

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАРБИДА ВАНАДИЯ ($VC_{0,88}$) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА*

Крутский Ю.Л.¹, к.т.н., доцент кафедры химии и химической технологии (j_krutski@rambler.ru)

Тюрин А.Г.¹, к.т.н., доцент кафедры материаловедения в машиностроении (a.tyurin@corp.nstu.ru)

Попов М.В.¹, старший преподаватель кафедры химии и химической технологии (m.popov@corp.nstu.ru)

Максимовский Е.А.², к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории эпитаксиальных слоев (eugene@niic.nsc.ru)

Нецкина О.В.³, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории исследования гибридных соединений (netskina@catalysis.ru)

¹Новосибирский государственный технический университет (630073, Россия, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20)

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3)

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5)

Аннотация. Представлены результаты исследования процесса синтеза высокодисперсного порошка карбида ванадия состава $VC_{0,88}$. Карбид ванадия был получен восстановлением оксида ванадия (III) нановолокнистым углеродом (НВУ) в индукционной печи в среде аргона. НВУ – продукт каталитического разложения легких углеводородов. Основной характеристикой НВУ является высокое значение удельной поверхности (~150 000 м²/кг), что существенно выше, чем у сажи (~50 000 м²/кг). Содержание примесей в НВУ находится на уровне 1 % (по массе). На основе анализа диаграммы состояния системы V–C определены состав шихты и верхний температурный предел реакции карбидообразования для получения карбида ванадия в порошкообразном состоянии. На основе термодинамического анализа определена температура начала реакции карботермического восстановления оксида ванадия (III) при различных давлениях CO. Изучены характеристики карбида ванадия с использованием рентгенофазового и элементных анализов, пикнометрического анализа, сканирующей электронной микроскопии с применением локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX), низкотемпературной адсорбции азота с последующим определением удельной поверхности по методу БЭТ, седиментационного анализа, синхронной термogrавиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК). Полученный при оптимальных параметрах материал представлен одной фазой – карбидом ванадия $VC_{0,88}$. Частицы порошка преимущественно агрегированы. Средний размер частиц и агрегатов составляет 9,2 – 9,4 мкм с широким диапазоном распределения по размерам. Удельная поверхность образцов составляет 1800 – 2400 м²/кг. Окисление карбида ванадия начинается при температуре примерно 430 °С и практически заканчивается приблизительно при 830 °С. Оптимальными параметрами синтеза являются соотношение реагентов по стехиометрии на получение карбида состава $VC_{0,88}$ при температуре 1500 – 1600 °С и времени выдержки 20 мин. Показано, что для такого процесса нановолокнистый углерод является эффективным восстановителем и карбидизатором и что оксид ванадия (III) практически полностью восстанавливается до карбида $VC_{0,88}$.

Ключевые слова: высокодисперсный порошок, синтез, карбид ванадия, нановолокнистый углерод, карботермическое восстановление.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-4-260-267

Карбид ванадия $VC_{0,88}$ вследствие высоких значений температуры плавления, твердости, тепло- и электропроводности, значительной химической инертности [1] используется при изготовлении защитных покрытий на стальных изделиях [2 – 4]. Применяется он также в качестве ингибитора роста зерен карбида вольфрама в твердых сплавах WC–Co [5 – 8], катализатора [9 – 11].

* Работа выполнена в НГТУ в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 10.1151.2014/К.

Карбид ванадия в порошкообразном виде может быть получен следующими методами: восстановлением оксида ванадия магнием [12 – 14] или натрием [15] в присутствии углерода или его соединений; синтезом из элементов [16]; карботермическим восстановлением [9 – 11, 17 – 27]. При синтезе карбида ванадия этим методом применяется углерод [9, 17, 25, 26] и его соединения: метан CH_4 [10, 11, 18], пропан C_3H_8 [19], винная кислота $C_4H_6O_6$ [20], дициандиамид $C_2H_4N_4$ [21], меламина $C_3H_6N_6$ [22], цианамид CH_2N_2 [23], синтетическая смола [24], *n*-додекан $C_{12}H_{26}$ [25], сахаро-

за $C_{12}H_{22}O_{11}$ [28]. В работах [27, 29] сообщается, что реакция синтеза карбида ванадия происходит через образование низших оксидов: $V_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_5O_9 \rightarrow V_4O_7 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VC_{1-x} \rightarrow V_8C_7 (VC_{0,88})$.

Таким образом, в довольно большом количестве публикаций, посвященных исследованию карботермического процесса синтеза этого соединения, сообщается о значительном количестве различных углеродных материалов и соединений углерода. Однако следует отметить, что информация о влиянии типа углеродного материала на условия синтеза и характеристики карбида ванадия ограничена. В частности, отсутствуют сведения об использовании в качестве реагента нановолокнистого углерода (НВУ), полученного каталитическим пиролизом метана [30]. В то же время ранее показано, что НВУ является эффективным реагентом для синтеза тугоплавких карбидов [31 – 33].

В настоящей работе описывается получение высокодисперсного порошка карбида ванадия $VC_{0,88}$ восстановлением оксида ванадия (III) НВУ при различных температурах. Выполнено также изучение некоторых его характеристик и свойств.

