

УДК 546.261

Синтез высокодисперсного порошка карбида циркония с использованием нановолокнистого углерода*

Ю.Л. КРУТСКИЙ¹, К.Д. ДЮКОВА², А.Г. БАННОВ³,
Е.А. МАКСИМОВСКИЙ^{4,5}, А.В. УХИНА⁶, Т.М. КРУТСКАЯ⁷,
О.В. НЕЦКИНА⁸, В.В. КУЗНЕЦОВА⁹

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

⁴ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3, Институт неорганической химии СО РАН, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: eugene@niic.nsc.ru

⁵ 630090, РФ, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Новосибирский государственный университет, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: eugene@niic.nsc.ru

⁶ 630128, РФ, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, Институт химии твердого тела и механохимии, инженер. E-mail: a.ukhina@ngs.ru

⁷ 630008, РФ, г. Новосибирск, ул. Ленинградская, 113, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, кандидат химических наук, доцент. E-mail: t.krutskaya@mail.ru

⁸ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5, Институт катализа СО РАН, кандидат химических наук, научный сотрудник. E-mail: netskina@catalysis.ru

⁹ 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, студент. E-mail: ky_vaf@mail.ru

В статье представлены результаты исследования процесса синтеза высокодисперсного порошка карбида циркония и изучения некоторых его характеристик и свойств. Карбид циркония был получен восстановлением диоксида циркония нановолокнистым углеродом в печи сопротивления с графитовым нагревателем. Наличие в образцах карбида циркония установлено рентгенофазовым анализом. Содержание циркония и примесей найдено рентгеноспектральным флуоресцентным методом, общего углерода – сжиганием образца в токе кислорода с последующим определением CO₂. Морфология и размер частиц определены методом растровой электронной микроскопии с применением локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, позволившего определить в них наличие преимущественно циркония и углерода.

* Статья получена 3 июля 2015 г.

да. Удельная поверхность, объем и диаметр пор определены методом БЭТ. Найдена плотность образцов. Выполнен седиментационный анализ. Термоокислительная стабильность в кислороде при нагреве до температуры до 1100 °С изучена синхронным термическим анализом. Изучена стойкость полученного карбида в серной кислоте. Оптимальными параметрами синтеза карбида циркония являются выдержка в течение 60 минут при температурах 2000...2100 °С. Полученный материал представлен одной фазой – карбидом циркония с содержанием примесей на уровне 3 %. Он состоит из сросшихся частиц размером до 20 мкм. Удельная поверхность материала составляет 1,3...1,8 м²/г. Начало окисления карбида циркония происходит при ~ 480 °С, процесс завершается при ~ 800 °С. При выдержке в растворе серной кислоты при комнатной температуре разложения карбида практически не происходит. Таким образом, по коррозионной стойкости полученный материал сопоставим с крупнозернистым (размер частиц 40...50 мкм) порошком аналогичного соединения.

Ключевые слова: высокодисперсный порошок, карбид циркония, карботермическое восстановление, характеристики, свойства, морфология, дисперсность, нановолокнистый углерод

DOI: 10.17212/1814-1196-2015-3-192-205

ВВЕДЕНИЕ

В системе цирконий-углерод существует одно соединение – карбид циркония $ZrC_{(1-x)}$ с широкой областью гомогенности (35...50 % ат. С при 1400 °С) [1]. Наиболее часто применяется карбид циркония состава, близкого к ZrC [2]. Такой карбид вследствие высоких значений твердости (~25 ГПа), температуры плавления (~3530 °С), значительной коррозионной стойкости и износостойчивости используется в современной технике в качестве абразивного материала, при изготовлении режущего инструмента, огнеупорных изделий и защитных покрытий [2–4].

Получение карбида циркония состава ZrC возможно синтезом из элементов при выдержке шихты в течение часа при 1800 °С в условиях глубокого вакуума (0,02 Па) [5]. Синтез карбида циркония из смеси порошков циркония и углерода с добавками металлов-разбавителей (алюминия, меди, железа) изучен в работах [6–9]. При их отсутствии в шихте образуется практически чистый карбид циркония с размером частиц от 4 до 10 мкм. Широкое применение такого метода сдерживается сравнительно высокой стоимостью порошкообразного циркония.

Магнийтермический процесс синтеза карбида циркония описан в работах [10–12]. В [10, 11] исходными реагентами служили порошки оксида циркония, магнезия и углерода (сажи). Процесс проводился в среде аргона при высоком давлении – для подавления испарения магнезия. Размер частиц карбида циркония составлял 0,3...0,5 мкм. В исследовании [12] синтез из оксида циркония, магнезия и карбоната лития осуществлен в автоклаве при температуре 600 °С. Размер частиц карбида циркония составлял около 30 нм. Стойкость его к окислению невелика: оно начинается при ~ 300 °С и полностью завершается при ~ 600 °С. Особенностью магнийтермических процессов является необходимость кислотной обработки продуктов реакции для удаления оксида магнезия.

Исследованию карботермического процесса посвящено большое количество работ. Считается, что для термодинамически стабильных оксидов, к которым относится диоксид циркония, восстановителем является углерод [13]. Эта точка зрения подтверждена в ряде более поздних публикаций [14–16], в

которых сообщается об отсутствии диоксида углерода в газовой фазе при температурах синтеза карбида циркония (1700...2000 °С). Мнение авторов работы [17] о восстановлении диоксида циркония монооксидом углерода не подтверждено надежными экспериментальными данными.

