



Обзорная статья

УДК 546.261

DOI 10.17073/0368-0797-2022-5-305-322

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2307>

КАРБИДЫ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ. ЧАСТЬ 1. КАРБИДЫ ТИТАНА И ВАНАДИЯ (ОБЗОР)

Ю. Л. Крутский¹, Т. С. Гудыма¹, И. Д. Кучумова^{1,2},
Р. Р. Хабилов¹, К. А. Антропова¹

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

²Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН (Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 15)

Аннотация. Рассмотрены свойства, области применения и методы получения карбидов титана и ванадия. Эти карбиды относятся к бескислородным тугоплавким металлоподобным соединениям. Вследствие этого они характеризуются высокими значениями тепло- и электропроводности. Твердость их сравнительно велика. Карбиды титана и ванадия проявляют значительную химическую стойкость в агрессивных средах. По этим причинам они нашли применение в современной технике. Эти карбиды используются в качестве наплавочных материалов при нанесении износостойких покрытий на стальные изделия. Возможно их использование в качестве катализаторов в органическом синтезе. Карбид титана применяется в безвольфрамовых твердых сплавах, карбидостаялах. Вследствие высокой твердости он используется как абразив и компонент керамических режущих инструментов. Однако при выплавке ванадиевого чугуна образование карбида и карбонитрида титана нежелательно, поскольку они из-за тугоплавкости увеличивают вязкость расплава. Карбид ванадия служит ингибитором роста зерен карбида вольфрама в твердых сплавах. Свойства тугоплавких соединений зависят от содержания примесей и дисперсности (размеров частиц). Для решения конкретной задачи, связанной с применением тугоплавких соединений, важно правильно выбрать метод их получения и определить допустимое содержание примесей в исходных компонентах. Это обуславливает наличие разных методов синтеза карбидов. Основными методами их получения являются синтез из простых веществ (металлы и углерод), металлотермическое и карботермическое восстановление. Также для получения нанопорошков карбидов применяется плазмохимический синтез (осаждение из парогазовой фазы). Дана характеристика каждому из этих методов. Приведены сведения о возможном механизме процессов карботермического синтеза.

Ключевые слова: карбид титана, карбид ванадия, тугоплавкие бескислородные соединения, свойства, области применения, методы получения

Финансирование: Работа выполнена в соответствии с госзаданием Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Для цитирования: Крутский Ю.Л., Гудыма Т.С., Кучумова И.Д., Хабилов Р.Р., Антропова К.А. Карбиды некоторых переходных металлов. свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Карбиды титана и ванадия (обзор) // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 5. С. 305–322. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-305-322>

Review article

CARBIDES OF TRANSITION METALS: PROPERTIES, APPLICATION AND PRODUCTION. REVIEW. PART 1. TITANIUM AND VANADIUM CARBIDES

Yu. L. Krutskii¹, T. S. Gudyma¹, I. D. Kuchumova^{1,2},
R. R. Khabirov¹, K. A. Antropova¹

¹Novosibirsk State Technical University (20 K. Marksa Ave., Novosibirsk 630073, Russian Federation)

²Lavrentyev Institute of Hydrodynamics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (15 Akademika Lavrent'eva Ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation)

Abstract. The properties, application, and methods for producing titanium and vanadium carbides are considered. These carbides are oxygen-free refractory metal-like compounds. As a result, they are characterized by high values of thermal and electrical conductivity. Their hardness is relatively high. Titanium and vanadium carbides exhibit significant chemical resistance in aggressive environments. For these reasons, they have found application in modern technology. These carbides are used as surfacing materials for the application of wear-resistant coatings to steel products. It is possible to use them as catalysts in organic synthesis. Titanium carbide is used in tungsten-free hard alloys, carbide steels. Due to its high hardness, it

is used as an abrasive and as a component of ceramic cutting tools. Vanadium carbide serves as an inhibitor of the growth of tungsten carbide grains in hard alloys. The properties of refractory compounds depend on the content of impurities and dispersion (particle size). To solve a specific problem associated with the use of refractory compounds, it is important to choose the right method for their preparation and to determine the permissible content of impurities in the initial components. This leads to existence of different methods for the synthesis of carbides. The main methods for their preparation are: synthesis from simple substances (metals and carbon), metallothermal and carbothermal reduction. Plasma-chemical synthesis (vapor-gas phase deposition) is also used to obtain carbide nanopowders. A characteristic is given to each of these methods. Information on the possible mechanism of the processes of carbothermal synthesis is presented.

Keywords: titanium carbide, vanadium carbide, refractory oxygen-free compounds, properties, fields of application, production methods

Funding: The work was performed in accordance with the state order of the Ministry of Education and Science (code FSUN-2020-0008).

For citation: Krutskii Yu.L., Gudyma T.S., Kuchumova I.D., Khabirov R.R., Antropova K.A. Carbides of transition metals: Properties, application and production. Review. Part 1. Titanium and vanadium carbides. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 5, pp. 305–322. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-305-322>

ВВЕДЕНИЕ

Соединения ряда переходных металлов (титана и ванадия) с углеродом (карбиды) обладают рядом уникальных свойств. Эти карбиды отличаются тугоплавкостью, значительной химической стойкостью в различных агрессивных средах, высокими значениями твердости, тепло- и электропроводности. По этой причине они находят все более широкое применение в промышленности и технике. Значительная твердость карбида титана позволяет использовать его в качестве абразива, компонента безвольфрамовых твердых сплавов, карбидосталей и керамических режущих инструментов. Карбид ванадия служит ингибитором роста зерен карбида вольфрама в твердых сплавах. Эти карбиды являются компонентами износостойких покрытий, наплавляемых на стальные изделия. Возможно их использование в качестве катализаторов в органическом синтезе.

Цель настоящей работы – проанализировать сведения о свойствах, областях применения и методах получения карбидов титана и ванадия.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КАРБИДОВ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Диаграммы состояния систем Ti–C и V–C [1] приведены на рисунке. В системе Ti–C имеется только одно соединение – карбид титана, имеющее широкую область гомогенности (от ~17 до 50 % C (ат.)). Температура плавления карбида титана состава TiC ~3200 °C. При уменьшении содержания углерода температура плавления карбида титана существенно снижается (1645 °C при 17 % C (ат.)). При увеличении содержания углерода сверх 50 % (ат.) в данной системе, наряду с карбидом титана, существует углерод. Известно [2], что для карбида титана с ростом содержания углерода увеличивается величина микротвердости. Поэтому для получения порошкообразного карбида титана без примеси свободного углерода с высокими значениями температуры плавления и микротвердости температура синтеза не должна превышать ~3200 °C, а состав шихты должен соответствовать получению продукта реакции состава TiC.

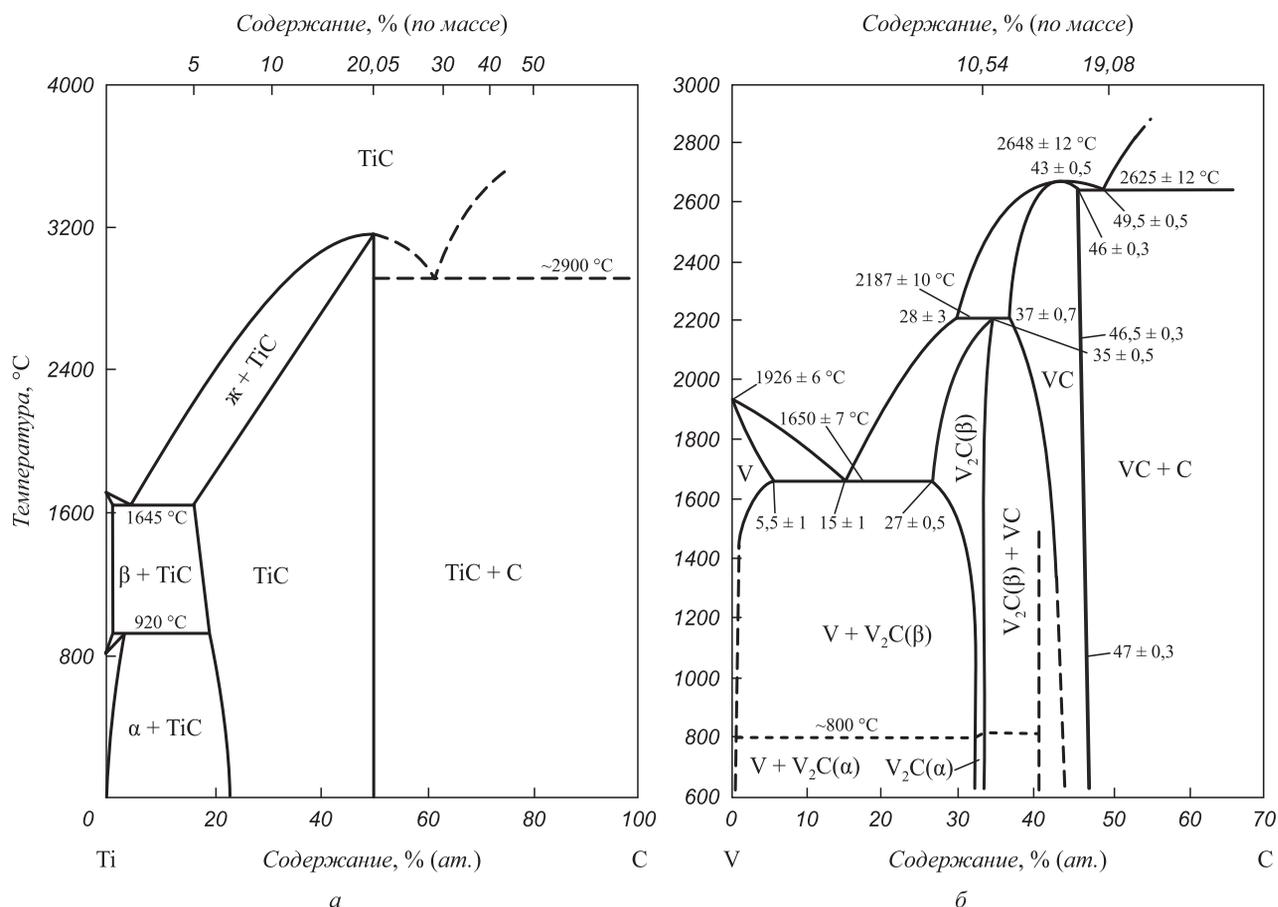
Из диаграммы состояния системы V–C следует, что в ней существуют два карбида – V₂C и VC. Последний имеет более высокую температуру плавления (~2650 °C) и область гомогенности от 42,1 до 46,5 % C (ат.). Большее значение соответствует предельному составу VC_{0,88}. При увеличении содержания углерода сверх 46,5 % (ат.) в данной системе, наряду с монокарбидом ванадия, существует углерод. Известно [2], что для монокарбида VC_{0,88} с ростом содержания углерода увеличивается микротвердость. Исходя из этого, для получения порошкообразного монокарбида ванадия без примеси свободного углерода температура синтеза не должна превышать 2650 °C, а состав шихты соответствовать получению продукта реакции состава VC_{0,88}.