Нановолокнистый углерод состоит из (4 – 8)-мм гранул, образованных плотно переплетенными нанонитями диам. 30 – 100 нм. НВУ достаточно чист: находящиеся в нем примеси представляют собой остатки исходного катализатора (90 % Ni/10 % Al_2O_3); их содержание не превышает 1 % (по массе) [30]. Для проведения синтеза гранулы НВУ растирались в агатовой ступке и просеивались через сито 100 мкм. Удельная поверхность измельченного НВУ достаточно развита (рис. 1) и находится на уровне 150 000 м²/кг, т.е. существенно выше, чем у ламповой сажи (примерно 50 000 м²/кг) [17, 30]. Другим реагентом служил оксид ванадия V_2O_3 (ТУ 6-09-02-390-85, чистота 99 % (по массе), средний размер частиц 0,92 мкм). Все исходные реагенты перед проведением экспериментов высушивались в печи при 100 °С для удаления влаги.

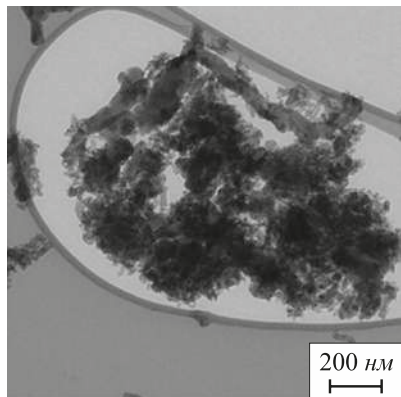
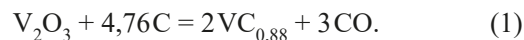


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ измельченного НВУ, полученная на микроскопе JEM-2010 (JEOL)

Fig. 1. TEM micrographs of grinded NFC obtained using JEM-2010 (JEOL) microscope

Известно, что карбид ванадия VC имеет очень узкую область гомогенности (42,1 – 46,5 % (ат.) C); его предельный состав – $VC_{0,88}$ [1]. Поэтому для получения карбида ванадия, свободного от примесей реагентов, шихта должна готовиться строго в соответствии со стехиометрией для реакции



Исходные порошки совместно просеивались через сито 100 мкм.

Изменение свободной энергии для реакции (1) при давлении CO 0,1 МПа, вычисленное по термодинамическим данным [1, 34], становится отрицательным при температурах выше ~1390 К или около 1120 °С. При уменьшении давления CO эта температура существенно снижается (рис. 2). Для обеспечения полноты протекания реакции (1) могут потребоваться более высокие температуры. Эксперименты были проведены при температурах 1200, 1400, 1500 и 1600 °С (образцы 1, 2, 3 и 4 соответственно) в индукционной печи модели ВЧ-25АВ (ООО ТД «Мосиндуктор») в среде аргона, что устраняло нежелательную вероятность образования нитридов ванадия V_3N и VN [1] и уменьшало парциальное давление CO . Температура плавления оксида ванадия (III) составляет примерно 1970 °С [34]. Углерод при этих температурах находится в твердофазном состоянии [35]. Температура плавления карбида ванадия состава $VC_{0,88}$ равна 2625 °С [1]. По этим причинам реакция карбидообразования в выбранном температурном диапазоне является твердофазной, а целевой продукт – карбид состава $VC_{0,88}$ должен получаться в порошкообразном состоянии.

Шихта массой примерно 10 г засыпалась в тигли из углерода, помещаемые в кварцевый реактор. Через реактор, вставляемый в индуктор, продувался аргон. Время процесса во всех случаях составляло 20 мин. Оценку степени прохождения реакции проводили пу-

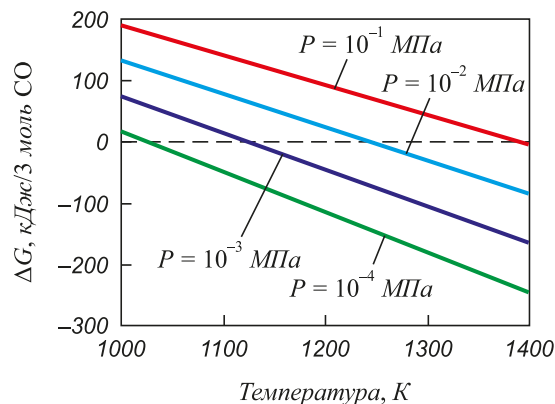


Рис. 2. Изменение свободной энергии реакции (1) при различных значениях давления CO

Fig. 2. Change of free-energy of the reaction (1) at various CO pressure values

тем взвешивания шихты и продуктов реакции и сопоставления экспериментальных данных с расчетными.

Продукты реакций исследовались рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,15406$ нм). Размер кристаллитов L , нм, в фазе карбида ванадия определяли по формуле Шеррера с учетом инструментального уширения [36]. Содержание ванадия и примесей элементов с большой атомной массой (больше атомной массы фтора) в полученных образцах определяли рентгено-спектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant'x с Rh-анодом рентгеновской трубки. Содержание общего углерода определяли по CO_2 путем сжигания навески в токе кислорода на анализаторе CS-444 фирмы «LECO». Действительную плотность образцов измеряли на автоматическом газовом пикнометре Ultrapycnometer 1200e. Морфологию поверхности и элементный состав образцов изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) S-3400N производства фирмы «Hitachi», оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа производства фирмы «Oxford Instruments».

Микрофотографии поверхности образцов получены в режиме низкого вакуума детектором обратнорассеянных электронов. Текстульные характеристики образцов определяли 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. Удельную поверхность рассчитывали по многоточечному методу БЭТ. Седиментационный анализ выполняли на лазерном анализаторе частиц MicroSizer 201 ВА Инструментс. Тугоплавкие соединения и изделия из них обычно эксплуатируются в экстремальных условиях, в том числе в окислительных средах. Поэтому стойкость их к действию кислорода при повышенных температурах является важным свойством. Термоокислительную стабильность полученных образцов определяли с использованием прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter. В ходе анализа проводили окисление карбида в атмосфере кислорода при нагревании до температуры 1000 °С со скоростью 15 К/мин.

