

УДК 546.261

О коррозионной стойкости высокодисперсных порошков карбидов некоторых переходных металлов*

Ю.Л. КРУТСКИЙ¹, К.Д. ДЮКОВА², Е.В. АНТОНОВА³, А.Г. БАННОВ⁴,
В.В. СОКОЛОВ⁵, А.Ю. ПИЧУГИН⁶, Е.А. МАКСИМОВСКИЙ^{7,8},
А.В. УХИНА⁹, Т.М. КРУТСКАЯ¹⁰, О.В. НЕЦКИНА¹¹, В.В. КУЗНЕЦОВА¹²

¹ 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент. E-mail: j_krutski@rambler.ru

² 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, аспирант. E-mail: dyukova_kx701@mail.ru

³ 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, аспирант. E-mail: antonova@corp.nstu.ru

⁴ 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент. E-mail: bannov_a@mail.ru

⁵ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3, Институт неорганической химии СО РАН, кандидат химических наук, заместитель заведующего лабораторией. E-mail: v.v.sokolov@ngs.ru

⁶ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3, Институт неорганической химии СО РАН, ведущий инженер. E-mail: piapir@yandex.ru

⁷ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3, Институт неорганической химии СО РАН, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: eugene@niic.nsc.ru

⁸ 630090, РФ, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Новосибирский государственный университет, кандидат химических наук, преподаватель. E-mail: eugene@niic.nsc.ru

⁹ 630128, РФ, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, Институт химии твердого тела и механохимии, инженер. E-mail: a.ukhina@ngs.ru

¹⁰ 630008, РФ, г. Новосибирск, ул. Ленинградская, 113, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, кандидат химических наук, доцент. E-mail: j_krutski@rambler.ru

¹¹ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5, Институт катализа СО РАН, кандидат химических наук, научный сотрудник. E-mail: netskina@catalysis.ru

¹² 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, студент. E-mail: ky_vaf1@mail.ru

В статье представлены результаты исследования коррозионной стойкости высокодисперсных (размер частиц преимущественно 2...4 мкм) порошков карбидов некоторых переходных металлов: титана, ванадия, хрома и циркония, полученных карботермическим процессом с использованием в качестве восстановителя и карбидообразующего материала нановолокнистого углерода. Такой углеродный материал характеризуется высоким значением удельной поверхно-

* Статья получена 17 января 2015 г.

сти (138...160 м²/г). Термоокислительная стабильность этих карбидов в кислороде при нагреве до температуры 1100 °С с выдержкой в течение трех часов изучена методом синхронного термического анализа. Карбид титана начинает окисляться при температуре ~450 °С, и после 800 °С этот процесс почти прекращается. Полнота окисления при этом составляет ~50 %. Возможной причиной этого является образование оксикарбида TiC_xO_y. Карбид ванадия практически полностью окисляется в температурном диапазоне 450...830 °С. Окисление карбида хрома начинается при ~640 °С и почти полностью заканчивается при 1100 °С. Начало окисления карбида циркония происходит при ~480 °С, процесс завершается при ~800 °С. Изучена также стойкость этих соединений в растворах серной кислоты. Все исследованные порошки карбидов во время длительной выдержки (48 часов для карбида хрома и 24 часа для остальных карбидов) при комнатной температуре практически в них нерастворимы. Установлено, что по коррозионной стойкости высокодисперсные порошки карбидов титана, ванадия, хрома и циркония сопоставимы с крупнозернистыми порошками (размеры частиц 40...50 мкм для карбидов титана, ванадия и циркония и 7...10 мкм для карбида хрома) и превосходят нанопорошки аналогичных соединений.

Ключевые слова: высокодисперсные порошки, карбиды титана, ванадия, хрома, циркония, стойкость в агрессивных средах, нановолокнистый углерод, тугоплавкие соединения

DOI: 10.17212/1814-1196-2015-1-271-281

ВВЕДЕНИЕ

Стойкость к действию агрессивных сред тугоплавких карбидов ряда переходных металлов определяет возможность их эксплуатации в экстремальных условиях [1]. Она в значительной мере определяется дисперсностью порошков тугоплавких соединений, зависящей от методов их получения [2, 3].