Сведения о некоторых свойствах этих соединений, заимствованные из работы [3], приведены в таблице. Карбиды титана и ванадия в термодинамическом отношении являются весьма стабильными соединениями, свидетельством чего служат высокие значения теплоты образования из простых веществ и изобарно-изотермических потенциалов. Величина коэффициентов теплопроводности этих карбидов сравнительно большая, удельное сопротивление невелико. Такие значения этих параметров объясняются тем, что карбиды титана и ванадия относятся к металлоподобным тугоплавким соединениям [4]. Микротвердость этих карбидов довольно высока.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАРБИДОВ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Применение карбида титана

Поскольку вольфрам дефицитен и очень дорог, карбид титана используется в безвольфрамовых твердых сплавах (БВТС). Отечественный БВТС марки ТН20 по твердости и износостойкости несколько превосходит твердые сплавы на основе карбида вольфрама, а по прочности приближается к ним. Твердый сплав ТН20 обладает высокой износостойкостью, пониженной склонностью к схватыванию с обрабатываемыми материалами, устойчив к окислению на воздухе при высоких температурах и к воздействию агрессивных



Диаграммы состояния систем Ti–C (а), V–C (б)

State diagrams of the systems Ti–C (a), V–C (b)

Основные термодинамические, физические и механические свойства карбидов титана и ванадия

Basic thermodynamic, physical and mechanical properties of titanium and vanadium carbides

Параметр	TiC	VC _{0,88}
Теплота образования из элементов, кДж/моль, при 298 К	–183,68	–100,83
Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса), кДж/моль, при 298 К	–205,55	–99,02
Пикнометрическая плотность, кг/м ³	4930	5360
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при 20 °С	6,8	9,8
Удельное сопротивление, мкОм·м, при 298 К	0,61	0,78
Микротвердость, ГПа, при 293 К	26,4 – 31,0	21,9 – 22,3
Коэффициент линейного теплового расширения, К ^{–1} ·10 ^{–6} (300 – 1300 К)	7,95	7,25
Предел прочности при сжатии, МПа (293 К)	1380	620

сред [5, 6]. Большую группу материалов на основе карбида титана представляют карбидостали. Эти стали содержат от 20 до 70 % (по массе) карбидов титана или вольфрама. По свойствам и назначению они занимают промежуточное положение между быстрорежущими сталями и твердыми сплавами. Карбидная составляющая обеспечивает этим материалам твердость, прочность и износостойкость, а сталь – вязкость и пластичность. Карбидостали используются в автомобильной и авиационной промышленности [7, 8]. Карбид титана

является одним из самых эффективных материалов, используемых в износостойких покрытиях [9 – 14]. Он обладает значительной твердостью и, вследствие этого, имеет высокую абразивную способность. Кроме того, он инертен по отношению к металлам группы железа. Поэтому карбид титана перспективен для использования в качестве наполнителя алмазных абразивных паст, либо абразивного порошка для полирования при обработке сталей [15, 16]. Также вследствие высокой твердости карбид титана может быть использован в ка-

честве компонента керамических режущих инструментов систем TiB_2-TiC [17] и $TiB_2-TiC-Al_2O_3$ [18]. Карбид титана может быть применен в качестве катализатора при получении оксида углерода, метанола CH_3OH и метана [19, 20].

Применение карбида ванадия $VC_{0,88}$

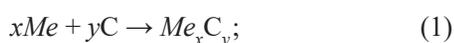
Карбид ванадия $VC_{0,88}$ используется при изготовлении защитных покрытий на стальных изделиях [21, 22]. Также он применяется в качестве ингибитора роста зерен карбида вольфрама при изготовлении твердых сплавов $WC-Co$. Считается, что частицы карбида ванадия во время спекания взаимодействуют с карбидом вольфрама, образуя твердый раствор $(W-V)C$. Кластеры $(W-V)C$ в жидкой фазе способствуют ингибированию роста зерен карбида вольфрама. Введение этого соединения в шихту даже в незначительных количествах (на уровне 1 % (по массе)) способствует получению мелкозернистых сплавов со средним размером зерен карбидной фазы ~1 мкм [23 – 27]. Карбид ванадия также служит ингибитором роста зерна в аналоге керметов $WC-Co$ (композит $WC - 10\%$ (по массе) Si_3N_4) [28]. Добавки карбида ванадия улучшают микроструктуру и механические свойства (микротвердость и ударную вязкость) кермета на основе карбонитрида титана $Ti(C, N)$ [29]. Карбид ванадия может быть использован в качестве катализатора при окислении бутана в малеиновый ангидрид $C_4H_2O_3$ [30], разложении аммиака [31], гидратации толуола $C_6H_5-CH_3$, тиофена C_4H_4S и пиридина C_5H_5N [32].

Методы получения карбидов титана и ванадия

Свойства тугоплавких соединений зависят от степени их стехиометричности (применительно к соединениям переменного состава), примесного состава, дисперсности. Поэтому для решения конкретной задачи, связанной с применением тугоплавких соединений, важно правильно выбрать метод их получения, определить допустимое содержание примесей в исходных компонентах. Это обуславливает наличие разных методов синтеза карбидов. Классификация методов приведена в работе [33].

Наиболее распространенные методы получения карбидов:

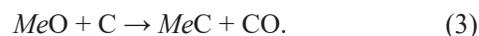
– синтез из простых веществ



– металлотермическое (обычно магниетермическое) восстановление оксидов в присутствии углерода



– карботермическое восстановление оксидов



Реакции синтеза тугоплавких соединений (в том числе карбидов) из простых веществ всегда экзотермичны [3]. Иногда тепловыделение настолько велико, что при иницировании реакция в дальнейшем идет самопроизвольно. Такие процессы называются СВС-процессами (процессами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза). В оптимальных условиях происходит почти полное превращение исходных веществ в конечные (содержание непрореагировавших веществ обычно не более 0,01 – 0,20 % (по массе)). Поскольку загрязнений при синтезе не происходит, чистота продукта по примесям примерно равна чистоте реагентов [34]. Недостатком таких процессов является высокая стоимость порошков простых веществ.

При металлотермическом синтезе карбидов продукты реакции необходимо подвергать обработке (как правило, кислотной) для удаления соединений (чаще всего оксидов) металла-восстановителя, которым обычно является магний. Из-за низкой температуры кипения магния (1090 °C [35]) и значительного тепловыделения при протекании магниетермических процессов возможны выбросы раскаленной шихты и продуктов реакции. Поэтому такие процессы вынужденно проводят в герметичных реакторах при большом давлении аргона. Следует также принимать во внимание, что цена магния высока, а в порошкообразном виде он токсичен [36].

Считается [4, 37], что карботермический синтез карбидов наиболее перспективен для крупномасштабного производства этих соединений. При карботермическом методе получения карбидов переходных металлов применяемые реагенты, как правило, нетоксичны. Реакции образования карбидов твердофазны. Вследствие эндотермичности реакций карбидообразования процессы проводят при высоких температурах. Для снижения параметров синтеза применяется уменьшение давления монооксида углерода путем проведения процесса в инертной газовой среде или в вакууме. Карботермическое восстановление можно осуществлять и способом золь-гель. Характерной особенностью процессов золь-гель является сравнительно низкая температура синтеза, что объясняется тесным контактом реагентов в ультрадисперсных шихтах [3]. Получаемые продукты находятся в нанодисперсном состоянии. Недостатками способа золь-гель являются применение во многих синтезах токсичных реагентов, сложность (длительность и многостадийность) процесса приготовления шихты и в ряде случаев – неполное прохождение реакции.

Получение карбида титана

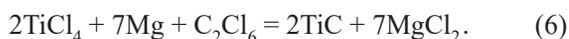
Синтез из титана и углерода

Теплота образования карбида титана из простых веществ значительно превышает его энтальпию даже при

температуре 3000 К (239,19 и 152,13 кДж/моль соответственно) [3]. Поэтому после инициирования горения стехиометрической смеси порошков титана и углерода реакция явно пойдет в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) со значительным тепловыделением [37]. Публикации [16, 38 – 42] посвящены исследованию СВС-процесса получения карбида титана и разработке технологии его получения. Для снижения удельного тепловыделения необходимо применять инертные добавки (конечный продукт или хлорид натрия). Синтез обязательно следует проводить в глубоком вакууме. Инициирование процесса осуществлялось раскаленной вольфрамовой спиралью. Получаемый карбид титана подвергали размолу в щековой дробилке с последующим измельчением в шаровой мельнице в течение двух часов. Размолотый порошок для получения определенных фракций микропорошков (от зернистости 60/40 до зернистости 3/0) подвергали жидкостной классификации в желатиновом растворе. При получении карбида титана таким способом возможно использование вместо титана его гидрида TiH_2 [43]. Инициирование реакции может происходить и при высокоэнергетическом измельчении шихты [44]. Работы [45 – 49] посвящены изучению процесса получения карбида титана при механоактивации шихты. Реакция карбидообразования обычно начиналась после многочасовой механообработки. В публикации [49] сообщалось, что в полученном карбиде титана содержание примеси в виде α -Fe (материала мелющих тел) составляло 0,8 % (по массе).

Металлотермическое восстановление

В работах [50 – 57] в качестве металла-восстановителя использовался магний. Для снижения чрезмерно высокой температуры синтеза в шихту вводили регулирующие добавки: избыток магния, оксид магния и полупродукт от предыдущих процессов [50]. Возможно использование для этой цели основного карбоната магния $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ [51], фторида натрия NaF [52]. В качестве углеродного материала применяли также древесную пыль [53], карбид кальция CaC_2 [55], хлориды углерода: тетрахлорметан CCl_4 [56], гексахлорэтан C_2Cl_6 [57]. Суммарные реакции процессов:



Представляет интерес работа [54], в которой инициирование реакций образования ряда карбидов (SiC , TiC , VC , WC , W_2C , ZrC , MoC , NbC) осуществлялось за счет частичного гидролиза магния. В работе [58] карбид ти-

тана был получен кальциетермическим синтезом. Разновидность такого процесса – применение в качестве восстановителя гидрида кальция CaH_2 [59]. Следует отметить, что в рассмотренном процессе образуется водород. В качестве восстановителя может также применяться натрий [60]. Прекурсором углерода являлся политетрафторэтилен $(-CF_2=CF_2-)_n$. Компоненты шихты (натрий брался в избытке) загружались в автоклав, который выдерживался при температуре 600 °С в течение 12 ч. Натрий очень легко окисляется на воздухе [61].

Карботермическое восстановление

Процесс описывается суммарной реакцией



На этой реакции основано промышленное получение карбида титана. Процесс осуществляется в печах сопротивления в защитной газовой среде при температурах, достигающих 2250 °С [37]. Фактически получение карбида титана из диоксида протекает в несколько стадий через образование ряда низших оксидов титана: $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow TiC$. Последняя стадия процесса осложняется образованием непрерывного ряда твердых растворов $TiO-TiC$ (или TiC_xO_y) [6]. Обширный экспериментальный материал по карботермическому восстановлению оксидов приведен в монографии [62]. В ней сообщается следующее. Как установлено экспериментально, реакции в местах непосредственного контакта между твердыми реагентами (оксидами металлов и углеродом) хотя и могут протекать, однако образующиеся продукты резко уменьшают скорость процесса и ограничивают его развитие. В связи с этим наблюдаемые на практике значительные скорости твердофазных реакций трудно объяснить механизмом непосредственного (контактного) взаимодействия между твердыми реагентами. Естественно, напрашивается вывод об участии в твердофазных взаимодействиях газов и паров веществ. Перенос оксидных паров на поверхность восстановителя наблюдался и для соединений с относительно низкой упругостью пара (в том числе и для TiO_2). В общем виде механизм взаимодействия оксидов металлов с углеродом включает следующие основные стадии:

- термическое разложение (возгонка, диссоциация) твердого оксида с образованием паровой фазы, адсорбирующейся на поверхности твердого углеродного восстановителя;

- химическое взаимодействие адсорбированного слоя с углеродом и десорбция газообразных продуктов реакции (CO , CO_2).