Расчетная убыль массы для реакции (1) составляет 40,56 % (по массе). По результатам экспериментов для образцов 1, 2, 3 и 4 убыль массы составляет 18,8; 34,8; 41,6 и 42,0 % (по массе) соответственно. Некоторое превышение величины экспериментальной убыли массы над расчетной связано, вероятно, с наличием примеси оксида ванадия (V) в исходном реагенте – оксиде ванадия (III).

Дифрактограммы полученных образцов приведены на рис. 3. Фаза карбида V_8C_7 ($\approx \text{VC}_{0,88}$) присутствует во всех образцах. Однако при температурах 1200 и 1400 °С на дифрактограммах имеются также рефлексы исходного реагента – оксида V_2O_3 . Вычисленные по уравнению Шеррера размеры кристаллитов карби-

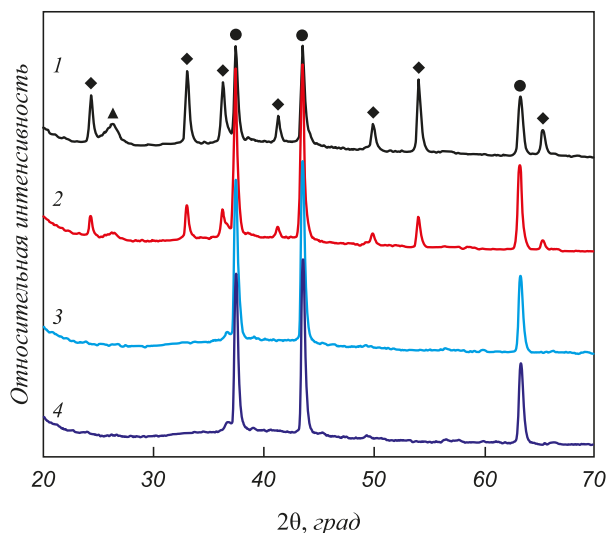


Рис.3. Дифрактограммы образцов 1 – 4:

● – V_8C_7 ; ◆ – V_2O_3 ; ▲ – C

Fig. 3. XRD patterns of the samples 1 – 4:

● – V_8C_7 ; ◆ – V_2O_3 ; ▲ – C

да ванадия составляют 40 и 45 нм соответственно для образцов 3 и 4.

Таким образом, по совокупности этих методов можно утверждать, что при температурах процесса ниже 1500 °С реакция карбидообразования имеет место, однако не проходит до конца. Оптимальные температуры процесса находятся в диапазоне 1500 – 1600 °С. Увеличение температуры синтеза выше 1600 °С нецелесообразно, поскольку явно приведет к повышению размеров частиц.

Результаты элементного анализа образцов 3 и 4 приведены в табл. 1. Примесями являются элементы с атомной массой больше, чем у фтора: Al, Ni, S, Si, Ca, Fe, Nb, K, Ti, Zr (на уровне следов).

Расчетное содержание ванадия в карбиде $\text{VC}_{0,88}$ составляет 82,85 % (по массе), углерода – 17,15 % (по массе). Результаты элементного анализа образцов 3 и 4 очень близки к расчетным данным. Это является доказательством низкого содержания примесей в исследованных образцах. С учетом вероятного присутствия кислорода и непрореагировавшего углерода содержа-

Таблица 1

Результаты элементного анализа образцов карбида ванадия

Table 1. Results of elemental analysis of vanadium carbide samples

Образец	Содержание, % (по массе)		
	V	Примеси	C _{общ}
3	80,34	1,61	17,2
4	80,06	1,56	17,3

ние примесей может быть оценено на уровне 2 % (по массе).

Плотность образцов 3 и 4 составляет 1500 – 5180 и 1600 – 5170 кг/м³ соответственно. Эти значения достаточно близки к приведенным в справочной литературе для карбида ванадия ($\rho = 5360$ кг/м³) [37].

Типичные фотографии частиц образцов, выполненные на растровом электронном микроскопе, приведены на рис. 4. На снимках образцов 1 и 2 отчетливо видно, что они представлены частицами исходных реагентов. Образцы 3 и 4 (реакция карбидообразования явно прошла до конца) представлены более крупными частицами с округлыми краями (очевидное доказательство того, что они были получены по химическим реакциям). Частицы агрегированы. По результатам энергодисперсионной спектроскопии в образцах 3 и 4 присутствуют преимущественно ванадий, углерод и в незначительных количествах кислород.

Значения удельной поверхности образцов 1 – 4 следующие: 31 100; 24 800; 2400 и 1800 м²/кг соответственно.

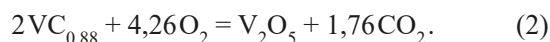
Значения удельной поверхности образцов, полученных при температурах 1200 и 1400 °С, довольно велики. С увеличением температуры они резко снижаются. Это явно следствие полного расходования имеющего развитую удельную поверхность НВУ на реакцию карбидообразования.

Результаты седиментационного анализа (гистограммы) однофазных образцов (3 и 4) приведены на рис. 5.

По методике, приведенной в работе [38], «геометрическим методом» определены средние размеры частиц/

агрегатов, величины стандартных отклонений, диапазонов дисперсности и показателей асимметричности. Эти данные (табл. 2) показывают, что повышение температуры приводит к незначительному росту размеров частиц/агрегатов. Величины стандартных отклонений свидетельствуют о широком диапазоне распределения частиц/агрегатов по размерам (они «плохо отсортированы»). Сравнительно невысокие значения показателей асимметричности – доказательство симметричности гистограмм.