Карбиды титана и циркония, а также монокарбид ванадия имеют области гомогенности. Содержание углерода в них составляет, % ат.: для карбида титана 33.0...50.0; для карбида циркония 38.5...49.4; для монокарбида ванадия 42.1...44.5 [1]. По этой причине при окислении в них растворяется кислород с образованием оксикарбидных твердых растворов и выделением металла и углерода. Далее оксикарбиды переходят в оксиды. Высший карбид хрома Cr₃C₂ характеризуется фиксированным составом, поэтому здесь химическое взаимодействие на начальных стадиях сопровождается преимущественным окислением углерода, предпочтительным образованием низших карбидов Cr₇C₃ и Cr₂₃C₆ и оксидов углерода [4].

Окисление на воздухе порошков карбида ванадия VC_{0.88}, карбида титана TiC_{0.996} и карбида циркония ZrC_{0.96} дисперсностью 40...50 мкм происходит в температурных интервалах, °С: 410...780, 350...900 и 320...1100 соответственно [5]. Значительную стойкость к окислению проявляет высший карбид хрома Cr₃C₂, на поверхности которого образуется прочная защитная пленка оксида Cr₂O₃ [4]. Окисление порошка этого карбида с размером частиц 7...10 мкм на воздухе происходит в интервале температур 630...1200 °С [6].

Рассматриваемые карбиды достаточно устойчивы к действию минеральных кислот. Так, при выдержке в течение 24 часов при комнатной температуре в серной кислоте концентрации 1:4 по массе карбиды ванадия, титана и циркония практически не разлагаются [1, 7]. Карбид хрома Cr₃C₂ дисперсностью 5...7 мкм при выдержке в течение 48 часов при комнатной температуре в серной кислоте концентрации 1:1 по массе также совершенно не разлагается [8].

Ультрадисперсные порошки (нанопорошки) тугоплавких соединений характеризуются повышенной химической активностью, что проявляется, в

частности, снижением температуры начала их окисления по сравнению с крупнозернистыми [3].

Термоокислительная стабильность нанопорошков карбидов титана, ванадия, хрома и циркония со средним размером частиц 35...50 нм, синтезированных осаждением из парогазовой фазы, изучена в работах [9, 10]. Температура начала их окисления составляет 280 ± 8 °С, окисление полностью заканчивается при ~ 580 °С. Указывается, что низкие температуры начала окисления этих соединений вызывают необходимость применения специальных мер, препятствующих их самовозгоранию (пассивирующий отжиг, хранение без доступа воздуха).

Нанопорошки карбидов титана и циркония с размером частиц ~ 20 нм, полученные карботермическим процессом в глубоком вакууме (10...100 Па) из металл-углеродсодержащих гелей при 1200 °С, окисляются в температурных интервалах, °С: 265...500 и 225...550 соответственно [11].

Нанокристаллический карбид титана со средним размером частиц 30 нм, синтезированный при магнийтермическом восстановлении диоксида титана в присутствии основного карбоната магния $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, окисляется в диапазоне температур 350...800 °С. Предполагается, что до образования конечного продукта (TiO_2) окисление карбида титана идет через образование низших оксидов ($\text{TiO} \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5$) [12].

Нанокристаллический монокарбид ванадия со средним размером частиц 70 нм, синтезированный магнийтермическим восстановлением оксида V_2O_5 в присутствии основного карбоната магния, окисляется в температурном диапазоне 350...600 °С [13].

Нанопорошки карбидов титана, ванадия, хрома и циркония со средним размером частиц 35...50 нм растворяются в кислых средах в 2–4 раза быстрее крупнозернистых порошков аналогичных соединений [10].

Целью настоящей работы явилось изучение термоокислительной устойчивости высокодисперсных порошков карбидов титана, ванадия, хрома и циркония при нагреве в среде кислорода, а также их стойкости в растворе серной кислоты.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все четыре карбида были получены карботермическим восстановлением соответствующих оксидов нановолокнистым углеродом. Шихта готовилась строго по стехиометрии на карбиды TiC , $\text{VC}_{0.88}$, Cr_3C_2 и ZrC . Детально методика синтеза описана в работах [14, 15].

По данным рентгенофазового анализа, выполненного на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.15406$ нм), все образцы однофазны и представлены карбидами: TiC , $\text{VC}_{0.88}$, Cr_3C_2 и ZrC .

Определение содержания титана, ванадия, хрома, циркония и примесей элементов в полученных образцах выполнялось рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant`x с Rh-анодом рентгеновской трубки.