В работе [18] шихту из оксида циркония и сажи перемешивали в шаровой мельнице в течение восьми часов, после чего ее нагревали в печи сопротивления. Оптимальными параметрами процесса являются стехиометрическое соотношение реагентов (на карбид состава ZrC) и время выдержки один час в среде водорода при 2200 °С. В работе [19] карбид циркония был получен термообработкой при 1400 °С в течение двух часов в условиях вакуума. Шихты из порошков оксида циркония и графита предварительно подвергались механической активации. При последующем измельчении конгломератов карбида циркония был получен нанопорошок со средним размером частиц 170 нм.

В ряде работ [20–29] карботермический синтез выполнен способом золь-гель. Общей особенностью этого способа является проведение синтеза из ультрадисперсных шихт (обеспечивающих тесный контакт реагентов), что позволяет снизить температуру восстановления и получать наноразмерные порошки. Однако такие процессы сложны и многостадийны. Полученные нанопорошки, как правило, имеют повышенное содержание кислорода (от 3 до 8 % масс. [21]), поэтому фактически являются оксикарбидами. Следует отметить, что карбид циркония и его оксикарбиды имеют одинаковую кристаллическую решетку с практически теми же параметрами, поэтому идентифицировать последние рентгенофазовым анализом не представляется возможным [26].

Синтез нанопорошка (средний размер частиц 50 нм) карбонитрида циркония $ZrC_{0,90}N_{0,06}$, содержащего примесь диоксида циркония в количестве 12...16 % масс., осуществлен в потоке азотоводородной плазмы. В отходящих газах содержится токсичный цианистый водород [30].

Анализ литературных данных показывает, что получение карбида циркония в виде порошка с незначительным содержанием примесей целесообразно осуществлять сравнительно несложным печным синтезом путем карботермического восстановления оксида циркония, причем в качестве углеродного материала чаще всего используется ламповая сажа со сравнительно невысоким значением удельной поверхности ($\sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$) [18].

Резюмируя вышеизложенное, стоит отметить, что сведения о влиянии вида углеродного материала на параметры синтеза, и в особенности на характеристики карбида циркония, в литературе ограничены. В частности, полностью отсутствует информация об использовании в качестве такого материала нановолокнистого углерода (НВУ) [31, 32]. В то же время установлено, что НВУ является эффективным реагентом для карботермического синтеза высокодисперсных порошков карбидов титана и хрома [33, 34].

Целью настоящей работы явилось исследование влияния температуры процесса синтеза карбида циркония карботермическим методом с использованием в качестве восстановителя и карбидообразующего материала НВУ на характеристики и свойства продуктов реакции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве восстановителя и карбидообразующего агента использовался гранулированный НВУ. Размер гранул варьировался в диапазоне 4...8 мм. Гранулы НВУ образованы плотно переплетенными волокнами с диаметром 30...100 нм. Гранулы сравнительно легко растираются в порошок. НВУ достаточно чист: находящиеся в нем примеси представляют собой остатки исходного катализатора (90 % Ni / 10 % Al₂O₃); их содержание не превышает 1 %. Величина его удельной поверхности находится в пределах 140...160 м²/г, т. е. существенно выше, чем у ламповой сажи.

Для приготовления шихт использовались оксид циркония (ТУ 6-09-2483-57) и НВУ (измельченный и протертый через сито – 100 мкм). Исходные порошки совместно протирались через сито с размером ячейки 100 мкм.

Для получения карбида состава ZrC шихта готовилась по стехиометрии для реакции



Термодинамическая температура начала восстановления (при давлении монооксида углерода 0,1 МПа), рассчитанная по справочным данным [1, 35], для реакции (1) составляет примерно 1670 °С. С учетом возможных кинетических затруднений эксперименты были проведены при температурах, °С: 2000, 2100, 2200 и 2300 (образцы № 1–4 соответственно) в печи сопротивления с графитовым нагревателем. Шихта массой 50...60 г помещалась в графитовые тигли, так как они совместно с нагревателем создают в печном пространстве при температурах синтеза восстановительную атмосферу из азота и монооксида углерода. Время процесса во всех случаях составляло 60 минут. Оценка степени прохождения реакции проводилась путем взвешивания шихты и продуктов реакции и сопоставления экспериментальных данных с расчетными. Полученные материалы идентифицировались рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-3 с использованием Cu K α -излучения ($\lambda = 0,15406$ нм). Определение содержания циркония и примесей элементов с атомной массой больше, чем у фтора, в полученных образцах выполнялось рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе VRA-30 с Rh-анодом рентгеновской трубки. Определение содержания общего углерода выполнялось по CO₂ сжиганием навески в токе кислорода на анализаторе CS-444 фирмы LECO. Измерение пикнометрической плотности образцов выполнялось на автоматическом газовом пикнометре Ultrapycnometer 1200 e. Морфология поверхности и элементный состав образцов изучались на растворяемом 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 обратнорассеянных электронов. 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. Седиментационный анализ выполнен на лазерном анализаторе частиц ВА «Инструментс MicroSizer 201». Термоокислительная стабильность образцов

определялась с использованием прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 *Jupiter*. В ходе анализа проводили окисление образцов в атмосфере кислорода при нагревании до температуры 1100 °С со скоростью 15 К/мин и выдерживании при этой температуре в течение трех часов для полноты протекания реакции окисления. Изучена также стойкость образцов в серной кислоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетная убыль массы при протекании реакции (1) составляет 35,22 %. По результатам экспериментов для образцов № 1–3 убыль массы составила, %: 33,9; 34,5; 34,4. Образец № 4 был получен в спеченном состоянии и не изучался. Дифрактограммы образцов № 1–4 практически идентичны. На рис. 1 приведена дифрактограмма образца № 1. На ней присутствуют рефлексы, соответствующие только карбиду ZrC.