При нагреве карбида ванадия в кислороде термодинамически наиболее вероятно протекание следующей реакции [39]:



При этом расчетная прибыль массы составляет 47,82 % (по массе).

Дериватограммы образцов 3 и 4 практически идентичны. Кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для образца 3 приведены на рис. 6.

Окисление образца начинается при температуре примерно 430 °С и завершается около 830 °С. Фактический прирост массы составляет около 47 % (по массе), следовательно, можно считать, что окисление образца карбида ванадия прошло полностью. Следует отметить, что окисление нанопорошка карбида ванадия с размером частиц 0,2 мкм происходит в температурном диапазоне 280 – 580 °С, то есть при менее высоких температурах [40].

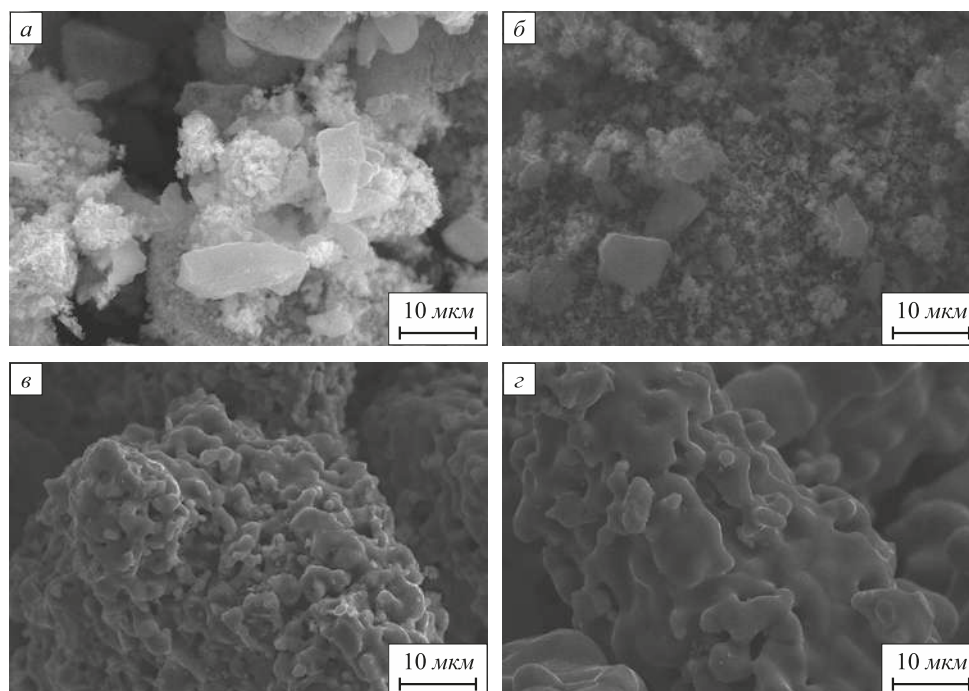


Рис.4. Снимки СЭМ образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г)

Fig. 4. SEM images of the samples 1 (a), 2 (б), 3 (в), 4 (г)

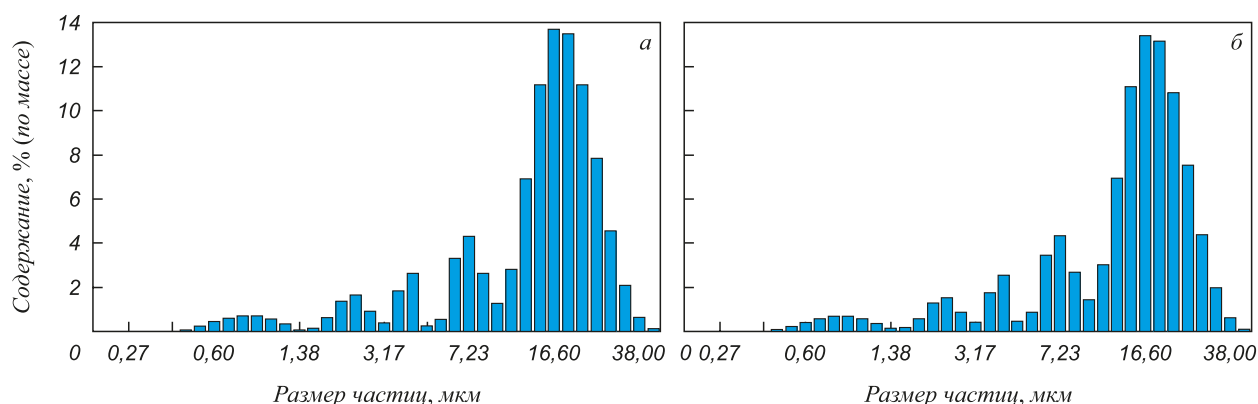


Рис.5. Распределение частиц по размерам (гистограммы) образцов 3 (а) и 4 (б)

Fig. 5. Particle size distribution (histograms) for samples 3 (a) and 4 (b)

Т а б л и ц а 2

Результаты седиментационного анализа

Table 2. The results of sedimentation analysis

Образец	Средний размер 50 % частиц и агрегатов, мкм	Средний размер частиц и агрегатов, мкм	Стандартное отклонение, мкм	Показатель асимметрии
3	11,0	9,2	2,32	-0,39
4	11,3	9,4	2,29	-0,39

Уменьшение массы в области температур 500 – 600 °С, сопровождающееся экзотермическим эффектом, отсутствует, что свидетельствует о практическом отсутствии примесей свободного углерода.