Определение содержания общего углерода выполнялось по CO_2 сжиганием навески в токе кислорода на анализаторе CS-444 фирмы «LECO».

По результатам элементного анализа установлено, что в образцах всех карбидов содержание карбидообразующих элементов и общего углерода близко к расчетному; примеси остальных элементов находятся на следовом уровне, и общее их содержание не превышает для всех образцов 1.5...2.0 % масс.

Снимки растровой электронной микроскопии приведены на рис. 1.

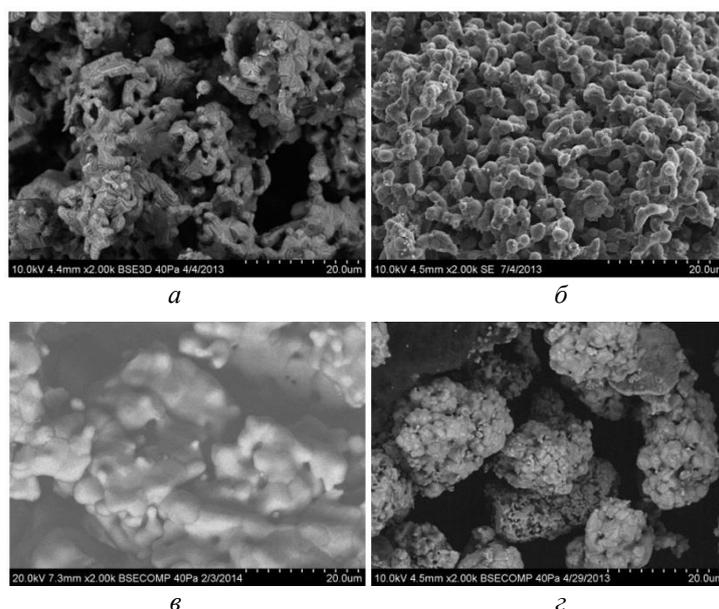


Рис. 1. РЭМ снимки образцов: а – TiC; б – Cr₃C₂; в – VC; г – ZrC

Морфология поверхности и элементный состав образцов изучались на растровом электронном микроскопе (РЭМ) S-3400N Hitachi с приставкой для энергодисперсионного микроанализа производства фирмы «Oxford Instruments». Микрофотографии поверхности образцов были получены в режиме низкого вакуума детектором обратно-рассеянных электронов. Частицы всех карбидов имеют продолговатую форму с длиной 2...4 мкм и диаметром 1...2 мкм и образуют агрегаты. По данным энергодисперсионного анализа они содержат карбидообразующие элементы, углерод и в незначительных количествах кислород.

Определение текстурных характеристик образцов проводилось 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. Удельная поверхность рассчитывалась по многоточечному методу БЭТ.

Расчетные размеры частиц определяли по формуле

$$D = \frac{1000 \cdot 6 \cdot V_{\text{обр}}}{S_{\text{уд}} \cdot m_{\text{обр}}}, \quad (1)$$

где $S_{\text{уд}}$ – значение удельной поверхности образца, см²/г;
 $V_{\text{обр}}$ – объем пробы образца, см³;
 $m_{\text{обр}}$ – масса пробы образца, г.

Полученные результаты представлены в таблице.

Текстурные характеристики высокодисперсных карбидов

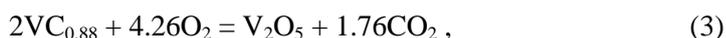
Образец (температура синтеза, °С)	Удельная поверхность, м ² /г	Средний расчетный размер, нм	Удельный объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
TiC (2000)	2.0	621	0.009	18.8
VC _{0,88} (1500)	2.8	400	0.014	4.0
Cr ₃ C ₂ (1300)	1.2	847	0.003	11.3
ZrC (2100)	1.3	815	0.005	11.6

Термоокислительная стабильность образцов полученных карбидов определялась на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter. В ходе анализа проводили окисление образцов в атмосфере кислорода при нагревании до температуры 1100 °С со скоростью 15 К/мин и выдерживании при температуре 1100 °С в течение трех часов для полноты протекания реакции окисления.

