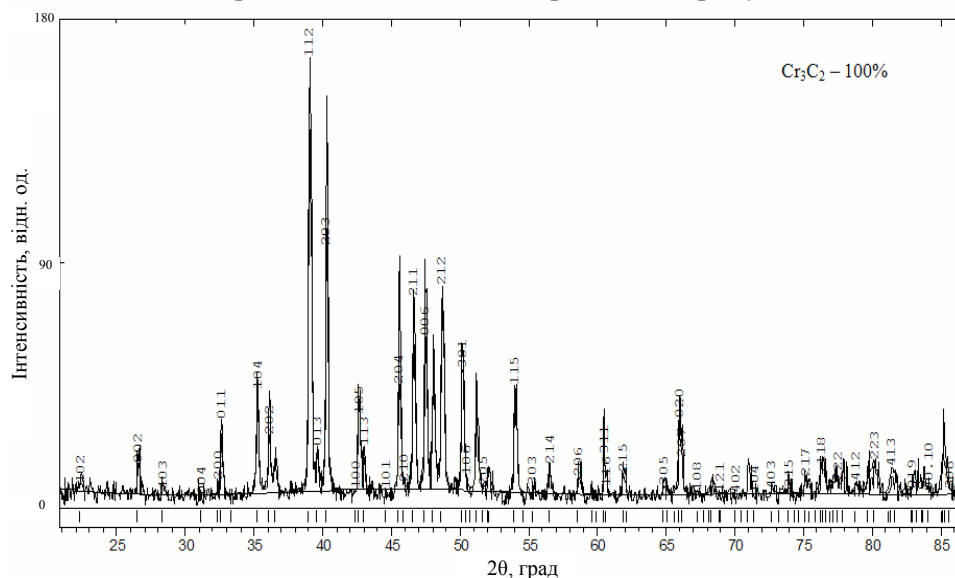


Рис. 1. Фрагмент рентгенограми синтезованого карбіду хрому з оксиду хрому та вуглецю (ГК-1) за температури 1500 °С.

Виявлено, що для порошкового продукту, отриманого за температури 1300 °С, зі збільшенням часу розмелу середній розмір частинок зменшується від 3,55 до 0,66 мкм (табл. 2). А для порошкових продуктів, отриманих за температур 1400 та 1500 °С, в результаті збільшення часу розмелювання дисперсність частинок суттєво не змінюється, що може бути причиною їх агломерації в процесі інтенсивного розмелювання, оскільки помітним є навіть зростання середнього розміру частинок.

Реакційна взаємодія оксиду хрому з вуглецем призводить до втрати маси в результаті утворення газоподібних продуктів, що видаляються з реакційного об'єму проточним аргоном (табл. 3). Зі збільшенням температури синтезу втрата маси зростає несуттєво.

Т а б л и ц я 1. Фазовий склад порошкових продуктів, синтезованих в системі Cr₂O₃—С за різних температур

T, °C	Вміст фаз, % (мас.)	
	Cr ₇ C ₃	Cr ₂ O ₃
1300	80,84	19,16
1400	81,24	18,77
1500	81,14	18,86

Т а б л и ц я 2. Параметри синтезованого порошкового продукту в системі Cr₂O₃—С

Температура, °C	Час розмелу, хв	Питома поверхня, м ² /г	Середній розмір частинок, мкм
1300	30	0,26	3,550
	50	1,03	0,896
	70	1,40	0,659
1400	30	1,09	0,846
	50	0,79	1,167
	70	1,01	0,912
1500	30	1,14	0,809
	50	0,66	1,39
	70	0,89	1,037

Т а б л и ц я 3. Втрати маси зразків Cr₂O₃—С після термічної обробки в середовищі аргону

Температура, °C	Маса порошкового продукту, г		Втрати маси, %
	до синтезу	після синтезу	
1300	245	150	39
1400	250	150	40
1500	240	140	42



Рис. 2. Розміри котунів до (1) та після (2) термообробки.

Важливо зазначити, що в процесі термообробки зберігається форма котунів зі значним зменшенням їх розмірів (рис. 2). Порошковий продукт утворювали подрібненням котунів спочатку на щековому млині з подальшим розмелюванням за участю твёрдосплавних кульок на планетарному млині типу Санд.

Висновки

Використання продукту, отриманого після утилізації автомобільних шин, як вуглецевого компонента в системі $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—C}$ призводить до утворення карбіду хрому Cr_7C_3 за температури 1300 °С. Підвищення температури синтезу від 1300 до 1500 °С не впливає на співвідношення фаз карбіду та оксиду хрому в синтезованому порошковому продукті.

Найменший середній розмір частинок карбіду хрому, що складає 0,66 мкм, був отриманий за температури 1300 °С після розмелювання тривалістю 70 хв.

1. Пінчук М. О. Особливості синтезу карбіду хрому з використанням різних форм вуглецю / М. О. Пінчук, М. П. Гадзіра, І. Д. Гнилиця // Порошкова металургія. — 2017. — № 9/10. — С. 34—39.
2. Nakahira A. Carbothermal reduction process for synthesis of nanosized chromium carbide via metal-organic vapor deposition / [A. Nakahira, K. Niihara, J. Ohkijima, T. J. Hirai] // Jpn. Soc. Powd. Metal. — 1989. — 36. — P. 239.
3. Киффер Р. Твёрдые сплавы / Р. Киффер, П. Шварцкопф. — М. : Металлургиздат, 1957. — 664 с.
4. Самсонов Г. В. Твёрдые соединения тугоплавких металлов / Г. В. Самсонов, Я. С. Уманский. — М. : Металлургиздат, 1957. — 388 с.
5. Алексеев А. Г. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : (Справ.) / А. Г. Алексеев, Г. А. Бовкун, А. С. Болгар // Под ред. Косолаповой Т. Я. — М. : Металлургия, 1986. — 928 с.

Использование продукта утилизации автомобильных шин для синтеза карбида хрома

Н. А. Пинчук, Н. Ф. Гадзыра

Исследованы взаимодействие оксида хрома с углеродом, полученного после утилизации автомобильных шин, фазовый состав и размер полученного порошкового продукта. Установлено, что увеличение температуры синтеза несущественно влияет на формирование карбида хрома. Показано, что наименьший средний размер синтезированных частиц карбида хрома составляет 0,66 мкм.

Ключевые слова: синтез, карбид и оксид хрома, углерод, утилизация шин, индукционная печь.

The synthesis of chromium carbide with use of automotive tire recycling product

N. A. Pinchur, N. F. Gadzyra

The interaction of chromium oxide with carbon obtained after utilization of automobile tires, phase composition and morphology of the resulting powder product was investigated. It has been established that increasing the temperature of synthesis does not significantly affect the formation of chromium carbide. It is shown that the smallest average size of the synthesized particles of chromium carbide is 0,66 microns.

Keywords: synthesis, chromium carbide, chromium oxide, carbon, utilization of tires, induction furnace.