По совокупности результатов по убыли массы в ходе реакции, элементного и термогравиметрического анализов содержание примесей (элементы с атомной массой больше, чем у фтора, и непрореагировавшие реагенты) в карбиде ванадия можно оценить на уровне примерно 2 % (по массе).

Выводы. Проведено исследование процесса синтеза мелкокристаллического порошка карбида ванадия карботермическим восстановлением оксида ванадия (III) с использованием нановолокнистого углерода. Процесс проведен в индукционной печи тигельного типа в среде аргона. Оптимальные параметры процесса следующие: массовое соотношение оксид ванадия (III)/углерод по стехиометрии на карбид $VC_{0,88}$; время выдержки при температурах 1500 – 1600 °С составит 20 мин. Полученные продукты однофазны и содержат только карбид $VC_{0,88}$ с незначительным количеством примесей (2,0 % по массе). Значения пикнометрической плотности синтезированных карбидов практически соответствуют приведенным в справочной литературе. По результатам растровой электронной микроскопии установлено, что частицы карбида ванадия имеют округлую форму с размером до 7 мкм. Частицы агрегированы. Удельная поверхность однофазных образцов составляет 1800 – 2400 м²/кг, средние размеры частиц

9,2 – 9,4 мкм. Окисление карбида ванадия происходит в температурном диапазоне 430 – 830 °С. Показано, что нановолокнистый углерод может быть эффективно использован для синтеза карбида ванадия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия. 1986. – 928 с.
2. Wu X.Y., Li G.Z., Chen Y.H., Li G.Y. Microstructure and mechanical properties of vanadium carbide coatings synthesized by reactive