Эксперименты по изучению стойкости образцов синтезированных карбидов титана, ванадия, хрома и циркония в растворе серной кислоты для сопоставления проводили аналогично экспериментам, описанным в [7, 8]. Для карбидов титана, ванадия и циркония навеску порошка массой 0.2 г помещали в химический стакан, заливали 50 мл раствора серной кислоты концентрации 1:4 по массе и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов. Для карбида хрома навеску порошка массой 0.2 г помещали в химический стакан, заливали 50 мл раствора серной кислоты концентрации 1:1 по массе и выдерживали при комнатной температуре в течение 48 часов. По истечении заданного времени нерастворившийся остаток отфильтровывали через бумажный фильтр (синяя лента), промывали дистиллированной водой до исчезновения в промывных водах кислой реакции, остаток высушивали при 80 °С и взвешивали.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При окислении рассматриваемых карбидов термодинамически наиболее вероятно протекание следующих реакций:



При этом расчетный прирост массы для данных реакций составляет, % масс.: 33.33; 47.82; 26.67; 19.42 соответственно.

Данные термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образцов приведены на рис. 2.

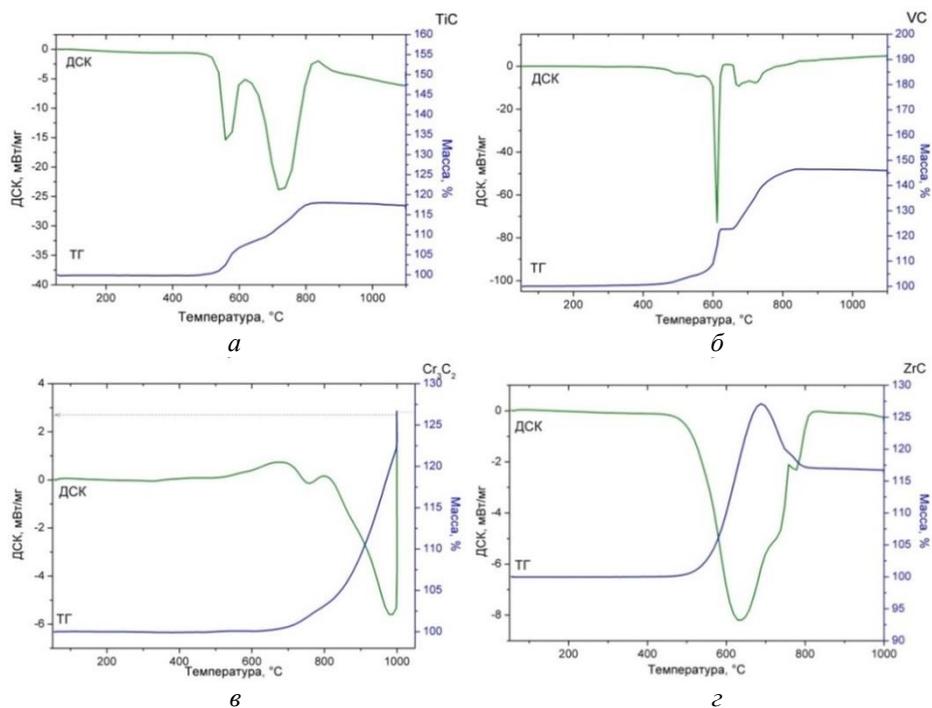


Рис. 2. ТГ-ДСК кривые образцов: а – TiC; б – VC; в – Cr₃C₂; г – ZrC

Результаты ДСК для карбида титана (рис. 2, а) свидетельствуют о наличии двух экзотермических эффектов с максимумами при 550 и 720 °С. Первый пик явно связан с окислением свободного углерода. На линии ТГ при этом убыли массы не наблюдается, что свидетельствует о крайне малом содержании этой примеси в образце. Второй пик указывает на окисление карбида титана. Прирост массы при окислении образца (линия ТГ) начинается с температуры ~450 °С и по достижении 1100 °С составляет ~17.5 %. Поскольку расчетная прибыль массы значительно выше (33.33 %), можно сделать вывод о том, что синтезированный таким способом карбид титана в исследованном интервале температур окисляется частично. Также обращает на себя внимание тот факт, что после достижения температуры ~800 °С окисление образца практически прекращается. Возможная причина – образование при его окислении оксикарида титана TiC_xO_y – стабильного соединения переменного состава [4].

Карбид ванадия (рис. 2, б) практически полностью окисляется в температурном диапазоне 450...830 °С, о чем свидетельствует соответствие экспериментальных данных по прибыли массы (~48 %) расчетным данным. Максимальное тепловыделение при окислении карбида ванадия происходит при 600 °С. На ТГ-кривых также отсутствует потеря массы при окислении образца, что говорит о практически полном отсутствии в образце свободного углерода.