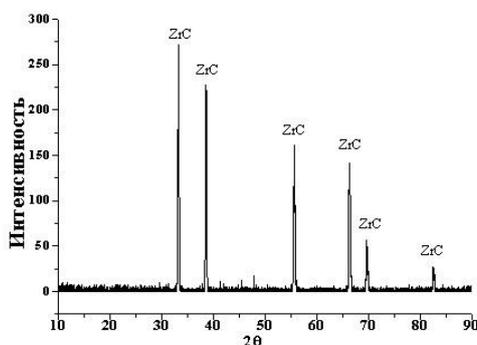


Рис. 1. Дифрактограмма образца № 1

Результаты элементного анализа образцов приведены в табл. 1.

Расчетное содержание циркония в карбиде циркония составляет 88,35 %, а углерода 11,65 %. Полученные данные по этим элементам близки к расчетным. Содержание гафния (элемента – «спутника» циркония) сравнительно велико, однако рентгенофазовым анализом наличие карбида гафния в образцах не зафиксировано. Остальные примеси находятся на следовом уровне (табл. 1).

Таблица 1

Результаты элементного анализа образцов карбида циркония

Образец	Содержание, % масс.			
	Zr	C _{общ}	Примеси	
			Hf	Σ (Cr, Ni, Fe, Ti)
№ 1	87,87	11,7	2,12	0,05
№ 2	87,64	11,8	2,81	0,06
№ 3	87,78	11,7	2,27	0,07
№ 4	89,95	11,8	2,32	0,05

Плотность образцов карбидов составляет, г/см³: № 1 – 6,29; № 2 – 6,41; № 3 – 6,25; № 4 – 6,44. Эти значения достаточно близки к приведенному в справочной литературе для карбида циркония (6,73 г/см³) [1].

Анализ снимков растровой электронной микроскопии показал, что форма и размер частиц от температуры синтеза практически не зависят. Типичные фотографии (образцы № 1 и 4) приведены на рис. 2.

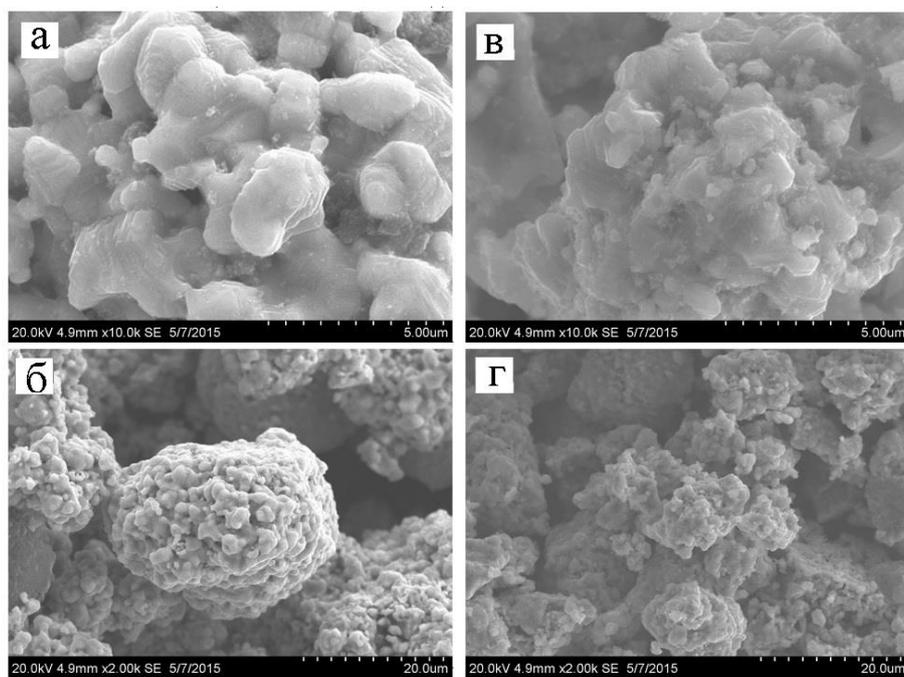


Рис. 2. Снимки растровой электронной микроскопии образцов № 1 (а, б) и № 4 (в, з)

На плоскостях частиц видны (фотографии с масштабом 5 мкм) «ступеньки» – явное свидетельство послойного роста кристаллов. Частицы агрегированы, размер агрегатов достигает 20 мкм (фотографии с масштабом 20 мкм). По результатам энергодисперсионной спектроскопии (EDAX) в образцах карбидов присутствуют в основном цирконий и углерод и в незначительных количествах кислород.

Результаты седиментационного анализа приведены на рис. 3 (типичная гистограмма, на примере образца № 1). Эти данные в основном повторяют результаты растровой электронной микроскопии о том, что частицы карбида образуют агрегаты размером до 20 мкм. Средний размер агрегированных частиц находится в диапазоне от 13 мкм (2000 °С) до 15 мкм (2300 °С). Средний размер с увеличением температуры незначительно возрастает. Таким образом, по совокупности этих трех методов исследований можно сделать вывод, что температура синтеза очень мало влияет на размеры частиц.

Результаты исследования текстурных характеристик образцов карбида циркония приведены в табл. 2. С увеличением температуры синтеза удельная поверхность образцов незначительно снижается.