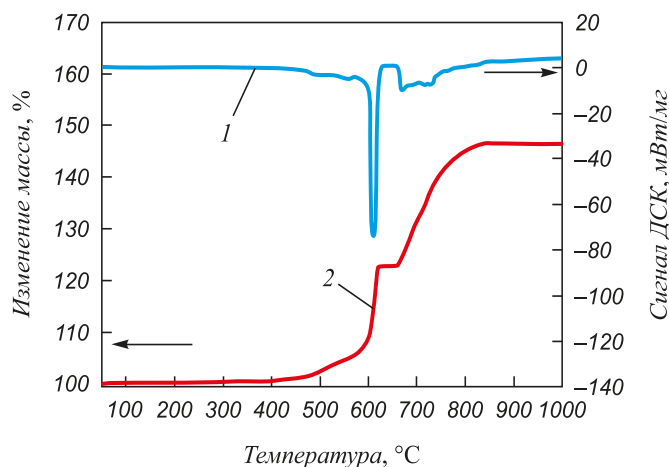


Рис.6. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) образца 3

Fig. 6. TG (1) and DSC (2) curves for sample 3

- magnetron sputtering // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. Vol. 27. P. 611 – 614.
3. Fan X.S., Yang Z.G., Xia Z.H., Zhang C., Che H.Q. The microstructure evolution of VC coatings on AISI H13 and 9Cr18 steel by thermo-reactive deposition process // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 505. L15 – L18.
 4. Qianlin W., Wenge L., Ning Z., Gang W., Haishan W. Microstructure and wear behavior of laser cladding VC–Cr₇C₃ ceramic coating on steel substrate // *Materials & Design*. 2013. Vol. 49. P. 10 – 18.
 5. Hyoungh R.L. Role of vanadium carbide additive during sintering of WC-Co: mechanism of grain growth inhibition // *Journal of the American Ceramic Society*. 2003. Vol. 86. No. 1. P. 152 – 154.
 6. Bonny K., De Baets P., Vleugels J. etc. Impact of Cr₃C₂/VC addition on the dry sliding friction and wear response of WC-Co cemented carbides // *Wear*. 2009. Vol. 267. P. 1642 – 1652.
 7. Espinoza-Fernández L., Borrell A., Salvador M.D., Gutierrez-Gonzalez C.F. Sliding wear behavior of WC-Co-Cr₃C₂-VC composites fabricated by conventional and non-conventional techniques // *Wear*. 2013. Vol. 307. P. 60 – 67.
 8. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 272 с.
 9. Meunier F., Delporte P., Heinrich B. etc. Synthesis and characterization of high specific surface area vanadium carbide; application to catalytic oxidation // *Journal of Catalysis*. 1997. Vol. 169. P. 33 – 44.
 10. Choi J.-G. Ammonia decomposition over vanadium carbide catalysts // *Journal of Catalysis*. 1999. Vol. 182. P. 104 – 116.
 11. Rodríguez P., Brito G.L., Albormoz A., Labadí M., Pfaff C., Marretero S., Moronta D., Betancourt P. Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for hydrotreating // *Catalysis Communications*. 2004. Vol. 5. P. 79 – 82.
 12. Liu Z.G., Tsuchiya K., Umemoto M. Mechanical milling of fullerene with carbide forming elements // *Journal of Materials Science*. 2002. Vol. 37. P. 1229 – 1235.
 13. Zhang B., Li Z.Q. Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying // *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. Vol. 392. P. 183 – 186.
 14. Ma J., Wu M., Du Y., Chen S., Ye J., Jin L. Low temperature synthesis of vanadium carbide (VC) // *Materials Letters*. 2009. Vol. 63. P. 905 – 907.
 15. Chen Y., Zhang H., Ye H., Ma J. A simple and novel route to synthesize nano-vanadium carbide using magnesium powders, vanadium pentoxide and different carbon source // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2011. Vol. 29. P. 528 – 531.
 16. Wang L., Li Q., Mei T. etc. A thermal reduction route to nanocrystalline transition metal carbides from waste polytetrafluoroethylene and metal oxides // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. Vol. 137. P. 1 – 4.
 17. Шумилова Р.Г., Косолапова Т.Я. Полупромышленное получение карбида ванадия // *Порошковая металлургия*. 1968. № 11. С. 83 – 88.
 18. Kapoor R., Oyama S.T. Synthesis of vanadium carbide by temperature programmed reaction // *Journal of Solid State Chemistry*. 1995. Vol. 120. P. 320 – 326.
 19. Низкотемпературная плазма. Т. 12. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В.П. Сабуров, А.Н. Черепанов, М.Ф. Жуков, Г.В. Галевский, Г.Г. Крушенко, В.Т. Борисов. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 344 с.
 20. Preiss H.D., Schultze D., Szulzewsky K. Carbothermal synthesis of vanadium and chromium carbides from solution-derived precursors // *Journal of the European Ceramic Society*. 1995. Vol. 19. P. 187 – 194.
 21. Lei M., Zhao H.Z., Yang H., etc. Syntheses of metal nitrides, metal carbides and rare-earth metal dioxymonocarbodiimides from metal oxides and dicyandiamide // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 460. P. 130 – 137.
 22. Lei M., Zhao H.Z., Yang H., etc. Synthesis of transition metal carbide nanoparticles through melamine and metal oxides // *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. Vol. 28. P. 1671 – 1677.
 23. Li P.G., Lei M., Tang W.H. Route to transition metal carbide nanoparticles through cyanamide and metal oxides // *Materials Research Bulletin*. 2008. Vol. 43. P. 3621 – 3626.
 24. Eick B.M., Youngblood J.P. Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics // *Journal of Materials Science*. 2009. Vol. 44. P. 1159 – 1171.
 25. Liu F., Yao Y., Zhang H., etc. Synthesis and characterization of vanadium carbide nanoparticles by thermal refluxing- derived precursors // *Journal of Materials Science*. 2011. Vol. 46. P. 3693 – 3697.
 26. Dai L.Y., Lin S.F., Chen J.F., etc. A new method of synthesizing ultrafine vanadium carbide by dielectric barrier discharge plasma assisted milling // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2012. Vol. 30. P. 48 – 50.
 27. Zhao Z., Liu Y., Cao H., etc. Phase evolution during synthesis of vanadium carbide (V₈C₇) nanopowders by thermal processing of the precursor // *Vacuum*. 2008. Vol. 82. P. 852 – 855.
 28. Lin H., Tao B.W., Li Q., Li Y.R. In situ synthesis of (V₈C₇) nanopowders from a new precursor // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2012. Vol. 31. P. 138 – 140.
 29. Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н., Баранов С.В. Взаимодействие тугоплавких оксидов металлов с углеродом // *Успехи химии*. 1988. Т. LVII. Вып. 9. С. 1419 – 1439.
 30. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., Kuvshinov D.G., etc. Mechanism of Porous Filamentous Carbon Granule Formation on Catalytic Hydrocarbon Decomposition // *Carbon*. 1999. Vol. 37. P. 1239 – 1246.
 31. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Антонова Е.В. и др. Синтез высокодисперсного порошка карбида титана с использованием нановолокнистого углерода // *Перспективные материалы*. 2014. № 2. С. 60 – 65.
 32. Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Баннов А.Г. и др. Синтез высокодисперсного порошка высшего карбида хрома с использованием нановолокнистого углерода // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2014. № 3. С. 3 – 8.
 33. Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Баннов А.Г. и др. Синтез высокодисперсного порошка карбида циркония с использованием нановолокнистого углерода // *Научный Вестник НГТУ*. 2015. Т. 60. № 3. С. 192 – 205.
 34. Физико-химические свойства окислов: справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
 35. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
 36. West A.R. Solid State Chemistry and Its Applications. Part I. Chichester, John Wiley, 1984. – 734 p.
 37. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
 38. Blott S.J., Pye K. Gradistat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments // *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001. Vol. 26. P. 1237 – 1248.
 39. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. – Киев: Наукова Думка, 1981. – 192 с.
 40. Крутский Ю.Л., Галевский Г.В., Корнилов А.А. Окисление ультрадисперсных порошков карбидов бора, ванадия и хрома // *Порошковая Металлургия*. 1983. № 2. С. 47 – 50.

Поступила 3 июля 2017 г.