Окисление карбида хрома (рис. 2, в) начинается при ~640 °С и практически полностью завершается при 1100 °С, о чем свидетельствует близость экс-

периментальных данных по приросту массы (~23 %) к расчетным. Максимальное тепловыделение при окислении карбида хрома происходит при 1000 °С.

Начало окисления карбида циркония (рис. 2, з) происходит при ~480 °С. Сложный характер ТГ-кривой можно объяснить следующим. Вероятно, на начальном этапе имеет место неполное окисление карбида циркония за счет растворения в нем кислорода [4] с образованием оксикарбида ZrC_xO_y переменного состава. В дальнейшем оксикарбид постепенно переходит в оксид с некоторым выделением газовой фазы, и этот процесс завершается при ~800 °С. Окисление карбида циркония в этом интервале температур происходит почти полностью, поскольку экспериментальные данные по приросту массы (~17 %) практически совпадают с расчетными. Максимальное тепловыделение при окислении карбида циркония происходит при 650 °С.

Для образцов карбидов ванадия, хрома и циркония при температуре ~500 °С на ТГ-кривой не наблюдается убыли массы, сопровождаемой экзотермическим эффектом, что служит свидетельством отсутствия примеси свободного углерода.

При обработке карбидов титана, ванадия и циркония в растворе серной кислоты концентрации 1:4 по массе при комнатной температуре в течение 24 часов количество нерастворимого остатка составило, % масс.: 100; 100 и 99 соответственно. При обработке карбида хрома в растворе серной кислоты концентрации 1:1 по массе при комнатной температуре в течение 48 часов количество нерастворимого остатка составило 99 % масс. Это свидетельствует о высокой коррозионной стойкости синтезированных карбидов в кислой среде, сопоставимой со стойкостью крупнозернистых порошков аналогичных соединений.

ВЫВОДЫ

В данной работе проведено исследование коррозионной стойкости высокодисперсных порошков карбидов некоторых переходных металлов (титана, ванадия, хрома и циркония), полученных карботермическим процессом с использованием в качестве восстановителя и карбидообразующего материала нановолокнистого углерода, при нагреве в кислороде и выдержке в серной кислоте. Полученные результаты свидетельствуют, о том что окисление порошков карбидов титана, ванадия и циркония начинается в диапазоне температур 450...480 °С, а порошка карбида хрома – при ~640 °С. В растворах серной кислоты такие порошки практически не разлагаются. По вышеописанным свойствам высокодисперсные порошки карбидов титана, ванадия, хрома и циркония сопоставимы с крупнозернистыми порошками и превосходят нанопорошки аналогичных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
2. Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Неишпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. – Киев: Наукова думка, 1974. – 455 с.
3. Денисенко Э.Т., Кулик О.П., Еремина Т.В. Дисперсные кристаллические порошки: анализ научно-технической литературы // Порошковая металлургия. – 1983. – № 4. – С. 4–14.