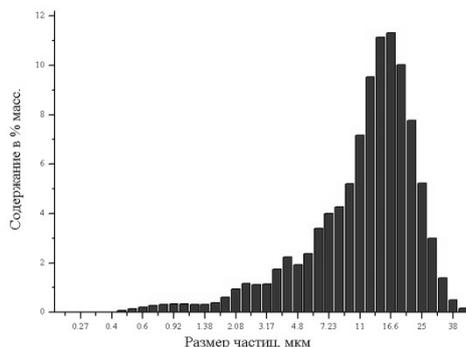


Рис. 3. Гистограмма образца № 1

Таблица 2

Некоторые текстурные характеристики карбида циркония

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
№ 1	1,8	0,009	13
№ 2	1,7	0,005	13
№ 3	1,5	0,006	12
№ 4	1,3	0,005	13

Тугоплавкие соединения и изделия из них обычно эксплуатируются в экстремальных условиях, в том числе в агрессивных средах. Поэтому стойкость их к действию кислорода при высоких температурах является важным свойством. При окислении карбида циркония с позиции термодинамики наиболее вероятно протекание следующей реакции:



При этом расчетный прирост массы составляет 19,42 %. Дериватограмма образца № 1 приведена на рис. 4.

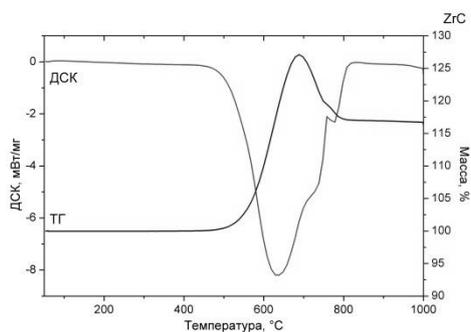


Рис. 4. ТГ-ДСК кривые образца № 1

Начало окисления карбида циркония происходит при ~ 480 °С. Сложный характер линии изменения массы можно объяснить следующим. Вероятно, на

начальном этапе имеет место неполное окисление карбида циркония за счет растворения в нем кислорода [36] с образованием оксикарбида ZrC_xO_y переменного состава. В дальнейшем оксикарбид постепенно переходит в оксид с выделением оксидов углерода в газовую фазу, и этот процесс завершается при $\sim 800^\circ\text{C}$. Окисление карбида циркония в этом интервале температур происходит почти полностью, поскольку экспериментальные данные по убыли массы ($\sim 17\%$) практически совпадают с расчетными. Порошок карбида циркония состава $ZrC_{0,96}$ с размером частиц $40\dots 50$ мкм окисляется примерно в таком же температурном диапазоне ($320\dots 1100^\circ\text{C}$) [37]. Максимальное тепловыделение при окислении карбида циркония происходит при 650°C . При температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ на линии ТГ не наблюдается убыли массы, сопровождаемой экзотермическим эффектом, что служит свидетельством отсутствия примеси свободного углерода.

Исследования по стойкости в серной кислоте для сопоставления проводили аналогично экспериментам, описанным в [38]. Навеску порошка массой $0,2$ г помещали в химический стакан, заливали 50 мл раствора серной кислоты концентрации (1:4) и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов. По истечении заданного времени отфильтровывали нерастворившийся остаток через бумажный фильтр (синяя лента), промывали дистиллированной водой до исчезновения в промывных водах кислой реакции, остаток высушивали при 80°C и взвешивали. Количество нерастворимого остатка для всех образцов составляло $98,65\dots 98,80\%$ масс. Это свидетельствует о высокой коррозионной стойкости синтезированных образцов карбида циркония в кислой среде, сопоставимой со стойкостью крупнозернистых порошков этого соединения.

ВЫВОДЫ

В данной работе проведено исследование процесса синтеза высокодисперсного порошка карбида циркония карботермическим восстановлением диоксида циркония с использованием нановолокнистого углерода (НВУ). Синтез проводился в печи сопротивления с графитовым нагревателем. Оптимальные параметры процесса: массовое соотношение оксид циркония : углерод по стехиометрии на получение карбида циркония состава ZrC , время выдержки при температуре $2000\dots 2100^\circ\text{C}$ 60 минут. Полученные продукты однофазны и содержат только карбид циркония с незначительным количеством примесей (не более 3%). Значения пикнометрической плотности синтезированных карбидов практически соответствуют приведенным в справочной литературе. По результатам растровой электронной микроскопии установлено, что агрегаты из частиц карбида циркония не превышают 20 мкм. Это подтверждается данными седиментационного анализа. По изотермам низкотемпературной адсорбции и десорбции азота определены: удельная поверхность порошков ($1,3\dots 1,8$ м²/г), удельный объем пор ($0,005\dots 0,009$ см³/г) и средний диаметр пор ($12\dots 13$ нм). Установлено, что температура синтеза незначительно влияет на размер частиц и удельную поверхность образцов. Окисление синтезированного карбида циркония происходит в диапазоне температур $480\dots 800^\circ\text{C}$. В растворах серной кислоты полученные порошки карбида циркония практически не разлагаются. По этим свойствам высокодисперсные