SYNTHESIS OF FINELY DISPERSED VANADIUM CARBIDE ($VC_{0.88}$) USING NANOFIBROUS CARBON

Yu.L. Krutskii¹, A.G. Tyurin¹, M.V. Popov¹, E.A. Maksimovskii², O.V. Netskina³

¹Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

³Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

Abstract. The paper presents the experimental data on the synthesis of finely dispersed powder of vanadium carbide ($VC_{0.88}$). Vanadium carbide was prepared by the reduction of vanadium oxide (III) with nanofibrous carbon (NFC) in the induction furnace under an argon atmosphere. NFC is a product of catalytic decomposition of light hydrocarbons. The main characteristic of a NFC is a high specific surface area ($\sim 150\,000\text{ m}^2/\text{kg}$), which is significantly higher than that of soot ($\sim 50\,000\text{ m}^2/\text{kg}$). The content of impurities in the NFC is at the level of 1 % wt. Based on the analysis of the state diagram of the V–C system, the composition of the charge and the upper temperature limit of the carbide formation reaction for obtaining vanadium carbide in the powder state are determined. Based on the thermodynamic analysis, the temperature of the onset of the carbothermic reduction reaction of vanadium oxide (III) at various CO pressures was determined. The characteristics of vanadium carbide were studied using X-ray and elemental analyzes, pycnometric analysis, scanning electron microscopy using local energy dispersive X-ray microanalysis (EDX), low-temperature adsorption of nitrogen, followed by determination of the BET specific surface area, sedimentation analysis, synchronous thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG/DSC). The material obtained at optimal parameters is represented by a single phase – vanadium carbide $VC_{0.88}$. The powder particles were predominantly aggregated. The average size of the particles and the aggregates equaled $9.2 - 9.4\text{ }\mu\text{m}$ within a wide range of size distribution. The specific surface value of the obtained samples was $1800 - 2400\text{ m}^2/\text{g}$. Oxidation of vanadium carbide began from the temperature of $\sim 430\text{ }^\circ\text{C}$ and practically ends at $\sim 830\text{ }^\circ\text{C}$. Optimum parameters of synthesis are the ratio of reagents according to stoichiometry to obtain carbide of composition $VC_{0.88}$ at a temperature of $1500 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$ and a holding time of 20 minutes. It is shown that for this process nanofibrous carbon is an effective reducing agent and that vanadium oxide (III) is almost completely reduced to carbide $VC_{0.88}$.

Keywords: finely dispersed powder, synthesis, vanadium carbide, nanofibrous carbon, carbothermic reduction.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-4-260-267

REFERENCES

1. Svoistva, poluchenie i primeneniye tugoplavkikh soedinenii: spravochnik [Properties, production and application of refractory compounds: Reference book]. Kosolapova T.Ya. ed. Moscow: Metallurgiya, 1986, 928 p. (in Russ.).
2. Wu X.Y., Li G.Z., Chen Y.H., Li G.Y. Microstructure and mechanical properties of vanadium carbide coatings synthesized by reactive magnetron sputtering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, vol. 27, pp. 611–614.
3. Fan X.S., Yang Z.G., Xia Z.H., Zhang C., Che H.Q. The microstructure evolution of VC coatings on AISI H13 and 9Cr18 steel by thermo-reactive deposition process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, vol. 505, pp. 15–18.
4. Qianlin W., Wenge L., Ning Z., Gang W., Haishan W. Microstructure and wear behavior of laser cladding $VC-Cr_3C_2$ ceramic coating on steel substrate. *Materials & Design*, 2013, vol. 49, pp. 10–18.
5. Hyoungh R.L. Role of vanadium carbide additive during sintering of WC-Co: mechanism of grain growth inhibition. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, vol. 86, no. 1, pp. 152–154.
6. Bonny K., De Baets P., Vleugels J., Huang S., Van der Biest O., Lauvers B. Impact of Cr_3C_2/VC addition on the dry sliding friction and wear response of WC-Co cemented carbides. *Wear*, 2009, vol. 267, pp. 1642–1652.
7. Espinoza-Fernández L., Borrell A., Salvador M.D., Gutierrez-Gonzalez C.F. Sliding wear behavior of WC-Co- Cr_3C_2 -VC composites fabricated by conventional and non-conventional techniques. *Wear*, 2013, vol. 307, pp. 60–67.
8. Kurlov A.S., Gusev A.I. *Fizika i khimiya karbidov vol'frama* [Physics and chemistry of tungsten carbides]. Moscow: FIZMATLIT, 2013, 272 p. (in Russ.).
9. Meunier F., Delporte P., Heinrich B., Bouchy C., Crouzet C., Pham-Huu C., Panissod P., Lerou J.J., Mills P.L., Ledoux M.J. Synthesis and characterization of high specific surface area vanadium carbide; application to catalytic oxidation. *Journal of Catalysis*, 1997, vol. 169, pp. 33–44.
10. Choi J-G. Ammonia decomposition over vanadium carbide catalysts. *Journal of Catalysis*, 1999, vol. 182, pp. 104–116.
11. Rodríguez P., Brito G.L., Albornoz A., Labadí M., Pfaff C., Marro S., Moronta D., Betancourt P. Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for hydrotreating. *Catalysis Communications*, 2004, vol. 5, pp. 79–82.
12. Liu Z.G., Tsuchiya K., Umemoto M. Mechanical milling of fullerene with carbide forming elements. *Journal of Materials Science*, 2002, vol. 37, pp. 1229–1235.
13. Zhang B., Li Z.Q. Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, vol. 392, pp. 183–186.
14. Ma J., Wu M., Du Y., Chen S., Ye J., Jin L. Low temperature synthesis of vanadium carbide (VC). *Materials Letters*, 2009, vol. 63, pp. 905–907.
15. Chen Y., Zhang H., Ye H., Ma J. A simple and novel route to synthesize nano-vanadium carbide using magnesium powders, vanadium pentoxide and different carbon source. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2011, vol. 29, pp. 528–531.
16. Wang L., Li Q., Mei T., Shi L., Zhu Y., Qian Y. A thermal reduction route to nanocrystalline transition metal carbides from waste polytetrafluoroethylene and metal oxides. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, vol. 137, pp. 1–4.
17. Shumilova R.G., Kosolapova T.Ya. Semi-industrial production of vanadium carbide. *Poroshkovaya metallurgiya*, 1968, no. 11, pp. 83–88. (In Russ.).
18. Kapoor R., Oyama S.T. Synthesis of vanadium carbide by temperature programmed reaction. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, vol. 120, pp. 320–326.
19. Saburov V.P., Cherepanov A.N., Zhukov M.F., Galevskii G.V., Krushenko G.G., Borisov V.T. Plasma-chemical synthesis of ultra-dispersed powders and their application for the modification of metals and alloys. In: *Nizkotemperaturnaya plazma* [Low-temperature plasma]. Vol. 12. Novosibirsk: Nauka, Sibirskaya izdatel'skaya firma RAN, 1995, 344 p. (In Russ.).
20. Preiss H., Schultze D., Szulzewsky K. Carbothermal synthesis of vanadium and chromium carbides from solution-derived precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 1995, vol. 19, pp. 187–194.
21. Lei M., Zhao H.Z., Yang H., Song B., Cao L.Z., Li P.G., Tang W.H. Syntheses of metal nitrides, metal carbides and rare-earth metal dioxymonocarbodiimides from metal oxides and dicyandiamide. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, vol. 460, pp. 130–137.