Также экспериментально установлено, что кинетические характеристики процессов взаимодействия определяются именно физико-химическими свойствами оксидов металлов. Поэтому нет оснований преуве-

личивать роль реакции регенерации оксида углерода по реакции



в процессах восстановления оксидов металлов, обладающих достаточно высокой термодинамической прочностью (в том числе и TiO_2). В обзорной публикации [63] сообщается, что на основе термодинамического анализа системы $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ в равновесных условиях основным газообразным продуктом восстановления является монооксид CO . Авторы все же считают, что низкая равновесная концентрация диоксида CO_2 в системах с трудновосстановимыми оксидами металлов (к которым относится и TiO_2 [64]) не дает оснований к заключению об ее незначительной роли в восстановительных процессах. Таким образом, они склоняются к мысли о том, что восстановление оксидов металлов (и TiO_2 тоже) осуществляется монооксидом CO , а роль углерода сводится к его регенерации. Изучение промежуточных и конечных продуктов взаимодействия диоксида титана с углеродом при температурах 1300 и 1700 °С в вакууме (примерно 13 Па) было проведено в работе [65]. При температуре 1300 °С даже при времени выдержки 13 920 мин полученный продукт состоял из оксикарбида титана $\text{TiC}_{0,97}\text{O}_{0,11}$ и следов $\alpha\text{-Ti}$. При более высокой температуре (1700 °С) и времени выдержки 2670 мин полученный продукт состоял уже только из оксикарбида титана $\text{TiC}_{0,92}\text{O}_{0,02}$. Содержание кислорода в нем значительно меньше. Авторы считают, что восстановление углеродом диоксида титана в соответствии с принципом последовательности превращений А.А. Байкова проходит последовательно через все основные оксидные фазы, имеющиеся в равновесной системе $\text{Ti}-\text{O}$. В данном случае процесс протекает по схеме: $\text{TiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Ti}_5\text{O}_9 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_y \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{CO} = \text{TiC}_x\text{O}_y$. Процесс заканчивается диспропорционированием монооксида титана с последующим взаимодействием металлической фазы с CO и образованием оксикарбида титана. С повышением температуры количество кислорода в нем снижается. В работе [66] в качестве углеродных материалов использовались активный углерод, сажа и порошок графита. Величины их удельной поверхности составляли 970, 80 и 20 м²/г соответственно. Однако в первом из них содержание углерода составляло всего лишь 81,4 % (по массе), а кислорода – 13,3 % (по массе). Смеси реагентов, взятые в стехиометрическом соотношении по реакции (7), перемешивались в шаровой мельнице в течение 15 ч. Нагрев полученной шихты осуществлялся в гелии. При температурах 1800 и 2000 °С степень конверсии была близка к 100 %, а содержание кислорода в продуктах реакции не превышало 1 % (по массе). Процесс восстановления осуществляется через ряд промежуточных низших оксидов: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_5\text{O}_9 \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_x\text{C}_y$. Было установлено, что углеродный

материал является прекурсором образующегося карбида. Худшие результаты получены при использовании графита. Размер частиц карбида титана, синтезированного при 2000 °С с использованием активного углерода, находится в диапазоне 1 – 2 мкм, частицы агрегированы. В публикации [67] изучена кинетика карботермического восстановления диоксида титана путем измерения концентраций CO и CO_2 в газовой фазе. Шихты готовились в стехиометрическом соотношении для реакции (7). Нагревание шихт осуществлялось в потоке инертного газа – гелия. Преимущественное выделение диоксида углерода (при отсутствии выделения монооксида) зафиксировано при ~900 °С. Авторы объясняют это взаимодействием углерода с кислородом, адсорбированным его поверхностью (или находящимся в составе функциональных групп). Максимальное выделение монооксида углерода происходит при температуре 1450 °С (содержание диоксида углерода при этой температуре пренебрежимо мало). Если бы восстановительный процесс протекал по механизму, предложенному в [63], то содержания CO и CO_2 в газовой фазе при восстановлении карбида титана из оксида явно были бы сопоставимы. Термодинамический анализ процесса получения карбида титана и синтез его при нагреве шихты аргоно-водородной плазмой выполнен в работе [68]. При соотношении реагентов ($\text{TiO}_2 + \text{C}$) по стехиометрии для реакции (7) степень превращения диоксида титана в карбид близка к единице в температурном диапазоне 1500 – 3340 К. В экспериментах при стехиометрическом соотношении реагентов, термообработке при температуре ~3000 К и времени 3 мин полученный продукт был однофазным (TiC) с содержанием свободного углерода 0,83 % (по массе) и кислорода 1,76 % (по массе). Сведения о дисперсности карбида титана не были приведены. В качестве углеродного материала в данном процессе можно использовать синтетический пек [69]. Шихта из порошков диоксида титана, графита или синтетического пека нагревалась в слабо восстановительной газовой среде из аргона с добавлением водорода (5 % (об.)) при времени выдержки 2 ч. Рентгенофазовый анализ продуктов реакции показал, что при использовании в качестве восстановителя как графита, так и пека, реакция карбидообразования начинается при температуре 1300 °С. Однофазный продукт (карбид титана) образуется при температуре 1500 °С. Однако содержание примесей в готовом продукте при использовании графита было выше. Следовательно, в данном случае пек по сравнению с графитом является более эффективным восстановителем. Возможная причина заключается в том, что пек при нагреве становится жидким, а это способствует более тесному контакту реагентов и, по мнению авторов, интенсифицирует процесс. Все же следует учитывать, что изготовление пека длительно и трудоемко. Сведения о дисперсности не были приведены. Для получения карбида титана этим методом можно применять шлак с высоким содержанием

ем диоксида титана (79,81 % (по массе)) [70]. В экспериментах смесь шлака и древесного угля, взятых в стехиометрическом соотношении для проведения реакции (7), нагревалась в среде аргона плазменной струей. Для удаления железа и других примесей продукты реакции после измельчения обрабатывались соляной и фтороводородной кислотами. Средний размер частиц полученного карбида титана составил 2,5 мкм. Фтороводородная кислота токсична [61]. Реакция карботермического восстановления диоксида титана существенно эндотермична [6]. По этой причине процесс синтеза приходится проводить при высоких температурах. Для снижения энергозатрат (и температуры синтеза) в работе [71] была использована экзотермическая добавка из смеси натрия и серы для образования сульфида Na_2S . Компоненты шихты (углеродным материалом служил активный углерод) перемешивались и помещались в автоклав. Он выдерживался при температуре 150 °С в течение 2 ч. Через некоторое время температура в нем резко повышалась до ~850 °С (очевидное свидетельство протекания экзотермической реакции). Авторы обращают внимание на то, что во время кислотной обработки продуктов реакции при разложении сульфида натрия выделяется токсичный сероводород H_2S . Обогащенный продукт был однофазным (TiC) и имел средний размер частиц 150 нм. В публикациях [72, 73] приведены сведения о получении карбида титана в печи сопротивления (печь Таммана) с применением в качестве восстановителя и карбидизатора нановолокнистого углерода (НВУ). Нановолокнистый углерод характеризуется значительной удельной поверхностью (приблизительно 150 м²/г) и невысоким содержанием примесей (примерно 1 % (по массе)) [74]. Шихту готовили из диоксида титана и измельченного НВУ по стехиометрии применительно к реакции (7). Термодинамическим анализом установлено, что при давлении CO 0,1 МПа температура начала восстановления для реакции (7) составляет 1480 К. На практике из-за вероятного протекания процесса через образование промежуточных низших оксидов для полного превращения реагентов в карбид титана могут потребоваться более высокие температуры. Термообработка шихт проводилась при разных температурах. При температурах 2000 и 2100 °С убыль массы составляла 47,4 и 47,5 % (по массе) соответственно. Расчетная убыль массы в предположении полного протекания реакции (7) с учетом содержания по 1 % (по массе) примесей в оксиде титана и НВУ составляет 47,79 % (по массе). Это является несомненным доказательством полноты прохождения реакции карбидообразования. По данным рентгенофазового анализа, в этих образцах содержится только одна фаза – карбид TiC. Таким образом, оптимальные температуры данного процесса находятся в диапазоне 2000 – 2100 °С. Увеличение температуры приводило к получению спекшегося материала. Содержание примесей в пересчете на элементы (Al, Ni,

Cu, Si, Ca, Fe, Nb, Cr, Zr) не превышает 2,0 % (по массе). Средний размер частиц карбида, синтезированного при температуре 2000 °С, определенный «геометрическим» методом моментов [75], составил 9,6 мкм. На основе экспериментальных данных и имеющихся в литературе сведений [62] можно представить возможный механизм процесса карбидообразования. Наиболее вероятным представляется участие в данном процессе паробразных оксидов титана. Эту точку зрения целесообразно конкретизировать. Давление пара над диоксидом титана при температуре процесса (примерно 2300 К) равно ~0,01 мм рт. ст. ≈ 1 Па. Масс-спектрометрическим методом установлено, что в парах над TiO_2 присутствуют молекулы TiO_2 и TiO [76]. Давление пара углерода при 2300 К (примерно соответствует оптимальной температуре процесса) ~ $4,5 \cdot 10^{-7}$ атм ≈ 0,04 Па [35] (существенно ниже). Следовательно, процесс карбидообразования наиболее вероятно происходит путем переноса паробразных оксидов титана на поверхность твердого углерода с последующей реакцией. Не исключены и диффузионные процессы при непосредственном контакте твердых реагентов.

В ряде работ [77– 80] карбид титана был получен с использованием ультрадисперсных шихт. В [77] реагентами служили *n*-бутоксид титана $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ и сахараза, в [78] жидким прекурсором являлся изопропоксид титана $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, в [79] шихта для синтеза изготовлялась из тетрахлорида титана TiCl_4 и глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. В исследованиях [77, 78] были получены оксикарбиды титана. Авторы публикации [79] на основании одного только рентгенофазового анализа сделали вывод о полноте прохождения реакции карбидообразования при температуре 1500 °С. В работе [80] нанокристаллические порошки TiC были синтезированы карботермическим восстановлением прекурсора Ti–O–C в вакууме (величина давления не была приведена). Реагентами являлись бутират титана $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ и сахараза. При молярном отношении C : Ti = 3,5 : 1 и выдержке ксерогеля при температуре 1300 °С в течение 2 ч в вакууме получен порошок TiC со средним размером частиц ~37,4 нм. Содержание в нем кислорода составило 3,986 % (по массе), а свободного углерода – 7,158 % (по массе). Фактически это тоже оксикарбид титана. При получении карбида титана карботермическим методом углеродным материалом может быть метан, содержащийся в газовой смеси $\text{CH}_4\text{–H}_2\text{–Ar}$ [81]. Установлено, что восстановление диоксида титана протекало через образование низших его оксидов в последовательности: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_5\text{O}_9 \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_{1-x}\text{C}_x$. Степень восстановления диоксида титана в карбид не превышала 80 % даже при температуре 1500 °С. Авторы объяснили это тем, что оксид Ti_2O_3 восстанавливался до твердого раствора TiC–TiO ($\text{TiO}_{1-x}\text{C}_x$), имеющего такую же кристаллическую решетку, что и карбид TiC. Дальнейшее восстановление оксида TiO из твердого раствора термодинамически возможно, но скорость

реакции очень низка из-за кинетических затруднений. Оптимальная температура восстановления диоксида титана метаном до оксикарбида находится в диапазоне 1250 – 1400 °С. Дальнейшее увеличение температуры вызывает значительное отложение на продуктах реакции углерода вследствие разложения метана.

Вместе с тем, при ванадиевой плавке в доменной печи протекание реакции (7) нежелательно, поскольку образующиеся из оксида карбид и карбонитрид титана вследствие высоких температур плавления приводят к возрастанию вязкости расплава, а это, в свою очередь, увеличивает потери металла со шлаком и нарушает стабильность хода печи [82]. В статье [83] разработана математическая модель, которая позволяет анализировать влияние характеристик шлака и кокса на теплообменные процессы по высоте доменной печи во взаимосвязи с восстановительными процессами. Показано, что снижение доли мелких фракций кокса (10 – 15 мм) и повышение основности шлака до 1,15 – 1,25 способствует снижению содержания титана в чугуна с 0,18 до 0,15 % (по массе), что приводит к закономерному уменьшению карбидных включений в нем. Полученные результаты подтверждены работой доменной печи № 6 ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат».

Осаждение из парогазовой фазы

О синтезе карбида титана в условиях низкотемпературной плазмы из тетрахлорида $TiCl_4$ и об изучении некоторых его свойств сообщается в публикациях [84, 85]. Полученный карбид титана имел размер частиц 50 – 500 нм и величину удельной поверхности 9 – 14 м²/г. Содержание связанного и свободного углерода составляло 18,9 и 0,8 % (по массе) соответственно (расчетное содержание связанного углерода 20,0 % (по массе), а кислорода 2 – 3 % (по массе)). При хранении порошка на воздухе он адсорбирует кислород и водяные пары. Окисление его начинается при сравнительно невысокой температуре (308 °С) [86]. Ультрадисперсный порошок карбида (точнее, карбонитрида) титана получен при карботермическом восстановлении диоксида титана пропан-бутаном в азото-водородном плазменном потоке, генерируемом тремя электродуговыми подогревателями газа (плазмотронами) [87]. Содержание водорода в газе-теплоносителе было значительным (20 – 30 % (об.)), источником его служил токсичный аммиак. Содержание основного вещества в полученном продукте состава $TiC_{0,90}N_{0,06}$ было невелико (84,53 – 86,88 % (по массе)). Средний размер частиц сферической формы составлял 50 нм. Авторы отмечают, что ультрадисперсный порошок карбонитрида титана при хранении на воздухе активно адсорбирует кислород и влагу.

В ряде цитируемых публикаций ([38 – 43, 45, 46, 54 – 57, 59, 69, 70, 77 – 79, 83 – 85], или 63 % общего их количества) сведения о содержании примесей в целевом продукте приведены не были.