порошки карбида циркония сопоставимы с крупнозернистыми порошками аналогичного соединения. В работе показано, что НВУ может быть эффективно использован для синтеза карбида циркония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
2. *Адамовский А.А.* Карбиды переходных металлов в процессах абразивной обработки // Порошковая металлургия. – 2007. – № 11/12. – С. 96–111.
3. Microstructure and ablation resistance of ZrC nanostructured coating for carbon/carbon composites / S.-L. Wang, K.-Z. Li, H.-J. Li, Y.-L. Zhang // *Materials Letters*. – 2013. – Vol. 107. – P. 99–102. – doi: 10.1016/j.matlet.2013.05.124.
4. In situ synthesis mechanism and characterization of ZrB₂-ZrC-SiC ultra high-temperature ceramics / Q. Qu, J. Han, W. Han, X. Zhang, C. Hong // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – Vol. 110, iss. 2–3. – P. 216–221. – doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.01.041.
5. *Науменко В.Я.* Получение карбидов переходных металлов IV-V групп в областях их гомогенности // Порошковая металлургия. – 1970. – № 10. – С. 20–22.
6. In situ synthesis of ZrC particles and its formation mechanism by self-propagating reaction from Al-Zr-C elemental powders / M.S. Song, B. Huang, M.X. Zhang, J.G. Li // *Powder Technology*. – 2009. – Vol. 191, iss. 1–2. – P. 34–38. – doi: 10.1016/j.powtec.2008.09.005.
7. Thermal explosion synthesis of ZrC particles and their mechanism of formation from Al-Zr-C elemental powders / Q. Hu, M. Zhang, P. Luo, M. Song, J. Li // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2012. – Vol. 35. – P. 251–256. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2012.06.008.
8. Study of formation behavior of ZrC in the Cu-Zr-C system during combustion synthesis / M.X. Zhang, B. Huang, Q.D. Hu, J.G. Li // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2012. – Vol. 31. – P. 230–235. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.11.008.
9. Study of formation behavior of ZrC in the Fe-Zr-C system during combustion synthesis / M.X. Zhang, Q.D. Hu, B. Huang, J.Z. Li, J.G. Li // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2011. – Vol. 29, iss. 5. – P. 596–600. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.04.002.
10. Preparation of ZrC by self-propagating high-temperature synthesis / J. Li, Z.Y. Fu, W.M. Wang, H. Wang, S.H. Lee, K. Niihara // *Ceramics International*. – 2010. – Vol. 36, iss. 5. – P. 1681–1686. – doi: 10.1016/j.ceramint.2010.03.013.
11. Simple synthesis of nano-sized refractory metal carbides by combustion process / H.I. Won, N. Hayk, C.W. Won, H.H. Lee // *Journal of Materials Science*. – 2011. – Vol. 46, iss. 18. – P. 6000–6006. – doi: 10.1007/s10853-011-5562-0.
12. Solid-state reaction synthesis of ZrC from zirconium oxide at low temperature / L. Wang, L. Si, Y. Zhu, Y. Qian // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – Vol. 38. – P. 134–136. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2012.12.001.
13. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, С.Б. Шеболдаев. – М.: Металлургия, 1976. – 360 с.
14. Comparative microscale investigations of the carbothermal synthesis of (Ti, Zr, Si) carbides with oxide intermediates of different volatilities / S. Stolle, W. Gruner, W. Pitschke, L.-M. Berger, K. Wetzig // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2000. – Vol. 18, iss. 1. – P. 61–72. – doi: 10.1016/S0263-4368(00)00018-4.
15. *Gruner W., Stolle S., Wetzig K.* Formation of CO_x species during the carbothermal reduction of oxides of Zr, Si, Ti, Cr, W and Mo // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2000. – Vol. 18, iss. 2–3. – P. 137–145. – doi: 10.1016/S0263-4368(00)00013-5.
16. Theoretical and experimental investigations on the mechanism of carbothermal reduction of zirconia / A. Sondhi, C. Morandi, R.F. Reidy, T.W. Scharf // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39, iss. 4. – P. 4489–4497. – doi: 10.1016/j.ceramint.2012.11.043.
17. *Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н., Баранов С.В.* Взаимодействие тугоплавких оксидов металлов с углеродом // *Успехи химии*. – 1988. – Т. 57, вып. 9. – С. 1419–1439.
18. *Шумилова Р.Г., Косолапова Т.Я.* Получение карбида циркония в полупромышленном масштабе // Порошковая металлургия. – 1968. – № 4 (64). – С. 86–89.
19. Preparation of highly dispersed ultra-fine ZrC by combination of carbothermal reduction of ball-milled ZrO₂ and C mixture and bead milling / M. Seo, S. Kang, Y. Kim, S.-S. Ryu // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. – Vol. 41. – P. 345–350. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.05.007.

20. Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors / M.D. Sacks, C.-A. Wang, Z. Yang, A. Jain // *Journal of Materials Science*. – 2004. – Vol. 39, iss. 19. – P. 6057–6066. – doi: 10.1023/B:JMSC.0000041702.76858.a7.
21. Carbothermal synthesis of ultra-fine zirconium carbide powders using inorganic precursors via sol-gel method / Y. Yan, Z. Huang, X. Liu, D. Jiang // *Journal of Sol-Gel Science Technology*. – 2007. – Vol. 44, iss. 1. – P. 81–85. – doi: 10.1007/s10971-007-1595-x.
22. Synthesis of nanosized zirconium carbide by a sol-gel route / M. Dolle, D. Gosset, C. Bogicevic, F. Karolak, D. Simeone, G. Baldinozzi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 27, iss. 4. – P. 2061–2067. – doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.06.005.
23. One pot synthesis of soluble polymer for zirconium carbide / X.Y. Tao, W.F. Qiu, H. Li, T. Zhao // *Chinese Chemical Letters*. – 2010. – Vol. 21, iss. 5. – P. 620–623. – doi: 10.1016/j.cclet.2010.01.002.
24. A simple way to prepare precursors for zirconium carbide / D. Zhao, H. Hu, C. Zhang, Y. Zhang, J. Wang // *Journal of Materials Science*. – 2010. – Vol. 45, iss. 23. – P. 6401–6405. – doi: 10.1007/s10853-010-4722-y.
25. Carbothermal synthesis of submicrometer zirconium carbide from polyzirconoxane and phenolic resin by the facile one-pot reaction / C. Yan, R. Liu, Y. Cao, C. Zhang, D. Zhang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 95, iss. 1. – P. 3366–3369. – doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05456.x.
26. Carbothermal synthesis of ZrC powders using a combustion synthesis precursor / A. Chu, M. Qin, Rafi-ud-din, L. Zhang, H. Lu, B. Jia, X. Qu // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – Vol. 36. – P. 204–210. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2012.08.016.
27. Synthesis of zirconium carbide powders using chitosan as carbon source / C. Yan, R. Liu, Y. Cao, C. Zhang, D. Zhang // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39, iss. 3. – P. 3409–3412. – doi: 10.1016/j.ceramint.2012.09.032.
28. Synthesis and evolution of zirconium carbide via sol-gel route: features of nanoparticle oxide-carbon reactions / C. Ang, T. Williams, A. Seeber, H. Wang, Y.-B. Cheng // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 96, iss. 4. – P. 1099–1106. – doi: 10.1111/jace.12260.
29. Synthesis of nanosized zirconium carbide powders by a combinational method of sol-gel and pulse current heating / J. Xie, Z. Fu, Y. Wang, S.W. Lee, K. Niihara // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 34, iss. 1. – P. 13.e1–13.e7. – doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.003.
30. Новые материалы и технологии. Экстремальные технологические процессы / отв. ред. М.Ф. Жуков, В.Е. Панин. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1992. – С. 40–63.
31. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G.G. Kuvshinov, Yu.L. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov, D.Yu. Yermakov, M.A. Yermakova, A.N. Salanov, N.A. Rudina // *Carbon*. – 1999. – Vol. 37, iss. 8. – P. 1239–1246. – doi: 10.1016/S0008-6223(98)00320-0.
32. Реализация процесса получения гранулированного каталитического волокнистого углерода в масштабе пилотного реактора / Г.Г. Кувшинов, С.Г. Заварухин, Ю.И. Могильных, Д.Г. Кувшинов // *Химическая промышленность*. – 1998. – Т. 75, № 5. – С. 300–307.
33. 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.
34. Синтез высокодисперсного порошка высшего карбида хрома с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, К.Д. Дюкова, А.Г. Баннов, А.В. Ухина, В.В. Соколов, А.Ю. Пичугин, Т.М. Крутская, О.В. Нецкина, В.В. Самойленко // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2014. – № 3. – С. 3–8. – doi: 10.17073/1997-308X-2014-3-3-8.
35. Физико-химические свойства окислов: справочник / под ред. Г.В. Самсонова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
36. *Войтович Р.Ф.* Окисление карбидов и нитридов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 191 с.
37. *Жильев В.А.* Структурно-химическое исследование высокотемпературного окисления соединений некоторых переходных металлов IV–V групп с углеродом, азотом и кислородом: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Свердловск, 1974. – 28 с.
38. 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. Радзиковская. – М.: Металлургиздат, 1962. – 256 с.

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. Основные направления научных исследований: синтез тугоплавких соединений, термический анализ. Имеет более 10 публикаций. E-mail: Dyukova_kx701@mail.ru

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

Нецкина Ольга Владимировна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории исследования гидридных соединений Института катализа Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН). Основные направления 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. Имеет одну публикацию. E-mail: ky_vaf@mail.ru

Synthesis of fine zirconium carbide powder with carbon nanofibers *

*Yu.L. KRUTSKII*¹, *K.D. DYUKOVA*², *A.G. BANNOV*³, *E.A. MAKSIMOVSKII*^{4,5},
*A.V. UKHINA*⁶, *T.M. KRUTSKAYA*⁷, *O.V. NETSKINA*⁸, *V.V. KUZNETSOV*⁹

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

⁴ *Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch Russian, Academy of Sciences, 3, Acad. Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation, PhD (Chem.), senior researcher. E-mail: eugene@niic.nsc.ru*

⁵ *Novosibirsk State University, 2, Pirogova St, Novosibirsk, 630090, Russian Federation, PhD (Eng.). E-mail: eugene@niic.nsc.ru*

⁶ *Institute of Solid State Chemistry, Siberian Branch, Russian, Academy of Sciences, 18, Kutateladze St., Novosibirsk, 630128, Russian Federation, engineer. E-mail: a.ukhina@ngs.ru*

* Received 3 July 2015.

⁷ Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, 113 Leningradskaya St, Novosibirsk, 630008, Russian Federation, PhD (Chem.), associate professor. E-mail: t.krutskaya@mail.ru

⁸ Institute of Catalysis, Siberian Branch Russian, Academy of Sciences, 5, Acad. Lavrentiev Prospekt, Novosibirsk, 63090, Russian Federation, PhD (Chem.), associate professor. E-mail: netskina@catalysis.ru

⁹ Novosibirsk State Technical University, 20, K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, student. E-mail: ky_vaf@mail.ru

The article presents the results of studying the process of fine zirconium carbide powder synthesis and analyzing its characteristics and properties. Zirconium carbide was prepared by zirconium reduction by nanofibrous carbon in a resistance furnace with a graphite heater. The presence of zirconium carbide in the samples was found by X-ray analysis. The content of zirconium and impurities were found by X-ray fluorescence analysis, the total carbon concentration was determined by burning the sample in an oxygen flow followed by the determination of CO₂. The morphology and particle size were determined by scanning electron microscopy. According to the results of local energy dispersive X-ray microanalysis the samples were presented predominantly by zirconium and carbon. A specific surface area, pore volume and diameter were determined by the BET method. The density of the samples was found. The sedimentation analysis was carried out. Thermal stability was studied by a simultaneous thermal analysis in oxygen during heating to a temperature of 1100 °C. The corrosion resistance of the resulting carbide in sulfuric acid was also studied. The optimal parameters of the zirconium carbide synthesis were a 60-minute exposure at temperatures from 2000 to 2100 °C. The resulting materials were presented by a single phase – zirconium carbide with an impurity content of about 3 %. It consisted of aggregated particles with a size less than 20 microns. The specific surface of the material ranged from 1.3 to 1.8 m²/g. The oxidation of zirconium carbide began at 480 °C, the process ended at 800 °C. Carbide decomposition was negligible under exposure in a sulfuric acid solution at room temperature. Thus, the corrosion resistance of the resulting material can be compared with a coarse material (40...50 microns) powder with a similar compound.