4. *Войтович Р.Ф.* Окисление карбидов и нитридов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 191 с.
5. *Жуляев В.А.* Структурно-химическое исследование высокотемпературного окисления соединений некоторых переходных металлов I–IV групп с углеродом, азотом и кислородом: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.16.06. – Свердловск, 1974. – 27 с.
6. *Кораблев С.Ф., Лысенко А.В., Филипченко С.И.* Химические и кинетические особенности окисления порошкообразного карбида хрома // Порошковая металлургия. – 1988. – № 7. – С. 88–92.
7. Анализ тугоплавких соединений / Г.В. Самсонов, А.Т. Пилипенко, Т.Н. Назарчук, О.И. Попова, Т.Я. Косолапова, В.А. Оболончик, Г.Х. Котляр, Л.Н. Кучай, В.П. Копылова, Г.Т. Кабанник, А.Х. Клибус, К.Д. Модылевская, С.В. Радзиковкая. – М.: Металлургиздат, 1962. – 256 с.
8. *Косолапова Т.Я., Самсонов Г.В.* О химической стойкости карбидов хрома // Украинский химический журнал. – 1962. – Т. 28, № 8. – С. 931–933.
9. *Крутский Ю.Л., Галевский Г.В., Корнилов А.А.* Окисление ультрадисперсных порошков карбидов бора, ванадия и хрома // Порошковая металлургия. – 1983. – № 2. – С. 47–50.
10. Новые материалы и технологии. Экстремальные технологические процессы / М.Ф. Жуков, В.А. Неронов, В.П. Лукашов, В.А. Антипин. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1992. – С. 40–63.
11. *Игнатов Н.А.* Синтез высокодисперсных и нанокристаллических бинарных и смешанных карбидов тантала и металлов IV Б группы в «мягких» условиях: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. – М., 2011. – 225 с.
12. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide with a new convenient route at low temperature and its thermal stability / J. Ma, M. Wu, Y. Du, S. Chen, G. Li, J. Hu // *Materials Science and Engineering: B*. – 2008. – Vol. 153, iss. 1–3. – P. 96–99. – doi: 10.1016/j.mseb.2008.10.025.
13. Low temperature synthesis of vanadium carbide (VC) / J. Ma, M. Wu, Y. Du, S. Chen, J. Ye, L. Jin // *Materials Letters*. – 2009. – Vol. 63, iss. 11. – P. 905–907. – doi: 10.1016/j.matlet.2009.01.033.
14. Синтез высокодисперсного порошка карбида титана с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, А.Г. Баннов, Е.В. Антонова, В.В. Шинкарев, Е.А. Максимовский, А.В. Ухина, Е.А. Соловьев, Т.М. Крутская, А.А. Разумаков, Д.Д. Головин, О.В. Нецкина // Перспективные материалы. – 2014. – № 2. – С. 60–65.
15. Современные тенденции в синтезе тугоплавких карбидов некоторых переходных металлов Ю.Л. Крутский, К.Д. Дюкова, А.Г. Баннов, Е.В. Антонова, В.В. Кузнецова // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество: труды 18 Всероссийской научно-практической конференции, Новокузнецк, 14–16 октября 2014 г. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2014. – С. 88–90.

Крутский Юрий Леонидович, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химической технологии Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – синтез тугоплавких соединений. Имеет более 20 публикаций. E-mail: j_krutskii@rambler.ru

Дюкова Ксения Дмитриевна, аспирант, инженер кафедры химии и химической технологии Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – синтез тугоплавких соединений, термический анализ. Имеет более 10 публикаций. E-mail: Dyukova_kx701@mail.ru

Антонова Елена Владимировна, аспирант кафедры химии и химической технологии Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – синтез тугоплавких соединений. Имеет более 10 публикаций. E-mail: antonova@corp.nstu.ru

Баннов Александр Георгиевич, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химической технологии Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – синтез углеродных материалов, термический анализ. Имеет более 20 публикаций. E-mail: bannov_a@mail.ru

Соколов Владимир Васильевич, кандидат химических наук, заместитель заведующего лабораторией синтеза и роста кристаллов РЗЭ Института неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Основное направление научных исследований – синтез тугоплавких соединений. Имеет более 263 публикаций. E-mail: v.v.sokolov@ngs.ru

Пичугин Андрей Юрьевич, ведущий инженер лаборатории синтеза и роста кристаллов РЗЭ Института неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Основное направление научных исследований – синтез тугоплавких соединений. Имеет более 15 публикаций. E-mail: pianur@yandex.ru

Максимовский Евгений Анатольевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории эпитаксиальных слоев Института неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), преподаватель Новосибирского государственного университета. Основное направление научных исследований – физическая химия, электронная микроскопия. Имеет более 70 публикаций. E-mail: eugene@niic.nsc.ru

Ухина Арина Викторовна, инженер Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН). Основное направление научных исследований – неравновесные твердофазные системы. Имеет более 10 публикаций. E-mail: a.ukhina@ngs.ru

Крутская Татьяна Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (СибСТРИН). Основное направление научных исследований – синтез тугоплавких соединений. Имеет более 10 публикаций. E-mail: j_krutski@rambler.ru

Нецкина Ольга Владимировна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории исследования гидридных соединений Института катализа Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН). Основное направление научных исследований – катализ, элементный анализ. Имеет более 30 публикаций. E-mail: netskina@catalysis.ru

Кузнецова Валентина Викторовна, студент кафедры химии и химической технологии Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – синтез тугоплавких соединений. E-mail: ky_vaf@mail.ru

Corrosion resistance of carbide fine dispersed powders of some transition metals*