Методы получения высшего карбида ванадия

Синтез из ванадия и углерода

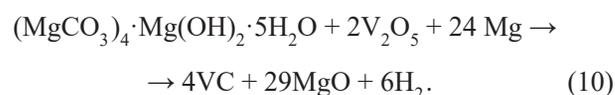
В работе [95] приводятся сведения о получении карбида ванадия при нагреве спрессованной шихты с молярным отношением C:V = 1,5 (углерод брался с избытком) в солнечной печи. Процесс осуществлялся в среде аргона или азота при атмосферном давлении. Образцы выдерживались при температуре 1600 °С в течение 30 мин. Рентгенофазовым анализом во всех полученных образцах установлено наличие только одной фазы – карбида VC. Сведения о дисперсности порошков не были приведены. В работе [45] в качестве углеродных реагентов использовались фуллерены (80 % (по массе) C60 + 20 % (по массе) C70 + следы высших фуллеренов) и графит. Шихты состояли из ванадия и углеродного материала в молярном отношении 1:1. Рентгенофазовым анализом было установлено, что карбиды ванадия не образуются даже после 10 ч механообработки. На дифрактограммах механоактивированных образцов, термообработанных после этого при температуре 973 К, присутствуют рефлексы карбидов V_2C и VC. Авторы считают, что в данном случае реакционная способность фуллеренов выше, чем у графита. Сведения о дисперсности порошков не были приведены.

Металлотермическое восстановление

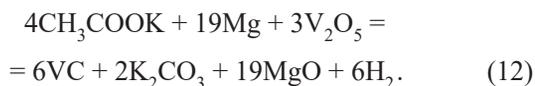
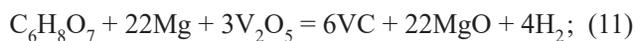
Суммарное уравнение реакции при магниетермическом процессе:



Синтез карбида ванадия путем длительной (24 – 48 ч) механоактивации с последующей термообработкой при 800 – 950 °С описан в статьях [79 – 91]. Реагенты во всех случаях были взяты по стехиометрии для реакции (9). Размер частиц целевого продукта 60 – 100 нм. В работе [90] использовался активный углерод (характеристики его приведены не были). Источником углерода может быть основной карбонат магния [92]. Суммарная реакция процесса:



Процесс выполнялся в заполненном аргоном автоклаве при 650 °С в течение 10 ч. Обогащенный продукт содержал только одну фазу – карбид VC. Средний размер частиц 60 нм, они частично агрегированы. В качестве источников углерода могут применяться лимонная кислота $C_6H_8O_7$ и ацетат калия CH_3COOK [93]. Суммарные реакции процессов:

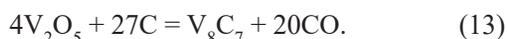


В обоих случаях обогащенные продукты содержали только одну фазу – карбид VC. Средний размер частиц составлял 50 – 80 нм. Частицы агрегированы. Источником углерода в данном методе может служить ацетон [94]. Синтез осуществлялся в автоклаве в среде аргона при нагреве до температуры 800 °С. Карбид ванадия с размером частиц 28 – 34 нм получен при термообработке в течение 16 ч. Для инициирования реакции магнетермического восстановления возможно осуществление частичного окисления магния при взаимодействии его с водой [54]. Авторы отметили, что вследствие выделения водорода давление в реакторе очень велико (49,15 МПа). Наночастицы карбида ванадия имели размеры ~300 нм. При получении карбида ванадия восстановителем может являться натрий [60, 95]. Источником углерода в работе [60] являлся политетрафторэтилен, ванадия – оксид V₂O₅. Компоненты шихты загружались в автоклав, который выдерживался при 600 °С в течение 12 ч. Обогащенный продукт содержал только одну фазу – карбид VC. Размеры частиц карбида находились на уровне 500 нм, содержание примесей ниже 1 % (по массе). Источниками ванадия и углерода могут служить хлориды ванадия VCl₄ и углерода CCl₄ [95]. Синтез проводился в автоклаве при температуре 600 °С в течение 12 ч. Удаление хлорида натрия проводилось последовательной обработкой продуктов реакции горячей водой и метанолом. В результате получен однофазный продукт – карбид ванадия со средним размером частиц 60 нм. В качестве восстановителя в данном методе может применяться кальций [96]. Карбид V₈C₇ получен при 15-ти часовой механоактивации с последующей термообработкой при 800 °С. Средний размер частиц составил 99 нм.

Карботермическое восстановление

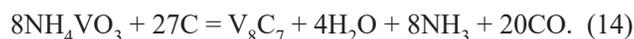
При синтезе карбида ванадия этим методом восстановителем и карбидизатором служили как твердые углеродные материалы [30, 69, 97 – 100], так и гетероатомные соединения [101 – 105], а также углеводороды [31, 32, 106].

В работе [30] реагентами были оксид ванадия V₂O₅ и активный углерод (активированный уголь) с удельной поверхностью 1150 м²/г и содержанием кислорода 9,2 % (по массе). Содержание углерода в шихте на 40 % превышало стехиометрическое для реакции

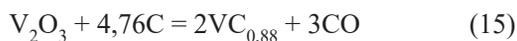


Эксперименты проводились путем нагрева механически перемешанной шихты в условиях вакуу-

ма (60 Па). Установлено, что восстановление оксида V₂O₅ до карбида V₈C₇ проходит через образование низших оксидов ванадия в соответствии с принципом последовательных превращений А.А. Байкова [69]: V₂O₅ → VO₂ → V₂O₃ → VO_{0,9}. Содержание аморфного активного угля в продуктах реакции даже после выдержки в течение 420 мин при 1563 К находилось на уровне ~35 % (по массе), что свидетельствует о неполном протекании реакции карбидообразования. В публикации [97] приведены сведения о получении карбида ванадия взаимодействием оксида V₂O₅ с углеродным материалом – сажей. Шихта готовилась смешиванием компонентов в барабане в течение 8 ч. При восстановлении в вакууме (10⁻³ мм рт. ст. ≈ 0,1 Па) резкие скачки давления наблюдались при температурах около 1200, 1400 и 1700 °С. Установлено, что при этих температурах образуются: монооксид VO, твердый раствор VC_x–VO и карбид VC_x соответственно. Оптимальные условия получения карбида ванадия состава VC_{0,88}: проведение процесса в среде восстановительного газа (водорода) при температуре 1900 °С в течение 60 мин. Содержание примесей находилось в пределах 1 % (по массе). В работе [98] реагентами служили метаванадат аммония NH₄VO₃ и ламповая сажа. Суммарная реакция процесса:



Термообработка осуществлялась в вакууме в течение 1 ч при различных температурах. Рентгенофазовым анализом установлено, что образование карбида ванадия V₈C₇ происходит через следующие последовательные превращения: NH₄VO₃ → V₂O₅ → VO₂ → V₅O₉ → V₄O₇ → V₂O₃ → VC_{1-x} → V₈C₇. Последняя стадия – образование карбида V₈C₇ (VC_{0,88}) происходило при температуре 1100 °С. Размер его частиц составил 20 – 50 нм. Сочетание механоактивации в вибрационной мельнице (амплитуда 10 мм и частота 25 Гц) с пропусканием через шихту электрических импульсов (напряжение источника 24 кВ и частота 14 кГц) позволяет существенно интенсифицировать синтез [99], хотя и явно усложняет аппаратуру. Процесс проводился с использованием порошка графита в среде аргона в течение сравнительно длительного времени (4 ч). Рентгенофазовым анализом установлено, что образование карбида ванадия происходило при температуре 1200 °С. Размер частиц его составлял 50 – 200 нм. В работе [69] шихта из порошков оксида ванадия V₂O₅, графита или синтетического пека нагревалась в газовой среде из аргона с добавлением 5 % H₂ (об.) при времени выдержки 2 ч. Рентгенофазовый анализ продуктов реакции показал, что при использовании в качестве восстановителя как графита, так и пека, реакция карбидообразования начинается при температуре 1300 °С. Однофазный продукт (карбид ванадия) образуется при 1500 °С. В публикации [100] приведены сведения о получении карбида ванадия по реакции



с использованием в качестве восстановителя и карбидизатора измельченного НВУ – материала с низким содержанием примесей (не более 1 % (по массе)) и высоким значением удельной поверхности (на уровне 150 м²/г) [74]. Шихту готовили из оксида ванадия V₂O₃ и измельченного НВУ по стехиометрии применительно к реакции (15). Термодинамическим анализом установлено, что при давлении СО 0,1 МПа температура начала восстановления для реакции (15) составляет 1460 К. На практике из-за вероятных кинетических затруднений для полного превращения реагентов в карбид ванадия могут потребоваться более высокие температуры. Термообработка шихт проводилась при разных температурах. При температурах 1500 и 1600 °С убыль массы составляла 41,6 и 42,0 % (по массе) соответственно. Расчетная убыль массы в предположении полного протекания реакции (15) с учетом содержания по 1 % (по массе) примесей в оксиде ванадия и НВУ составляет 40,15 % (по массе). Некоторое превышение величины экспериментальной убыли массы над расчетной связано, вероятно, с наличием примеси оксида ванадия (V) в реагенте – оксиде ванадия (III). Полученные результаты являются несомненным доказательством полноты прохождения реакции карбидообразования. По данным рентгенофазового анализа в этих образцах содержится только одна фаза – VC_{0,88}. Таким образом, оптимальные температуры данного процесса находятся в диапазоне 1500 – 1600 °С. Увеличение температуры приводило к получению спекшегося материала. Содержание примесей в пересчете на элементы (Al, Ni, S, Si, Ca, Fe, Nb, Ti, Cr) не превышает 2,0 % (по массе). Средний размер частиц карбида, синтезированного при температуре 1600 °С, определенный «геометрическим» методом моментов [75], составил 9,2 мкм. На основании экспериментальных и имеющихся в литературе данных [62], можно предложить возможный механизм карботермического восстановления оксида ванадия (III). Он аналогичен процессу получения карбида титана. При температуре 1800 К (примерно соответствует оптимальным температурам синтеза карбида ванадия) давление паров над оксидом V₂O₃ равно приблизительно 0,01 Па, пары состоят из оксидов VO и VO₂ [76]. Давление пара над углеродом при такой же температуре на несколько порядков ниже ($\approx 4 \cdot 10^{-7}$ Па) [35]. Таким образом, как и при синтезе карбида титана, процесс с большой долей вероятности происходит путем переноса паров оксидов ванадия на поверхность частиц твердого углерода с последующим химическим взаимодействием. Вполне возможно и образование карбида ванадия в местах контакта твердых реагентов.

В работе [101] источником углерода служила винная кислота C₄H₆O₆, а ванадия – оксид V₂O₅. Термообработка производилась в аргоне в течение 1 ч. При температуре 800 °С в образце появлялась фаза окси-

да V₂O₃ – свидетельство начала восстановительного процесса. При 900 °С появлялась оксикарбидная фаза. При температуре 1200 °С в образце находилась одна фаза – карбид V₈C₇ (VC_{0,88}). Частицы имели размер несколько десятков нанометров, они были агрегированы. Содержание примесей в синтезированном при температуре 1500 °С карбиде следующее, % (по массе): C_{своё} – до 2,0; N – 0,3; O – 0,9. В серии статей [102 – 104] сообщается об использовании при реакции с оксидом V₂O₅ гетероатомных азотсодержащих соединений – меламина C₃N₃(NH₂)₃ [102], цианамиды CN₂H₂ [103] и дициандиамида C₂N₄H₄ [104]. Компоненты в молярных отношениях C₃N₃(NH₂)₃:V₂O₅ = 8:1, CN₂H₂:V₂O₅ = 10:1 и C₂N₄H₄:V₂O₅ = 8:1 (углеродсодержащие реагенты брались в большом избытке) смешивались и прессовались в таблетки. Таблетки помещались в кварцевую ампулу, в которой создавался вакуум 10⁻⁶ – 10⁻⁵ Па. Термообработка образцов проводилась в течение получаса при температурах 1150 – 1200 °С. Полученные материалы во всех случаях состояли из наночастиц карбида ванадия размером 5 – 8 нм в матрице из аморфного углерода, образовавшегося при разложении избытка углеродсодержащих реагентов. Авторы статьи [103] предупреждают о токсичности цианамидов. В работе [105] сообщается о получении нанопорошка карбида ванадия из его оксикалата VO₂O₄ и сахарозы. Предполагается, что при нагреве сахароза обезвоживается, а ее углерод взаимодействует с продуктами разложения оксикалата (оксидами VO₂ и V₂O₃) с образованием карбида V₈C₇. Оптимальные условия процесса – выдержка в течение 30 мин в вакууме (давление не указано) при температуре 950 °С. Размер частиц карбида ванадия ~40 нм. В публикации [106] сообщается о получении карбида ванадия из *n*-додекана C₁₂H₂₆ и метаванадата аммония. По данным рентгенофазового анализа, однофазный продукт – карбид ванадия был получен при температуре 1200 °С и времени выдержки 1 ч. Средний размер частиц полученного материала составил 22,3 нм. В работах [31, 32] сообщается об использовании в качестве восстановителя метана в составе метано-водородной смеси. Источником ванадия служил оксид V₂O₅ [31] или метаванадат аммония [3]. Процессы осуществлялись при 1100 °С [31] или 980 °С [32]. Полученные продукты были многофазными (V₄C₃ + V₈C₇ + V₂O₃ [31] или V₈C₇ + V₂O₃ [32]).