Keywords: fine dispersed powder, zirconium carbide, carbothermal reduction, characteristics, properties, morphology, particle size, nanofibrous carbon

DOI: 10.17212/1814-1196-2015-3-192-205

REFERENCES

1. Kosolapova T.Ya., ed. *Svoistva, poluchenie i primeneniye tugoplavkikh soedinenii: spravochnik*. [Properties, synthesis and application of refractory materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 928 p.
2. Adamovskii A.A. Karbidy perekhodnykh metallov v protsessakh abrazivnoi obrabotki // [Carbides of transition metals in abrasive machining] *Poroshkovaya metallurgiya – Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2007, no. 11/12, pp. 96–111.
3. Wang S.-L., Li K.-Z., Li H.-J., Zhang Y.-L. Microstructure and ablation resistance of ZrC nanostructured coating for carbon/carbon composites. *Materials Letters*, 2013, vol. 107, pp. 99–102. doi: 10.1016/j.matlet.2013.05.124
4. Qu Q., Han J., Han W., Zhang X., Hong C. In situ synthesis mechanism and characterization of ZrB₂-ZrC-SiC ultra high-temperature ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, vol. 110, iss. 2–3, pp. 216–221. doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.01.041
5. Naumenko V.Ya. Poluchenie karbidov perekhodnykh metallov IV-V grupp v oblastiakh ikh gomogennosti [Preparation carbides of transition metals of IV-V groups in their areas homogeneity] *Poroshkovaya metallurgiya – Soviet powder metallurgy and metal ceramics*, 1970, no. 10, pp. 20–22.
6. Song M.S., Huang B., Zhang M.X., Li J.G. In situ synthesis of ZrC particles and its formation mechanism by self-propagating reaction from Al-Zr-C elemental powders. *Powder Technology*, 2009, vol. 191, iss. 1–2, pp. 34–38. doi: 10.1016/j.powtec.2008.09.005

7. Hu Q., Zhang M., Luo P., Song M., Li J. Thermal explosion synthesis of ZrC particles and their mechanism of formation from Al-Zr-C elemental powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, vol. 35, pp. 251–256. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2012.06.008
8. Zhang M.X., Huang B., Hu Q.D., Li J.G. Study of formation behavior of ZrC in the Cu-Zr-C system during combustion synthesis. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, vol. 31, pp. 230–235. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.11.008
9. Zhang M.X., Hu Q.D., Huang B., Li J.Z., Li J.G. Study of formation behavior of ZrC in the Fe-Zr-C system during combustion synthesis. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, vol. 29, iss. 5, pp. 596–600. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.04.002
10. Li J., Fu Z.Y., Wang W.M., Wang H., Lee S.H., Niihara K. Preparation of ZrC by self-propagating high-temperature synthesis. *Ceramics International*, 2010, vol. 36, iss. 5, pp. 1681–1686. doi: 10.1016/j.ceramint.2010.03.013
11. Won H.I., Hauk N., Won C.V., Lee H.H. Simple synthesis of nano-sized refractory metal carbides by combustion process // *Journal of Materials Science*, 2011, vol. 46, iss. 18, pp. 6000–6006. doi: 10.1007/s10853-011-5562-0
12. Wang L., Si L., Zhu Y., Qian Y. Solid-state reaction synthesis of ZrC from zirconium oxide at low temperature. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, vol. 38, pp. 134–136. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2012.12.001
13. Elyutin V.P., Pavlov Yu.A., Polyakov V.P., Sheboldaev S.B. *Vzaimodeistvie okislov metallov s uglerodom* [The interaction of metal oxides with carbon]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 360 p.
14. Stolle S., Gruner W., Pitschke W., Berger L.-M., Wetzig K. Comparative microscale investigations of the carbothermal synthesis of (Ti, Zr, Si) carbides with oxide intermediates of different volatilities. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2000, vol. 18, iss. 1, pp. 61–72. doi: 10.1016/S0263-4368(00)00018-4
15. Gruner W., Stolle S., Wetzig K. Formation of CO_x species during the carbothermal reduction of oxides of Zr, Si, Ti, Cr, W and Mo. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2000, vol. 18, iss. 2–3, pp. 137–145. doi: 10.1016/S0263-4368(00)00013-5
16. Sondhi A., Morandi C., Reidy R.F., Scharf T.W. Theoretical and experimental investigations on the mechanism of carbothermal reduction of zirconia. *Ceramics International*, 2013, 39, iss. 4, pp. 4489–4497. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.11.043
17. Vodop'yanov A.G., Kozhevnikov G.N., Baranov S.V. *Vzaimodeistvie tugoplavkikh oksidov metallov s uglerodom* [Interaction of refractory metal oxides with carbon]. *Uspekhi khimii – Russian Chemical Reviews*, 1988, vol. 57, no. 9, pp. 1419–1439. (In Russian)
18. Shumilova R.G., Kosolapova T.Ya. Poluchenie karbida tsirkoniya v polupromyshlennom masstabe [Production of zirconium carbide on a pilot-plant scale]. *Poroshkovaya metallurgiya – Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1968, no. 4 (64), pp. 86–89. (In Russian)
19. Seo M., Kang S., Kim Y., Ryu S.-S. Preparation of highly dispersed ultra-fine ZrC by combination of carbothermal reduction of ball-milled ZrO₂ and C mixture and bead milling. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, vol. 41, pp. 345–350. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.05.007
20. Sacks M.D., Wang C.-A., Yang Z., Jain A. Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors. *Journal of Materials Science*, 2004, vol. 39, iss. 19, pp. 6057–6066. doi: 10.1023/B:JMSC.0000041702.76858.a7
21. Yan Y., Huang Z., Liu X., Jiang D. Carbothermal synthesis of ultra-fine zirconium carbide powders using inorganic precursors via sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 2007, vol. 44, iss. 1, pp. 81–85. doi: 10.1007/s10971-007-1595-x
22. Dolle M., Gosset D., Bogicevic C., Karolak F., Simeone D., Baldinozzi G. Synthesis of nano-sized zirconium carbide by a sol-gel route. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, iss. 4, pp. 2061–2067. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.06.005
23. Tao X.Y., Qiu W.F., Li H., Zhao T. One pot synthesis of soluble polymer for zirconium carbide. *Chinese Chemical Letters*, 2010, vol. 21, iss. 5, pp. 620–623. doi: 10.1016/j.ccl.2010.01.002
24. Zhao D., Hu H., Zhang C., Zhang Y., Wang J. A simple way to prepare precursors for zirconium carbide. *Journal of Materials Science*, 2010, vol. 45, iss. 23, pp. 6401–6405. doi: 10.1007/s10853-010-4722-y
25. Yan C., Liu R., Cao Y., Zhang C., Zhang D. Carbothermal synthesis of submicrometer zirconium carbide from polyzirconoxane and phenolic resin by the facile one-pot reaction. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, vol. 95, iss. 1, pp. 3366–3369. doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05456.x