22. Lei M., Zhao H.Z., Yang H., Song B., Tang W.H. Synthesis of transition metal carbide nanoparticles through melamine and metal oxides. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, vol. 28, pp. 1671–1677.
23. Li P.G., Lei M., Tang W.H. Route to transition metal carbide nanoparticles through cyanamide and metal oxides. *Materials Research Bulletin*. 2008, vol. 43, pp. 3621–3626.
24. Eick B.M., Youngblood J.P. Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics. *Journal of Materials Science*. 2009, vol. 44, pp. 1159–1171.
25. Liu F., Yao Y., Zhang H., Kang Y., Jin G., Huang Z., Liao X., Liang X. Synthesis and characterization of vanadium carbide nanoparticles by thermal refluxing- derived precursors. *Journal of Materials Science*. 2011, vol. 46, pp. 3693–3697.
26. Dai L.Y., Lin S.F., Chen J.F., Zeng M.Q., Zhu M. A new method of synthesizing ultrafine vanadium carbide by dielectric barrier discharge plasma assisted milling. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2012, vol. 30, pp. 48–50.
27. Zhao Z., Liu Y., Cao H., Gao S., Tu M. Phase evolution during synthesis of vanadium carbide (V_8C_7) nanopowders by thermal processing of the precursor. *Vacuum*. 2008, vol. 82, pp. 852–855.
28. Lin H., Tao B.W., Li Q., Li Y.R. In situ synthesis of (V_8C_7) nanopowders from a new precursor. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2012, vol. 31, pp. 138–140.
29. Vodop'yanov A.G., Kozhevnikov G.N., Baranov S.V. Interaction of refractory metal oxides with carbon. *Russian Chemical Reviews*. 1988, vol. 57, no. 9, pp. 810–823.
30. 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, pp. 1239–1246.
31. 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. Synthesis of a highly dispersed titanium carbide powder using nanofibrous carbon. *Perspektivnye materialy*. 2014, no. 2, pp. 60–65. (In Russ.).
32. Krutskii Yu.L., Dyukova K.D., Bannov A.G., Ukhina A.V., Sokolov V.V., Pichugin A.Yu., Krutskaya T.M., Netskina O.V., Samoilenko V.A. Synthesis of high-dispersed powder of higher chromium carbide with the use of nanofibrous carbon. *Izv. vuz. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2014, no. 3, pp. 3–8. (In Russ.).
33. Krutskii Yu.L., Dyukova K.D., Bannov A.G., Maksimovskii E.A., Ukhina A.V., Krutskaya T.M., Netskina O.V., Kuznetsova V.V. Synthesis of highly disperse zirconium carbide powder using nanofibrous carbon. *Nauchnyi Vestnik NGTU*. 2015, vol. 60, no. 3, pp. 192–205. (In Russ.).
34. *Fiziko-khimicheskie svoistva okislov: spravochnik* [Physics and chemical properties of oxides: Reference book]. Samsonov G.V. ed. Moscow: Metallurgiya, 1978, 472 p. (In Russ.).
35. *Svoistva elementov. Chast' 1. Fizicheskie svoistva: spravochnik* [Properties of elements. Part 1. Physical properties: Reference book]. Samsonov G.V. ed. Moscow: Metallurgiya, 1976, 600 p. (In Russ.).
36. West A.R. *Solid State Chemistry and Its Applications*. Part I. Chichester: John Wiley, 1984, 734 p.
37. Samsonov G.V., Vinitskii I.M. *Tugoplavkie soedineniya: spravochnik* [Refractory compounds: Reference book]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 560 p. (In Russ.).
38. Blott S.J., Pye K. Gradistat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001, vol. 26, pp. 1237–1248.
39. Voitovich R.F. *Okislenie karbidov i nitridov* [Oxidation of carbides and nitrides]. Kiev: Naukova Dumka, 1981, 192 p. (In Russ.).
40. Krutskii Yu.L., Galevskii G.V., Kornilov A.A. Oxidation of ultra-dispersed powders of boron, vanadium and chromium carbides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1983, no. 2, pp. 47–50. (In Russ.).

Acknowledgement. The work was performed in the NSTU within the project part of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation no. 10.1151.2014/K.

Information about the authors:

Yu.L. Krutskii, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Chemistry and Chemical Technology” (j_krutskii@rambler.ru)
A.G. Tyurin, Cand. Sci. (Eng), Assist. Professor of the Chair “Material Science and Mechanical Engineering” (a.tyurin@corp.nstu.ru)
M.V. Popov, Senior Lecturer of the Chair “Chemistry and Chemical Technology” (m.popov@corp.nstu.ru)
E.A. Maksimovskii, Cand. Sci (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory of Epitaxial Layers (eugene@niic.nsc.ru)
O.V. Netskina, Cand. Sci (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory of Hydride Investigation (netskina@catalysis.ru)

Received July 3, 2017