Yu.L. KRUTSKII¹, K.D. DYUKOVA², E.V. ANTONOVA³, A.G. BANNOV⁴, V.V. SOKOLOV⁵, A.Yu. PICHUGIN⁶, E.A. MAKSIMOVSKII^{7,8}, A.V. UKHINAA⁹, T.M. KRUTSKAIA¹⁰, O.V. NETSKINA¹¹, V.V. KUZNETSOV¹²

¹ Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, PhD (Eng.), associate professor. E-mail: j_krutski@rambler.ru

² Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, PhD student. E-mail: dyukova_kx701@mail.ru

³ Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, PhD student. E-mail: antonova@corp.nstu.ru

⁴ Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, PhD (Eng.), associate professor. E-mail: bannov_a@mail.ru

⁵ Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, 3 Acad. Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation, PhD (Chem.), deputy head of the laboratory. E-mail: v.v.sokolov@ngs.ru

⁶ Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, 3 Acad. Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation, leading engineer. E-mail: pianur@yandex.ru

⁷ Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, 3 Acad. Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation, PhD (Chem.), senior researcher. E-mail: eugene@niic.nsc.ru

⁸ Novosibirsk State University, 2 Pirogova St., Novosibirsk, 630090, Russian Federation, PhD (Chem.). E-mail: eugene@niic.nsc.ru

* Received 17 January 2015.

⁹ Institute of Solid State Chemistry, SB RAS 18, Kutateladze St, Novosibirsk, 630128, Russian Federation, engineer. E-mail: a.ukhina@ngs.ru

¹⁰ Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, 113 Leningradskaya St, Novosibirsk, 630008, Russian Federation, PhD (Eng.), associate professor. E-mail: j_krutskii@rambler.ru

¹¹ Institute of Catalysis, SB RAS, 5 Acad. Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 63090, Russian Federation, PhD (Chem.), associate professor. E-mail: netskina@catalysis.ru

¹² Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, student. E-mail: ky_yavl@mail.ru

The article presents the results of the investigation of corrosion resistance of fine dispersed powders of some transition metal carbides with particle sizes of 2-4 μm . Powder samples were obtained using carbon nanofibres as a reducing agent and as a carbide-forming material. The specific surface of this carbon material is in the range from 138 to 160 m^2/g . Thermal oxidation stability of these carbides was studied at a temperature of 1100°C during 3 hours in the oxygen atmosphere. Titanium carbide starts to oxidize at a temperature of 450 °C and the oxidation completes at temperatures above 800 °C. The formation of titanium oxycarbide is a probable cause of oxidation termination at low temperatures. Vanadium carbide practically fully oxidizes in the temperature range from 450 to 830 °C. Chromium carbide oxidation starts at a temperature of 640 °C and runs out at a temperature of 800 °C. The stability of these carbides in solutions of sulphuric acids was also studied. All the powders remained practically insoluble after treatment during 48 hours for chromium carbide and 24 hours for other carbides. It was revealed that corrosion stability of titanium, vanadium, chromium and zirconium carbide powders was comparable with corrosion stability of coarse-grained powders (particle sizes of 40-50 μm for titanium, vanadium and zirconium carbides, and 7-10 μm for chromium carbide) and exceeded the stability of nanosized powders of analogues materials.

Keywords: Fine dispersed powders, titanium carbide, vanadium carbide, zirconium carbide, chromium carbide, stability in a corrosive medium, nanofibrous carbon, refractory compounds