26. Chu A., Qin M., Rafi-ud-din, Zhang L., Lu H., Jia B., Qu X. Carbothermal synthesis of ZrC powders using a combustion synthesis precursor. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, vol. 36, pp. 204–210. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2012.08.016
27. Yan C., Liu R., Cao Y., Zhang C., Zhang D. Synthesis of zirconium carbide powders using chitosan as carbon source. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, iss. 3, pp. 3409–3412. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.09.032
28. Ang C., Williams T., Seeber A., Wang H., Cheng Y.-B. Synthesis and evolution of zirconium carbide via sol-gel route: features of nanoparticle oxide-carbon reactions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, vol. 96, iss. 4, pp. 1099–1106. doi: 10.1111/jace.12260
29. Xie J., Fu Z., Wang Y., Lee S.W., Niihara K. Synthesis of nanosized zirconium carbide powders by a combinational method of sol-gel and pulse current heating. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, vol. 34, iss. 1, pp. 13.e1–13.e7. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.003
30. Zhukov M.F., Panin V.E., execut. eds. *Novye materialy i tekhnologii. Ekstremal'nye tekhnologicheskie protsessy* [New materials and technologies. Extreme technical processes]. Novosibirsk, Nauka Publ., Siberian Branch, 1992, pp. 40–63.
31. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition. *Carbon*, 1999, vol. 37, iss. 8, pp. 1239–1246. doi: 10.1016/S0008-6223(98)00320-0
32. Kuvshinov G.G., Zavarukhin S.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G. Realizatsiya protsessa polucheniya granulirovannogo kataliticheskogo voloknistogo ugleroda v masshtabe pilotnogo reaktora [Implementation of production of granular catalytic filamentous carbon on the scale of a pilot reactor]. *Khimicheskaya promyshlennost' – Russian Chemical Industry*, 1998, no. 5, pp. 300–307. (In Russian)
33. 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 – Inorganic Materials: Applied Research*, 2014, no. 2, pp. 21–27. (In Russian)
34. Krutskii Yu.L., Dyukova K.D., Bannov A.G., Ukhina A.V., Sokolov V.V., Pichugin A.Yu., T.M. Krutskaya, Netskina O.V., Samoilenko V.V. Sintez vysokodispersnogo poroshka vysshego karbida khroma s ispol'zovaniem nanovoloknistogo ugleroda [Synthesis of high-dispersive powder of high chromium carbide with the use of nanofibrous carbon]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya – Proceedings of Higher Schools. Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2014, no. 3, pp. 3–8. doi: 10.17073/1997-308X-2014-3-3-8. (In Russian)
35. Samsonov G.V., ed. *Fiziko-khimicheskie svoistva okislov. Spravochnik* [Physico-chemical properties of oxides. Handbook]. 2nd ed., rev. and enl. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978. 472 p.
36. Voitovich R.F. *Okislenie karbidov i nitridov* [Oxidation of carbides and nitrides]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1981. 191 p.
37. Zhilyaev V.A. *Strukturno-khimicheskoe issledovanie vysokotemperaturnogo okisleniya soedinenii nekotorykh perekhodnykh metallov IV–V grupp s uglerodom, azotom i kislorodom*. Avtoref. diss. kand. khim. nauk [Structural chemical investigation of high-temperature oxidation of some combinations of IV–V group transition metals with carbon, nitrogen and oxygen. Author's abstract of PhD chem. sci. diss.]. Sverdlovsk, 1974. 28 p.
38. 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.