Осаждение из парогазовой фазы

Ультрадисперсный порошок карбида (точнее карбонитрида) ванадия был получен при карботермическом восстановлении оксида ванадия V₂O₃ пропанбутаном в азото-водородном плазменном потоке [87]. Начальная температура плазменного потока составляла 5600 К, температура закалки – 2800 – 3000 К. Содержание основного вещества в полученном продукте состава VC_{0,85}N_{0,05} было сравнительно невелико

(91,65 – 93,21 % (по массе)). Средний размер частиц сферической формы составлял 48 нм. В работе [107] исследован процесс восстановления оксида ванадия V_2O_5 метаном или пропаном в азото-водородном плазменном потоке. Полученные продукты представляли собой нанопорошки с размером частиц менее 50 нм и величиной удельной поверхности 19 – 51 м²/г. По данным рентгенофазового анализа полученные материалы содержали следующие фазы: VC, VCO, V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 . Кроме того, в них находился свободный углерод.

В большинстве цитируемых публикаций ([30 – 32, 45, 54, 71, 88 – 91, 98, 99, 102 – 107], или 79 % общего их количества) не было данных о содержании примесей в целевом продукте.

Выводы

Приведены сведения о тугоплавких бескислородных металлоподобных соединениях: карбидах титана и ванадия. Рассмотрены их свойства и области применения. Карбиды титана и ванадия характеризуются высокими значениями тепло- и электропроводности, значительной твердостью, химической инертностью. По этим причинам они нашли применение в ряде обла-

стей техники (абразивы, износостойкая керамика, компоненты наплавочных материалов). Также карбид титана применяется в безвольфрамовых твердых сплавах и в карбидосталях. Карбид ванадия перспективен для использования в качестве ингибирующей добавки при изготовлении твердых сплавов. Возможно его применение как катализатора в органическом синтезе. Описаны и проанализированы методы получения этих соединений, указаны особенности этих методов. Большинство публикаций по синтезу карбидов титана и ванадия относятся к получению их из простых веществ, карботермическим, металлотермическим процессам. Сведения о получении этих соединений осаждением из парогазовой фазы немногочисленны. Выявлено, что в большинстве цитируемых публикаций по методам получения сведения о чистоте продуктов реакции не приводятся (авторы судили о завершенности процессов карбидообразования только на основании рентгенофазового анализа). Возможный механизм процессов образования этих соединений заключается в переносе паров оксидов на поверхность частиц углеродного материала с последующим химическим взаимодействием. Возможно также образование карбидов при непосредственном контакте твердых реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Т. 1 / Под ред. Н.П. Лякишева. Москва: Машиностроение, 1996. 992 с.
2. Виницкий И.М. Зависимость свойств монокарбидов переходных металлов IV–V групп от содержания углерода // Порошковая металлургия. 1972. № 6. С. 76–82.
3. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. Москва: Металлургия, 1986. 928 с.
4. Косолапова Т.Я. Карбиды. Москва: Металлургия, 1968. 300 с.
5. Доронькин Е.Д. Безвольфрамовые твердые сплавы // Цветные металлы. 1983. № 7. С. 45–46.
6. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. Москва: Металлургия, 1987. 216 с.
7. Кульков С.Н., Гньюсов С.Ф. Карбидостали на основе карбидов титана и вольфрама. Томск: Издательство НТЛ, 2006. 240 с.
8. Свистун Л.И. Карбидостали конструкционного назначения: изготовление, свойства, применение (Обзор) // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. № 3. С. 41–50.
9. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. Москва: Металлургия, 1973. 400 с.
10. Анциферов В.Н., Шмаков А.М., Иванова М.В., Попов В.В. Плакирование порошков карбида титана слоем Ni–Fe–P и свойства плазменных покрытий из них. II. Свойства плазменных покрытий из плакированных карбидотитановых порошков // Порошковая металлургия. 1993. № 4. С. 49–52.
11. Fouvry S., Wendler B., Liskiewicz T., Dudek M., Kolodziejczyk L. Fretting wear analysis of TiC/VC multilayered hard coatings: Experiments and modeling approaches // Wear. 2004. Vol. 257. No. 7–8. P. 641–653. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.02.009>
12. Ткаченко Ю.Г., Юрченко Д.З., Бритун В.Ф., Исаева Л.П., Варченко В.Т. Структура и свойства износостойких электроискро-
1. *State Diagrams of Binary Metal Systems. Reference book. Vol. 1.* Lyakishev N.P. ed. Moscow: Mashinostroenie, 1996, 992 p. (In Russ.).
2. Vinitskii I.M. Dependence of properties of monocarbides of IV-V groups transition metals on carbon content. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1972, no. 6, pp. 76–82. (In Russ.).
3. *Properties, Production and Application of Refractory Compounds. Reference book.* Kosolapova T.Ya. ed. Moscow: Metallurgiya, 1986, 928 p. (In Russ.).
4. Kosolapova T.Ya. *Carbides*. Moscow: Metallurgiya, 1968, 300 p. (In Russ.).
5. Doron'kin E.D. Tungsten-free hard alloys. *Tsvetnyye metally*. 1983, no. 7, pp. 45–46. (In Russ.).
6. Kiparisov S.S., Levinskii Yu.V., Petrov A.P. *Titanium Carbide: Production, Properties, Application*. Moscow: Metallurgiya, 1987, 216 p. (In Russ.).
7. Kul'kov S.N., Gnyusov S.F. *Carbide Steels based on Titanium and Tungsten Carbides*. Tomsk: Izdatelstvo NTL, 2006, 240 p. (In Russ.).
8. Svistun L.I. Constructional carbide steels: A review of their fabrication, properties, and application. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2009, vol. 51, no. 2, pp. 188–196. <https://doi.org/10.3103/S1067821210020215>
9. Samsonov G.V., Epik A.P. *Refractory Coatings*. Moscow: Metallurgiya, 1973, 400 p. (In Russ.).
10. Antsiferov V.N., Shmakov A.M., Ivanova M.V., Popov V.V. Cladding of titanium carbide powders with a layer of Ni–Fe–P and properties of plasma coatings from them. II. Properties of plasma coatings from clad titanium carbide powders. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1993, no. 4, pp. 49–52. (In Russ.).
11. Fouvry S., Wendler B., Liskiewicz T., Dudek M., Kolodziejczyk L. Fretting wear analysis of TiC/VC multilayered hard coatings: Experiments and modeling approaches. *Wear*. 2004, vol. 257, no. 7–8, pp. 641–653. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.02.009>
12. Tkachenko Yu.G., Yurchenko D.Z., Britun V.F., Isaeva L.P., Varchenko V.T. Structure and properties of wear-resistant electrospark

- вых покрытий при использовании в качестве анода карбидо-титановых твердых сплавов // Порошковая металлургия. 2013. № 5/6. С. 86–96.
13. Isalgue A., Fernandez J., Cinca N., Villa M., Guilemany J.M. Mechanical and nanoindentation behavior of TiC–TiNi thermal spray coating // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 577. P. 5277–5281. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.033>
 14. Gnyusov S.F., Tarasov S.Yu. The microstructural aspects of abrasive wear resistance in composite electron beam clad coatings // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 293. P. 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.161>
 15. Адамовский А.А. Карбиды переходных металлов в процессах абразивной обработки // Порошковая металлургия. 2007. № 11/12. С. 96–111.
 16. Мержанов А.Г., Карюк Г.Г., Боровинская И.П., Шаривкер С.Ю., Мошковский Е.И., Прокудина В.К., Дядько Е.Г. Карбид титана, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза – высокоэффективный абразивный материал // Порошковая металлургия. 1981. № 10. С. 50–55.
 17. Zou B., Huang C., Song J., Liu Z., Liu L., Zhao Y. Mechanical properties and microstructure of TiB₂–TiC composite ceramic tool material // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 35. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.011>
 18. Zou B., Ji W., Huang C., Wang J., Li S., Xu K. Effects of super-fine refractory carbide additives on microstructure and mechanical properties of TiB₂–TiC + Al₂O₃ composite ceramic cutting tool materials // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 585. P. 192–202. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.119>
 19. Харламов А.И., Кириллова Н.В. Каталитические свойства порошков тугоплавких соединений переходных элементов. Карбиды и нитриды // Порошковая металлургия. 1983. № 2. С. 55–67.
 20. Rodriguez J.A., Evans J., Feria L., Vidal A.B., Liu P., Nakamura K., Illas F. CO₂ hydrogenation on Au/TiC, Cu/TiC and Ni/TiC catalysts: Production of CO, methanol and methane // *Journal of Catalysis*. 2013. Vol. 307. P. 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.023>
 21. 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. No. 3. P. 611–614. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.09.014>
 22. Quanlin 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. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.067>
 23. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 272 с.
 24. Soleimanpour A.M., Abachi P., Simchi A. Microstructure and mechanical properties of WC–10Co cemented carbide containing VC or (Ta, Nb)C and fracture toughness evaluation using different models // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 31. P. 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.10.004>
 25. Lin G.G., Kny E., Yuan G., Djuricic B. Microstructure and properties of ultrafine WC–0.6VC–10Co hardmetals densified by pressure-assisted critical liquid phase sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 383. No. 1–2. P. 98–102. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.070>
 26. Wang H., Fang Z.Z., Sohn H.Y. Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC–Co powder // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2008. Vol. 26. No. 3. P. 232–241. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2007.04.006>
 27. Xiao D.-h., He Y.-h., Luo W.-h., Song M. Effect of VC and NbC additions on microstructure and properties of ultrafine WC–10Co cemented carbides // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009. Vol. 19. No. 6. P. 1520–1525. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60063-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60063-7)
 28. Bonache V., Salvador M.D., Fernández A., Borrell A. Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination coatings when using titanium carbide hard alloys as anode. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2013, no. 5/6, pp. 86–96. (In Russ.).
 13. Isalgue A., Fernandez J., Cinca N., Villa M., Guilemany J.M. Mechanical and nanoindentation behavior of TiC–TiNi thermal spray coating. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, vol. 577, pp. 5277–5281. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.033>
 14. Gnyusov S.F., Tarasov S.Yu. The microstructural aspects of abrasive wear resistance in composite electron beam clad coatings. *Applied Surface Science*. 2014, vol. 293, pp. 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.161>
 15. Adamovskii A.A. Transition metal carbides in abrasive processing. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2007, no. 11/12, pp. 96–111. (In Russ.).
 16. Merzhanov A.G., Karyuk G.G., Borovinskaya I.P., Sharivker S.Yu., Moshkovskii E.I., Prokudina V.K., Dyad'ko E.G. Titanium carbide obtained by self-propagating high-temperature synthesis as highly efficient abrasive material. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1981, no. 10, pp. 50–55. (In Russ.).
 17. Zou B., Huang C., Song J., Liu Z., Liu L., Zhao Y. Mechanical properties and microstructure of TiB₂–TiC composite ceramic tool material. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012, vol. 35, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.011>
 18. Zou B., Ji W., Huang C., Wang J., Li S., Xu K. Effects of super-fine refractory carbide additives on microstructure and mechanical properties of TiB₂–TiC + Al₂O₃ composite ceramic cutting tool materials. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 585, pp. 192–202. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.119>
 19. Kharlamov A.I., Kirillova N.V. Catalytic properties of powders of transition elements refractory compounds. Carbides and nitrides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1983, no. 2, pp. 55–67. (In Russ.).
 20. Rodriguez J.A., Evans J., Feria L., Vidal A.B., Liu P., Nakamura K., Illas F. CO₂ hydrogenation on Au/TiC, Cu/TiC and Ni/TiC catalysts: Production of CO, methanol and methane. *Journal of Catalysis*. 2013, vol. 307, pp. 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.023>
 21. 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, no. 3, pp. 611–614. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.09.014>
 22. Quanlin 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, pp. 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.067>
 23. Kurlov A.S., Gusev A.I. *Physics and Chemistry of Tungsten Carbides*. Moscow: FIZMATLIT, 2013, 272 p. (In Russ.).
 24. Soleimanpour A.M., Abachi P., Simchi A. Microstructure and mechanical properties of WC–10Co cemented carbide containing VC or (Ta, Nb)C and fracture toughness evaluation using different models. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012, vol. 31, pp. 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.10.004>
 25. Lin G.G., Kny E., Yuan G., Djuricic B. Microstructure and properties of ultrafine WC–0.6VC–10Co hardmetals densified by pressure-assisted critical liquid phase sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004, vol. 383, no. 1–2, pp. 98–102. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.070>
 26. Wang H., Fang Z.Z., Sohn H.Y. Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC–Co powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2008, vol. 26, no. 3, pp. 232–241. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2007.04.006>
 27. Xiao D.-h., He Y.-h., Luo W.-h., Song M. Effect of VC and NbC additions on microstructure and properties of ultrafine WC–10Co cemented carbides. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009, vol. 19, no. 6, pp. 1520–1525. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60063-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60063-7)
 28. Bonache V., Salvador M.D., Fernández A., Borrell A. Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination

- of VC/Cr₃C₂ addition and consolidation by SPS and HIP technologies // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. Vol. 29. No. 2. P. 202–208.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.10.007>
29. Bonache V., Salvador M.D., Rocha V.G., Borrell A. Microstructural control of ultrafine and nanocrystalline WC–12Co–VC/Cr₃C₂ mixture by spark plasma sintering // *Ceramics International*. 2011. Vol. 37. No. 3. P. 1139–1142.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.026>
 30. Sun L., Tian'en Y., Jia C., Hiong J. VC, Cr₃C₂ doped ultrafine WC–Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. Vol. 29. No. 2. P. 147–152.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.09.004>
 31. Mahmoodan M., Aliakbarzadeh H., Gholamipour R. Sintering of WC–10 % Co nanopowders containing TaC and VC grain growth inhibitors // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011. Vol. 21. No. 5. P. 1080–1084.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60825-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60825-X)
 32. Zhao Z. Microwave-assisted synthesis of vanadium and chromium carbides nanocomposite and its effect on properties of WC–8Co cemented carbides // *Scripta Materialia*. 2016. Vol. 120. P. 103–106.
<https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2016.04.024>
 33. Chen H., Yang Q., Wang J., Yang H., Chen L., Ruan J., Huang Q. Effects of VC/Cr₃C₂ on WC grain morphologies and mechanical properties of WC–6 wt. % Co cemented carbides // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 714. P. 245–250.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.187>
 34. 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. No. 1–2. P. 60–67.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.08.003>
 35. Li Y., Zheng D., Li X., Qu S., Yang C. Cr₃C₂ and VC doped WC–Si₃N₄ composites prepared by spark plasma sintering // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 41. P. 540–546. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.07.004>
 36. Zhan B., Liu N., Jin Z.-B., Li Q.-L., Shi J.-G. Effect of VC/Cr₃C₂ on microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012. Vol. 22. No. 5. P. 1096–1105.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61289-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61289-2)
 37. 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. No. 1. P. 33–44. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1694>
 38. Choi J.-G. Ammonia decomposition over vanadium carbide catalysts // *Journal of Catalysis*. 1999. Vol. 182. No. 1. P. 104–116.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2346>
 39. Rodríguez P., Brito J.L., Albornoz A., Labadí M., Pfaff C., Marrero S., Moronta D., Betancourt P. Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for hydrotreating // *Catalysis Communications*. 2004. Vol. 5. No. 2. P. 79–82.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2003.11.011>
 40. Гурин В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений и перспективы их применения для создания новых материалов // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. 1979. Т. 24. № 3. С. 212–222.
 41. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в химии и технологии тугоплавких соединений // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. 1979. Т. 24. № 3. С. 223–227.
 42. Свойства элементов. Часть I. Физические свойства: Справочное издание / Под ред. Г.В. Самсонова. Москва: Металлургия, 1976. 600 с.
 43. Самсонов Г.В., Перминов В.П. Магнетермия. Москва: Металлургия, 1971. 176 с.
 - of VC/Cr₃C₂ addition and consolidation by SPS and HIP technologies. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, vol. 29, no. 2, pp. 202–208.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.10.007>
 29. Bonache V., Salvador M.D., Rocha V.G., Borrell A. Microstructural control of ultrafine and nanocrystalline WC–12Co–VC/Cr₃C₂ mixture by spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2011, vol. 37, no. 3, pp. 1139–1142.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.026>
 30. Sun L., Tian'en Y., Jia C., Hiong J. VC, Cr₃C₂ doped ultrafine WC–Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, vol. 29, no. 2, pp. 147–152.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.09.004>
 31. Mahmoodan M., Aliakbarzadeh H., Gholamipour R. Sintering of WC–10 %Co nanopowders containing TaC and VC grain growth inhibitors. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011, vol. 21, no. 5, pp. 1080–1084.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60825-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60825-X)
 32. Zhao Z. Microwave-assisted synthesis of vanadium and chromium carbides nanocomposite and its effect on properties of WC–8Co cemented carbides. *Scripta Materialia*. 2016, vol. 120, pp. 103–106.
<https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2016.04.024>
 33. Chen H., Yang Q., Wang J., Yang H., Chen L., Ruan J., Huang Q. Effects of VC/Cr₃C₂ on WC grain morphologies and mechanical properties of WC–6 wt. % Co cemented carbides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, vol. 714, pp. 245–250.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.187>
 34. 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, no. 1–2, pp. 60–67.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.08.003>
 35. Li Y., Zheng D., Li X., Qu S., Yang C. Cr₃C₂ and VC doped WC–Si₃N₄ composites prepared by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013, vol. 41, pp. 540–546. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.07.004>
 36. Zhan B., Liu N., Jin Z.-B., Li Q.-L., Shi J.-G. Effect of VC/Cr₃C₂ on microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012, vol. 22, no. 5, pp. 1096–1105.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61289-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61289-2)
 37. 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, no. 1, pp. 33–44. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1694>
 38. Choi J.-G. Ammonia decomposition over vanadium carbide catalysts. *Journal of Catalysis*. 1999, vol. 182, no. 1, pp. 104–116.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2346>
 39. Rodríguez P., Brito J.L., Albornoz A., Labadí M., Pfaff C., Marrero S., Moronta D., Betancourt P. Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for hydrotreating. *Catalysis Communications*. 2004, vol. 5, no. 2, pp. 79–82.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2003.11.011>
 40. Gurin V.N. Methods for the synthesis of refractory compounds and prospects for their application to create new materials. *Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva*. 1979, vol. 24, no. 3, pp. 212–222. (In Russ.).
 41. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Self-propagating high-temperature synthesis in the chemistry and technology of refractory compounds. *Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva*. 1979, vol. 24, no. 3, pp. 223–227. (In Russ.).
 42. *Properties of the Elements: Part 1. Physical Properties. Reference Book*. Samsonov G.V. ed. Moscow: Metallurgiya, 1976, 600 p. (In Russ.).
 43. Samsonov G.V., Perminov V.P. *Magnesiothermy*. Moscow: Metallurgiya, 1971, 176 p. (In Russ.).

44. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. Москва: Металлургия, 1968. 384 с.
45. Шкиро В.М., Боровинская И.П. Исследование закономерностей горения смесей титана с углеродом // В сборнике: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. С. 253–258.
46. Прокудина В.К., Ратников В.И., Маслов В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Дубовицкий Ф.И. Технология карбидов титана // В сборнике: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. С. 136–141.
47. Шкиро В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Исследование реакционных свойств различных видов углерода при синтезе карбида титана методом СВС // Порошковая металлургия. 1979. № 10. С. 6–9.
48. Шкиро В.М., Прокудина В.К., Боровинская И.П. Влияние окисленности порошков титана на синтез карбида титана методом СВС // Порошковая металлургия. 1981. № 12. С. 49–54.
49. Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W. Self-propagating high-temperature synthesis of nano-sized titanium carbide powder // Journal of Materials Research. 2002. Vol. 17. No. 11. P. 2859–2864. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0415>
50. Yang Y.F., Mu D.K. Rapid dehydrogenation of TiH₂ and its effect on formation mechanism of TiC during self-propagation high-temperature synthesis from TiH₂-C system // Powder Technology. 2013. Vol. 249. P. 208–211. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.020>
51. Попович А.А., Рева В.П., Василенко В.Н., Попович Т.А., Белоус О.А. Механохимический метод получения порошков тугоплавких соединений (обзор) // Порошковая металлургия. 1993. № 2. С. 37–43.
52. 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. <https://doi.org/10.1023/A:1014383909485>
53. Rahaei M.B., Yazdani rad R., Kazemzadeh A., Ebadzadeh T. Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders // Powder Technology. 2012. Vol. 217. P. 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.050>
54. Онищенко Д.В., Рева В.П. Специфика механохимического синтеза карбида титана с применением различных углеродных агентов // Порошковая металлургия. 2013. № 3/4. С. 63–74. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.10.003>
55. Abderrazak H., Schoenstein S., Abdellaoui M., Jouini N. Spark plasma sintering consolidation of nanostructured TiC prepared by mechanical alloying // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2011. Vol. 29. No. 2. P. 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.10.003>
56. Lyakhov N., Grigoreva T., Čepelák V., Tolochko B., Ancharov A., Vosmerikov S., Devyatkina E., Udaloва T., Petrova S. Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides // Journal of Materials Science. 2018. Vol. 53. P. 13584–13591. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2450-x>
57. Боровинская И.П., Игнат'ева Т.И., Вершинников В.И., Милосердова О.М., Семенова В.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ультра- и нанодисперсных порошков WC и TiC // Порошковая металлургия. 2008. № 9/10. С. 3–12.
58. 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. Vol. 153. P. 96–99. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.10.025>
59. Won H.I., Nersisyan H., Won C.W., Lee H.H. Simple synthesis of nano-sized refractory metal carbides by combustion process // Journal of Materials Science. 2011. Vol. 46. No. 1–3. P. 6000–6006. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5562-0>
60. Ebrahimi-Kahrizsangi R., Alimardani M., Torabi O. Investigation on mechanochemical behavior of the TiO₂-Mg-C system reactive mixtures in the synthesis of titanium carbide // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2015. Vol. 52. P. 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.05.008>
44. Kiffer R., Benezovsky F. *Hartmetalle*. Vienna: Springer-Verlag, 1965. (In Germ.) (Russ ed.: Kiffer R., Benezovsky F. *Tverdye materialy*. Moscow: Metallurgiya, 1968, 384 p. (In Russ.))
45. Shkiro V.M., Borovinskaya I.P. Investigation of regularities of titanium-carbon mixtures combustion. In: *Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*. Chernogolovka: OIKhF AN USSR, 1975, pp. 253–258. (In Russ.)
46. Prokudina V.K., Ratnikov V.I., Maslov V.M., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Dubovitskii F.I. Technology of titanium carbides. In: *Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*. Chernogolovka: OIKhF AN USSR, 1975, pp. 136–141. (In Russ.)
47. Shkiro V.M., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Study of the reaction properties of various types of carbon in synthesis of titanium carbide by SHS. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1979, no. 10, pp. 6–9. (In Russ.)
48. Shkiro V.M., Prokudina V.K., Borovinskaya I.P. Effect of oxidation of titanium powders on synthesis of titanium carbide by SHS. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1981, no. 12, pp. 49–54. (In Russ.)
49. Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W. Self-propagating high-temperature synthesis of nano-sized titanium carbide powder. *Journal of Materials Research*. 2002, vol. 17, no. 11, pp. 2859–2864. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0415>
50. Yang Y.F., Mu D.K. Rapid dehydrogenation of TiH₂ and its effect on formation mechanism of TiC during self-propagation high-temperature synthesis from TiH₂-C system. *Powder Technology*. 2013, vol. 249, pp. 208–211. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.020>
51. Popovich A.A., Reva V.P., Vasilenko V.N., Popovich T.A., Belous O.A. Mechanochemical method for obtaining powders of refractory compounds (Review). *Poroshkovaya metallurgiya*. 1993, no. 2, pp. 37–43. (In Russ.)
52. 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. <https://doi.org/10.1023/A:1014383909485>
53. Rahaei M.B., Yazdani rad R., Kazemzadeh A., Ebadzadeh T. Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders. *Powder Technology*. 2012, vol. 217, pp. 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.050>
54. Onishchenko D.V., Reva V.P. Specificity of mechanochemical synthesis of titanium carbide using various carbon agents. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2013, no. 3/4, pp. 63–74. (In Russ.)
55. Abderrazak H., Schoenstein S., Abdellaoui M., Jouini N. Spark plasma sintering consolidation of nanostructured TiC prepared by mechanical alloying. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, vol. 29, no. 2, pp. 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.10.003>
56. Lyakhov N., Grigoreva T., Čepelák V., Tolochko B., Ancharov A., Vosmerikov S., Devyatkina E., Udaloва T., Petrova S. Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides. *Journal of Materials Science*. 2018, vol. 53, pp. 13584–13591. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2450-x>
57. Borovinskaya I.P., Ignat'eva T.I., Vershinnikov V.I., Miloserdova O.M., Semenova V.N. Self-propagating high-temperature synthesis of ultra- and nanodispersed WC and TiC powders. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2008, no. 9/10, pp. 3–12. (In Russ.)
58. 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, vol. 153, no. 1–3, pp. 96–99. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.10.025>
59. Won H.I., Nersisyan H., Won C.W., Lee H.H. Simple synthesis of nano-sized refractory metal carbides by combustion process. *Journal of Materials Science*. 2011, vol. 46, pp. 6000–6006. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5562-0>
60. Ebrahimi-Kahrizsangi R., Alimardani M., Torabi O. Investigation on mechanochemical behavior of the TiO₂-Mg-C system reactive mixtures in the synthesis of titanium carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015, vol. 52, pp. 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.05.008>