DOI: 10.17212/1814-1196-2015-1-271-281

REFERENCES

1. Kosolapova T.Ya., ed. *Svoistva, poluchenie i primeneniye tugoplavkikh soedinenii*. Spravochnik [Properties, obtaining and application of refractory compounds. Handbook]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 928 p.
2. Samsonov G.V., Upadkhaya G.Sh., Neshpor V.S. *Fizicheskoe materialovedenie karbidov* [Physical materials science of carbides]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1974. 455 p.
3. Denisenko E.T., Kulik O.P., Eremina T.V. *Dispersnye kristallicheskie poroshki: analiz nauchno-tekhnicheskoi literatury* [Fine crystalline powders: a survey of the scientific and technical literature]. *Poroshkovaya metallurgiya – Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1983, no. 4, pp. 4–14. (In Russian)
4. Voitovich R.F. *Okisleniye karbidov i nitridov* [Oxidation of carbides and nitrides]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1981. 191 p.
5. Zhilyaev V.A. *Strukturno-khimicheskoe issledovanie vysokotemperaturnogo okisleniya soedinenii nekotorykh perekhodnykh metallov I–IV grupp s uglerodom, azotom i kislorodom*. Avtoref. diss. kand. khim. nauk [Structural chemical investigation of high-temperature oxidation of some combinations of I-IV group transition metals with carbon, nitrogen and oxygen. Author's abstract of PhD chem. sci. diss.]. Sverdlovsk, 1974. 27 p.
6. Korablev S.F., Lysenko A.V., Filipchenko S.I. *Khimicheskie i kineticheskie osobennosti okisleniya poroshkoobraznogo karbida khroma* [Chemical and kinetic peculiarities of the oxidation of powdery chromium carbide]. *Poroshkovaya metallurgiya – Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1988, no. 7, pp. 88–92. (In Russian)

7. Samsonov G.V., Pilipenko A.T., Nazarchuk T.N., Popova O.I., Kosolapova T.Ya., Obolonchik V.A., Kotlyar G.Kh., Kuchai L.N., Kopylova V.P., Kabannik G.T., Klibus A.Kh., Modylevskaya K.D., Radzikovskaya S.V. *Analiz tugoplavkikh soedinenii* [Analysis of refractory compounds]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1962. 256 p.

8. Kosolapova T.Ya., Samsonov G.V. *O khimicheskoi stoikosti karbidov khroma* [Some views about chemical resistance of chromium carbide]. *Ukrainskii khimicheskii zhurnal – Ukrainian chemistry journal*, 1962, vol. 28, no. 8, pp. 931–933.

9. Krutskii Yu.L., Galevskii G.V., Kornilov A.A. Okislenie ul'tradispersnykh poroshkov karbidov bora, vanadiya i khroma [Oxidation of ultrafine boron carbide, vanadium carbide, and chromium carbide powders]. *Poroshkovaya metallurgiya – Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1983, no. 2, pp. 47–50. (In Russian)

10. Zhukov M.F., Neronov V.A., Lukashov V.P., Antipin V.A. *Novye materialy i tekhnologii. Ekstremal'nye tekhnologicheskie protsessy* [New materials and technologies. Extreme technical processes]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1992, pp. 40–63.

11. Ignatov N.A. *Sintez vysokodispersnykh i nanokristallicheskikh binarnykh i smeshannykh karbidov tantala i metallov IV B grupy v «myagkikh» usloviyakh*. Diss. kand. khim. nauk [Synthesis of fine-dispersed and nanocrystallite binary and mixed compounds from tantalum and IV B group metals at “soft” conditions. PhD chem. sci. diss]. Moscow, 2011. 225 p.

12. Ma J., Wu M., Du Y., Chen S., Li G., Hu J. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide with a new convenient route at low temperature and its thermal stability. *Materials Science and Engineering: B*, 2008, pp. 96–99. doi: 10.1016/j.mseb.2008.10.025

13. Ma J., Wu M., Du Y., Chen S., Ye J., Jin L. Low temperature synthesis of vanadium carbide (VC). *Materials Letters*, 2009, vol. 63, iss. 11, pp. 905–907. doi: 10.1016/j.matlet.2009.01.033

14. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Antonova E.V., Shinkarev V.V., Maksimovskii E.A., Ukhina A.V., Solov'ev E.A., Krutskaya T.M., Razumakov A.A., Golovin D.D., Netskina O.V. *Sintez vysokodispersnogo poroshka karbida titana s ispol'zovaniem nanovoloknistogo ugleroda* [Synthesis of titanium carbide fine powder using nanofibrous carbon]. *Perspektivnye materialy – Journal of Advanced Materials*, 2014, no. 2, pp. 21–27.

15. Krutskii Yu.L., Dyukova K.D., Bannov A.G., Antonova E.V., Kuznetsova V.V. [Modern tendencies in a synthesis of refractory carbides of transition metals]. *Trudy 18 Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii Metallurgiya: tekhnologii, upravlenie, innovatsii, kachestvo*, Novokuznetsk, 14–16 oktyabrya 2014 g. [Proceedings of the 18 Russian scientific and practical conference "Metallurgy: technology, management, innovation, quality". Novokuznetsk, 14–16 October 2014]. Novokuznetsk, SibSIU Publ., 2014, pp. 88–90.