61. Zhou L., Yang L., Shao L., Chen B., Meng F., Qian Y., Hu L. General fabrication of boride, carbide and nitride nanocrystals via a metal-hydrolysis-assisted process // *Inorganic Chemistry*. 2017. Vol. 56. No. 5. P. 2440–2447.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02501>
62. Wang L., Li Q., Zhu Y., Qian Y. Magnesium-assisted formation of metal carbides and nitrides from metal oxides // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 31. P. 288–292. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2011.10.009>
63. Александровский С.В., Сизяков В.М., Гейликман М.Б., Гайдамако И.М. Некоторые особенности получения карбидизированного титана при магнийтермическом восстановлении тетрахлоридов титана и углерода // *Журнал прикладной химии*. 1998. Т. 71. Вып. 11. С. 1772–1775.
64. Dyjak S., Norek M., Polanski M., Cudzilo S., Bystrzycki J. A simple method of synthesis and surface purification of titanium carbide powder // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 38. P. 87–91.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2013.01.004>
65. Kudaka K., Iizumi K., Iizumi H., Sasaki T. Synthesis of titanium carbide and titanium diboride by mechanochemical displacement // *Journal of Materials Science Letters*. 2001. Vol. 20. P. 1619–1622.
<https://doi.org/10.1023/A:1017906012176>
66. Алымов М.И., Шустов В.С., Касимцев А.В., Жигунов В.В., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А. Синтез нанопорошков карбида титана и изготовление пористых материалов на их основе // *Российские нанотехнологии*. 2011. Т. 6. № 1–2. С. 122–127.
<https://doi.org/10.1134/S1995078011030025>
67. 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. No. 1. P. 1–4.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.08.008>
68. Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия. Современный курс. Москва: Юрайт, 2012. 1338 с.
69. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев С.Б. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. Москва: Металлургия, 1976. 360 с.
70. 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.
<https://doi.org/10.1070/RC1988v057n09ABEH003392>
71. Физико-химические свойства окислов: Справочное издание / Под ред. Г.В. Самсонова. Москва: Металлургия, 1978. 472 с.
72. Любимов В.Д., Тимошук Т.А., Калачева М.В. О механизме формирования карбида титана в процессе карботермического восстановления диоксида титана // *Металлы*. 1992. № 3. С. 16–21.
73. 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. No. 1. P. 61–72.
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00018-4](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00018-4)
74. 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. No. 2–3. P. 137–145.
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00013-5](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00013-5)
75. Моисеев Г.К., Попов С.К., Овчинников Л.А., Ватолин Н.А. Образование карбидов титана и циркония при взаимодействии их оксидов с углеродом в низкотемпературной плазме // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1982. Т. 18. № 9. С. 1521–1524.
76. 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.
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3249-6>
77. Kasimthumaniyan S., Singh S.K., Jayasankar K., Mohanta K., Mandal A. An alternate approach to synthesize TiC powder through
61. Zhou L., Yang L., Shao L., Chen B., Meng F., Qian Y., Hu L. General fabrication of boride, carbide and nitride nanocrystals via a metal-hydrolysis-assisted process. *Inorganic Chemistry*. 2017, vol. 56, no. 5, pp. 2440–2447.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02501>
62. Wang L., Li Q., Zhu Y., Qian Y. Magnesium-assisted formation of metal carbides and nitrides from metal oxides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012, vol. 31, pp. 288–292. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2011.10.009>
63. Aleksandrovskii S.V., Sizyakov V.M., Geilikman M.B., Gaidamako I.M. Some characteristics of the production of carbidized titanium by thermal reduction of titanium and carbon chlorides with magnesium. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 1998, vol. 71, no. 11, pp. 1881–1884.
64. Dyjak S., Norek M., Polanski M., Cudzilo S., Bystrzycki J. A simple method of synthesis and surface purification of titanium carbide powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013, vol. 38, pp. 87–91.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2013.01.004>
65. Kudaka K., Iizumi K., Iizumi H., Sasaki T. Synthesis of titanium carbide and titanium diboride by mechanochemical displacement. *Journal of Materials Science Letters*. 2001, vol. 20, pp. 1619–1622.
<https://doi.org/10.1023/A:1017906012176>
66. Alymov M.I., Shustov V.S., Kasimtsev A.V., Zhigunov V.V., Ankudinov A.B., Zelenskii V.A. Specific features of the densification of hydroxyapatite nanopowders upon pressing. *Nanotechnologies in Russia*. 2011, vol. 6, no. 5, pp. 353–356.
<https://doi.org/10.1134/S1995078011030025>
67. 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, no. 1, pp. 1–4.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.08.008>
68. Rosin I.V., Tomina L.D. *General and Inorganic Chemistry. Modern Course*. Moscow: Yurait, 2012, 1338 p. (In Russ.).
69. Elyutin V.P., Pavlov Yu.A., Polyakov V.P., Sheboldaev S.B. *Interaction of Metal Oxides with Carbon*. Moscow: Metallurgiya, 1976, 360 p. (In Russ.).
70. 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.
<https://doi.org/10.1070/RC1988v057n09ABEH003392>
71. *Physicochemical Properties of Oxides. Reference book*. Samsonov G.V. ed. Moscow: Metallurgiya, 1978, 472 p. (In Russ.).
72. Lyubimov V.D., Timoshchuk T.A., Kalacheva M.V. On mechanism of titanium carbide formation during carbothermal reduction of titanium dioxide. *Metally*. 1992, no. 3, pp. 16–21. (In Russ.).
73. 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, no. 1, pp. 61–72.
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00018-4](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00018-4)
74. 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, no. 2–3, pp. 137–145.
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00013-5](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00013-5)
75. Moiseev G.K., Popov S.K., Ovchinnikov L.A., Vatolin N.A. Formation of titanium and zirconium carbides during the interaction of their oxides with carbon in low-temperature plasma. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1982, vol. 18, no. 9, pp. 1521–1524. (In Russ.).
76. 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.
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3249-6>
77. Kasimthumaniyan S., Singh S.K., Jayasankar K., Mohanta K., Mandal A. An alternate approach to synthesize TiC powder through

- thermal plasma processing of titania rich slag // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. No. 16. P. 18004–18011. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.169>
78. Chen B., Yang L., Heng H., Chen J., Zhang L., Xu L., Qian Y., Yang J. Additive-assisted synthesis of boride, carbide and nitride micro/nanocrystals // *Journal of Solid State Chemistry*. 2012. Vol. 194. P. 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.032>
 79. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Антонова Е.В., Шинкарев В.В., Максимовский Е.А., Ухина А.В., Соловьев Е.А., Крутская Т.М., Разумаков А.А., Головин Д.Д., Нецкина О.В. Синтез высокодисперсного порошка карбида титана с использованием нановолокнистого углерода // *Перспективные материалы*. 2014. № 2. С. 1–6.
 80. Крутский Ю.Л., Ложкина Е.А., Максимовский Е.А., Балаганский И.А., Попов М.В., Нецкина О.В., Тюрин А.Г., Квашина Т.С. Применение нановолокнистого углерода для получения высокодисперсного карбида титана // *Научный вестник НГТУ*. 2017. Т. 69. № 4. С. 179–191.
 81. 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. No. 8. P. 1239–1246. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00320-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0)
 82. Blott S.J., Pye K. Gradstat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments // *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001. Vol. 26. No. 11. P. 1237–1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>
 83. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. Москва: ЛКИ, 2008. 480 с.
 84. Preiss H., Berger L.-M., Schultze D. Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors // *Journal of the European Ceramic Society*. 1999. Vol. 19. No. 2. P. 195–206. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00190-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00190-3)
 85. Leconte Y., Maskrot H., Combemale L., Herlin-Boime N., Reynaud C. Application of the laser pyrolysis to the synthesis of SiC, TiC and ZrC pre-ceramics nanopowders // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007. Vol. 79. No. 1–2. P. 465–470. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.11.009>
 86. Lin H., Tao B., Xiong J., Li Q. Using a cobalt activator to synthesize titanium carbide nanopowders // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 41. P. 363–365. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.05.010>
 87. Chen X., Fan J., Lu Q. Synthesis and characterization of TiC nanopowders via sol-gel and subsequent carbothermal reduction process // *Journal of Solid State Chemistry*. 2018. Vol. 262. P. 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.03.006>
 88. Ostrovski O., Guangqing Z. Reduction and carburization of metal oxides by methane-containing gas // *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 2006. Vol. 52. No. 1. P. 300–310. <https://doi.org/10.1002/aic.10628>
 89. Панфилов С.А., Резвых В.Ф., Цветков Ю.В., Кальков А.А., Хайдаров В.В. Влияние геометрических и расходных параметров на процесс плазмохимического синтеза TiC при переработке тетрахлорида титана // *Физика и химия обработки материалов*. 1979. № 5. С. 21–27.
 90. Резвых В.Ф., Панфилов С.А., Хайдаров В.В., Цветков Ю.В. Влияние условий ввода сырья на процесс синтеза карбида титана // *Физика и химия обработки материалов*. 1983. № 2. С. 58–61.
 91. Ибрагимов А.Т., Каламазов Р.И., Цветков Ю.В. Физико-химические свойства высокодисперсного карбида титана // *Физика и химия обработки материалов*. 1985. № 5. С. 84–89.
 92. Сабуров В.П., Черепанов А.Н., Жуков М.Ф., Галевский Г.В., Крушенко Г.Г., Борисов В.Т. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 344 с.
 93. Amaral P.M., Fernandes J.C., Rosa L.G., Martínez D., Rodríguez J., Shohoji N. Carbide formation of Va-group metals (V, Nb and Ta) thermal plasma processing of titania rich slag. *Ceramics International*. 2016. vol. 42, no. 16, pp. 18004–18011. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.169>
 78. Chen B., Yang L., Heng H., Chen J., Zhang L., Xu L., Qian Y., Yang J. Additive-assisted synthesis of boride, carbide and nitride micro/nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*. 2012, vol. 194, pp. 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.032>
 79. 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 highly dispersed titanium carbide powder using nanofiber carbon. *Perspektivnyye materialy*. 2014, no. 2, pp. 1–6. (In Russ.)
 80. Krutskii Yu.L., Lozhkina E.A., Maksimovskii E.A., Balaganskii I.A., Popov M.V., Netskina O.V., Tyurin A.G., Kvashina T.S. The use of nanofibrous carbon to obtain highly dispersed titanium carbide. *Scientific Bulletin of NSTU*. 2017, vol. 69, no. 4, pp. 179–191. (In Russ.)
 81. 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, no. 8, pp. 1239–1246. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00320-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0)
 82. Blott S.J., Pye K. Gradstat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001, vol. 26, no. 11, pp. 1237–1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>
 83. Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. *Thermodynamics of Oxides Evaporation*. Moscow: LKI, 2008, 480 p. (In Russ.)
 84. Preiss H., Berger L.-M., Schultze D. Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999, vol. 19, no. 2, pp. 195–206. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00190-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00190-3)
 85. Leconte Y., Maskrot H., Combemale L., Herlin-Boime N., Reynaud C. Application of the laser pyrolysis to the synthesis of SiC, TiC and ZrC pre-ceramics nanopowders. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007, vol. 79, no. 1–2, pp. 465–470. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.11.009>
 86. Lin H., Tao B., Xiong J., Li Q. Using a cobalt activator to synthesize titanium carbide nanopowders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013, vol. 41, pp. 363–365. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.05.010>
 87. Chen X., Fan J., Lu Q. Synthesis and characterization of TiC nanopowders via sol-gel and subsequent carbothermal reduction process. *Journal of Solid State Chemistry*. 2018, vol. 262, pp. 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.03.006>
 88. Ostrovski O., Guangqing Z. Reduction and carburization of metal oxides by methane-containing gas. *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 2006, vol. 52, no. 1, pp. 300–310. <https://doi.org/10.1002/aic.10628>
 89. Panfilov S.A., Rezvykh V.F., Tsvetkov Yu.V., Kal'kov A.A., Khaidarov V.V. Influence of geometric and consumption parameters on TiC plasma-chemical synthesis during titanium tetrachloride processing. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1979, no. 5, pp. 21–27. (In Russ.)
 90. Rezvykh V.F., Panfilov S.A., Khaidarov V.V., Tsvetkov Yu.V. Influence of raw material input conditions on titanium carbide synthesis process. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1983, no. 2, pp. 58–61. (In Russ.)
 91. Ibragimov A.T., Kalamazov R.I., Tsvetkov Yu.V. Physicochemical properties of highly dispersed titanium carbide. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1985, no. 5, pp. 84–89. (In Russ.)
 92. Saburov V.P., Cherepanov A.N., Zhukov M.F., Galevskii G.V., Krushenko G.G., Borisov V.T. *Plasma-Chemical Synthesis of Ultrafine Powders and Their Application for Modification of Metals and Alloys*. Novosibirsk: Nauka, Sibirskaya izdatel'skaya firma RAS, 1995, 344 p. (In Russ.)
 93. Amaral P.M., Fernandes J.C., Rosa L.G., Martínez D., Rodríguez J., Shohoji N. Carbide formation of Va-group metals (V, Nb

- in a solar furnace // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2000. Vol. 18. No. 1. P. 47–53.
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00014-7)
94. Zhang B., Li Z.Q. Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying // *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. Vol. 392. No. 1–2. P. 183–186. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.018>
 95. Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Davoodi D., Beykzadeh A.A., Chami A. Fast synthesis of VC and V₂C nanopowders by the mechanochemical combustion method // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 51. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2015.02.008>
 96. Hossein-Zadeh M., Razavi M., Safa M., Abdollahi A., Mirzaee O. Synthesis and structural evolution of vanadium carbide in nanoscale during mechanical alloying // *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*. 2016. Vol. 28. No. 2. P. 207–212.
<https://doi.org/10.1016/j.jksues.2014.03.010>
 97. Ma J., Wu M., Du Y., Chen S., Ye J., Jin L. Low temperature synthesis of vanadium carbide (VC) // *Materials Letters*. 2009. Vol. 63. No. 11. P. 905–907. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.01.033>
 98. 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 and Hard Materials*. 2011. Vol. 29. No. 4. P. 528–531. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2011.03.004>
 99. Mahajan M., Singh K., Pandey O.P. Single step synthesis of nano vanadium carbide – V₈C₇ phase // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 36. P. 106–110.
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2012.07.009>
 100. Li C., Yang X.G., Yang B.J., Qian Y.T. A chemical co-reduction route to synthesize nanocrystalline vanadium carbides // *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89. No. 1. P. 320–322.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00655.x>
 101. Hossein-Zadeh M., Mirzaee O. Synthesis and characterization of V₈C₇ nanocrystalline powder by heating milled mixture of V₂O₅, C and Ca via mechanochemical activation // *Advanced Powder Technology*. 2014. Vol. 25. No. 3. P. 978–982.
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.01.017>
 102. Шумилова Р.Г., Косолапова Т.Я. Полупромышленное получение карбида ванадия // *Порошковая металлургия*. 1968. № 11. С. 83–88.
 103. Zhao Z., Liu Y., Cao H., Gao S., Tu M. Phase evolution during synthesis of vanadium carbide (V₈C₇) nanopowders by thermal processing of the precursor // *Vacuum*. 2008. Vol. 82. No. 8. P. 852–855.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.12.006>
 104. 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 and Hard Materials*. 2012. Vol. 30. No. 1. P. 48–50.
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2011.07.002>
 105. Крутский Ю.Л., Тюрин А.Г., Попов М.В., Максимовский Е.А., Нецкина О.В. Синтез высокодисперсного карбида ванадия (VC_{0,88}) с использованием нановолокнистого углерода // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 4. С. 260–267.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-4-260-267>
 106. Preiss H., Schultze D., Szulzewsky K. Carbothermal synthesis of vanadium and chromium carbides from solution-derived precursors // *Journal of the European Ceramic Society*. 1999. Vol. 19. No. 2. P. 187–194. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00191-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00191-5)
 107. 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. No. 8. P. 1671–1677. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.013>
 108. 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. No. 12. P. 3621–3626.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.01.016>
 109. 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 // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2000. Vol. 18, no. 1, pp. 47–53.
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00014-7)
 94. Zhang B., Li Z.Q. Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005, vol. 392, no. 1–2, pp. 183–186. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.018>
 95. Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Davoodi D., Beykzadeh A.A., Chami A. Fast synthesis of VC and V₂C nanopowders by the mechanochemical combustion method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015, vol. 51, pp. 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2015.02.008>
 96. Hossein-Zadeh M., Razavi M., Safa M., Abdollahi A., Mirzaee O. Synthesis and structural evolution of vanadium carbide in nanoscale during mechanical alloying. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*. 2016, vol. 28, no. 2, pp. 207–212.
<https://doi.org/10.1016/j.jksues.2014.03.010>
 97. Ma J., Wu M., Du Y., Chen S., Ye J., Jin L. Low temperature synthesis of vanadium carbide (VC). *Materials Letters*. 2009, vol. 63, no. 11, pp. 905–907. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.01.033>
 98. 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 and Hard Materials*. 2011, vol. 29, no. 4, pp. 528–531. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2011.03.004>
 99. Mahajan M., Singh K., Pandey O.P. Single step synthesis of nano vanadium carbide – V₈C₇ phase. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013, vol. 36, pp. 106–110.
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2012.07.009>
 100. Li C., Yang X.G., Yang B.J., Qian Y.T. A chemical co-reduction route to synthesize nanocrystalline vanadium carbides. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006, vol. 89, no. 1, pp. 320–322.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00655.x>
 101. Hossein-Zadeh M., Mirzaee O. Synthesis and characterization of V₈C₇ nanocrystalline powder by heating milled mixture of V₂O₅, C and Ca via mechanochemical activation. *Advanced Powder Technology*. 2014, vol. 25, no. 3, pp. 978–982.
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.01.017>
 102. Shumilova R.G., Kosolapova T.Ya. Semi-industrial production of vanadium carbide. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1968, no. 11, pp. 83–88. (In Russ.)
 103. Zhao Z., Liu Y., Cao H., Gao S., Tu M. Phase evolution during synthesis of vanadium carbide (V₈C₇) nanopowders by thermal processing of the precursor. *Vacuum*. 2008, vol. 82, no. 8, pp. 852–855.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.12.006>
 104. 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 and Hard Materials*. 2012, vol. 30, no. 1, pp. 48–50.
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2011.07.002>
 105. Krutskii Yu.L., Tyurin A.G., Popov M.V., Maksimovskii E.A., Netskina O.V. Synthesis of finely dispersed vanadium carbide (VC_{0,88}) using nanofibrous carbon. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 4, pp. 260–267.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-4-260-267>
 106. Preiss H., Schultze D., Szulzewsky K. Carbothermal synthesis of vanadium and chromium carbides from solution-derived precursors. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999, vol. 19, no. 2, pp. 187–194. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00191-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00191-5)
 107. 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, no. 8, pp. 1671–1677. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.013>
 108. 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, no. 12, pp. 3621–3626.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.01.016>
 109. 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. No. 1–2. P. 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.076>
110. 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 and Hard Materials. 2012. Vol. 31. P. 138–140. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.10.003>
111. Liu F., Yao Y., Zhang H., Kang Y., Yin 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. P. 3693–3697. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5123-y>
112. Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Благовещенская Н.В., Мельник Ю.И., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Асташов А.Г. Получение нанопорошков и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. № 3. С. 7–14. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-3-7-14>
- amide. Journal of Alloys and Compounds. 2008, vol. 460, no. 1–2, pp. 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.076>
110. 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 and Hard Materials. 2012, vol. 31, pp. 138–140. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.10.003>
111. Liu F., Yao Y., Zhang H., Kang Y., Yin 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. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5123-y>
112. Isaeva N.V., Blagoveshchenskii Yu.V., Blagoveshchenskaya N.V., Mel'nik Yu.I., Samokhin A.V., Alekseev N.V., Astashov A.G. Production of carbide and hard-alloy mixture nanopowders with low-temperature plasma. Powder Metallurgy and Functional Coatings. 2013, no. 3, pp. 7–14. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-3-7-14>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Юрий Леонидович Крутский, к.т.н, доцент кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0003-2524-4143
E-mail: krutskii@yandex.ru

Yurii L. Krutskii, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Chemistry and Chemical Technology", Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0003-2524-4143
E-mail: krutskii@yandex.ru

Татьяна Сергеевна Гудыма, аспирант кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0002-4724-3371
E-mail: gudymatan@mail.ru

Tat'yana S. Gudyma, Postgraduate of the Chair "Chemistry and Chemical Technology", Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0002-4724-3371
E-mail: gudymatan@mail.ru

Иванна Денисовна Кучумова, аспирант кафедры материаловедения в машиностроении, Новосибирский государственный технический университет; младший научный сотрудник лаборатории моделирования гетерофазных материалов, Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН
ORCID: 0000-0003-0459-9180
E-mail: ivannakz@mail.ru

Ivanna D. Kuchumova, Postgraduate of the Chair "Materials Science in Mechanical Engineering", Novosibirsk State Technical University; Junior Researcher of the Laboratory of Heterophase Materials Modeling, Lavrentyev Institute of Hydrodynamics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0003-0459-9180
E-mail: ivannakz@mail.ru

Роман Рафаэлович Хабиров, магистрант кафедры материаловедения в машиностроении, Новосибирский государственный технический университет
E-mail: surlyrockfox@rambler.ru

Roman R. Khabirov, MA Student of the Chair "Materials Science in Mechanical Engineering", Novosibirsk State Technical University
E-mail: surlyrockfox@rambler.ru

Кристина Александровна Антропова, студент кафедры материаловедения в машиностроении, Новосибирский государственный технический университет
E-mail: akrist2017@gmail.com

Kristina A. Antropova, Student of the Chair "Materials Science in Mechanical Engineering", Novosibirsk State Technical University
E-mail: akrist2017@gmail.com

ВКЛАД АВТОРОВ

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Ю. Л. Крутский – работа с текстом статьи.
Т. С. Гудыма – анализ и обобщение данных по свойствам, областям применения и методам получения карбида титана.
И. Д. Кучумова – анализ и обобщение данных по свойствам, областям применения и методам получения карбида ванадия.

Yu. L. Krutskii – writing and revising the text.
T. S. Gudyma – analysis and generalization of the data on properties, areas of application and methods for producing titanium carbide.
I. D. Kuchumova – analysis and generalization of the data on properties, areas of application and methods for obtaining vanadium carbide.

Р. Р. Хабиров – поиск литературы по свойствам, областям применения и методам получения карбида титана, перевод англоязычных статей.

R. R. Khabirov – search of the literature data on properties, areas of application and methods for producing titanium carbide, translation of articles in English.

К. А. Антропова – поиск литературы по свойствам, областям применения и методам получения карбида ванадия, перевод англоязычных статей.

K. A. Antropova – literature search by properties, areas of application and methods for obtaining vanadium carbide, translation of articles in English.

Поступила в редакцию 16.03.2021
 После доработки 20.07.2021
 Принята к публикации 22.12.2021

Received 16.03.2021
 Revised 20.07.2021
 Accepted 22.12.2021